

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова,
П. П. Казаков**

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности «Химическая технология органических
веществ, материалов и изделий»*

Минск 2014

УДК 667.6.014(075.8)

ББК 35.74я73

П80

Рецензенты:

кафедра высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета
(доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой *Л. П. Круль*);
доктор химических наук, заведующий лабораторией
химии лакокрасочных и вяжущих материалов
государственного научного учреждения
«Институт общей и органической химии НАН Беларуси»
В. Д. Кошевар

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Прокопчук, Н. Р.

П80 Химия и физика пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, П. П. Казаков. – Минск : БГТУ, 2014. – 365 с.
ISBN 978-985-530-310-8.

Подготовлено в соответствии с типовой программой дисциплины. Включает основные методы синтеза пленкообразователей и определения их молекулярной массы; описывает влияние конфигурации макромолекул на их гибкость и конформацию; рассматривает фазовые, физические и агрегатные состояния пленкообразующих; раскрывает физико-химическую суть пленкообразователя на защищаемой поверхности.

Особое внимание уделяется адгезии защитной пленки к поверхностям и внутренним напряжениям, возникающим в покрытиях.

Для студентов учреждений высшего образования, преподавателей учреждений высшего и среднего специального образования, инженерно-технических и научных работников.

УДК 667.6.014(075.8)

ББК 35.74я73

ISBN 978-985-530-310-8

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014

© Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л.,
Казаков П. П., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лакокрасочные покрытия являются основным средством защиты и отделки поверхностей объектов различного назначения: машин и механизмов, зданий и сооружений, изделий мебельной, полиграфической, радио- и электрической промышленности и др. Они увеличивают срок эксплуатации указанных объектов, обеспечивают значительную экономию материальных ресурсов.

Усиление борьбы с коррозией и другими видами разрушения поверхностей под воздействием атмосферных и эксплуатационных факторов предусматривает не только увеличение доли потребления лакокрасочных материалов, но и, прежде всего, резкое улучшение качества и защитной способности покрытий. Формирование защитного покрытия невозможно без пленкообразующего, создающего на поверхности полимерную пленку. Необходимой предпосылкой для понимания и управления технологическими процессами получения покрытий из лакокрасочных материалов является знание химического строения и гибкости макромолекул, возможных conformаций полимерных цепей в различных растворителях, а также межмолекулярных взаимодействий в защитной пленке для пленкообразователей основных классов.

Кроме того, свойства покрытий определяются механизмом и кинетикой соответствующих процессов пленкообразования, взаимодействующих функциональных групп пленкообразователя с активными центрами защищаемой поверхности, а также условиями эксплуатации полимерных покрытий. В связи с этим дисциплина «Химия и физика пленкообразующих веществ» является основополагающей в цикле специальных дисциплин для учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

Дисциплина преподается в логической последовательности курсов учебного плана после таких дисциплин, как «Теоретические

основы химии», «Органическая химия», «Физическая химия», «Физика», «Математика». Учебное пособие написано с учетом многолетнего опыта чтения курса «Химия и физика пленкообразующих веществ» в Белорусском государственном технологическом университете.

Книга рассчитана в первую очередь на студентов учреждений высшего образования. Надеемся, что она будет полезной аспирантам, инженерно-техническим и научным работникам, деятельность которых связана с получением и применением лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

1.1. Основные понятия, термины, определения

Высокомолекулярные соединения (природные и синтетические полимеры) составляют основу материальной жизни. Из них состоят мышцы, волосы, кожа, пища человека (мясо, яйца, овощи, фрукты, злаки). Из полимеров производят пластмассы, волокна, резинотехнические изделия, мембраны, клеи. Все эти вещества объединяет сходство в структуре полимерных молекул (длинные цепи – последовательность составных звеньев).

В настоящее время полимеры занимают четвертое место по объему производства и применения:

- энергоносители (нефть, газ, уголь и др.) – 38%;
- строительные материалы (цемент, кирпич и др.) – 21%;
- металлы – 16%;
- полимеры (13%), включая бумагу (12%) – 25%.

Объем мирового производства полимеров составляет 250 млн. т в год, в т. ч.:

- полиолефины (полиэтилены, полипропилены) – 43%;
- поливинилхлорид – 14%;
- полиэфиры – 14%;
- полистирол – 7%;
- полиуретаны – 4%;
- прочие полимеры – 18%.

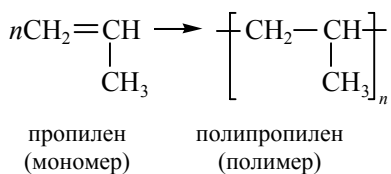
В соответствии с предложениями Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) термины «полимер», «олигомер», «составное звено» формулируются следующим образом.

Полимер – вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который является практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Олигомер – вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Молекулы имеют цепное строение и относительную молекулярную массу от 500 до 5000. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы. Синонимы термина «олигомер» – смола, плейномер.

Составное звено – атомы или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера.

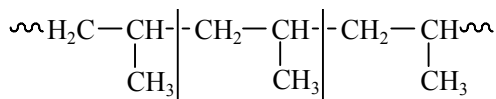
Мономер – низкомолекулярное соединение, из молекул которого посредством реакций полимеризации или поликонденсации образуются макромолекулы. Например, из пропилена образуется полипропилен:



Макромолекула – молекула с высокой относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья, на самом деле или условно произошедшие от молекул с низкой относительной молекулярной массой (синонимы термина «макромолекула» – цепь, полимерная молекула). Цепное строение макромолекулы изображают общей формулой:



где А – повторяющийся элемент цепи; n – степень полимеризации.



повторяющееся звено

Степень полимеризации – число повторяющихся звеньев в макромолекуле. Значения n колеблются от 100 единиц до 10 млрд. (цепи ДНК).

Высокомолекулярное соединение (ВМС) – вещество, молекулы которого имеют цепное строение и относительную молекулярную массу более 5000. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя достаточно высокую молекулярную массу, более 1000, могут иметь вещества неполимерной природы (сложные производные сахаров, например). Полимерная цепь должна состоять из большого числа одинаковых повторяющихся звеньев.

Эти общие термины охватывают все многообразие существующих природных и синтетических полимеров, различающихся по структурному составу и молекулярной массе (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Средняя молекулярная масса некоторых природных
и синтетических полимеров**

Полимер	Средняя молекулярная масса
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)	$3 \cdot 10^6 - 70 \cdot 10^{12}$
Крахмал	$2 \cdot 10^8$
Натуральный каучук (полиизопрен)	$70 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^6$
Синтетический полиизопрен	$3 \cdot 10^5$
Полиэтилен (ПЭВД или ПЭНП)	$1 \cdot 10^5$
Сверхвысокомолекулярный полиэтилен	$3 \cdot 10^6$

До последней четверти XIX в. человек потреблял только натуральные высокомолекулярные продукты. История развития химической обработки (модификации) природных полимеров начинается с синтеза нитрата целлюлозы в 70-е годы XIX в., а в конце века – важного продукта химической модификации целлюлозы – ацетата целлюлозы. Первые синтетические полимеры типа фенолоформальдегидных смол были получены в начале XX в., а с 30-х годов начал осуществляться в промышленности синтез полимеров методом поликонденсации и полимеризации диеновых и виниловых мономеров, пик развития которого приходится на 40-е годы. В 50-х годах получены стереорегулярные полимеры и разработаны промышленные методы производства пластиков на основе этилена и пропилена, а на основе изопрена и бутадиена – эластомеров с регулярной и контролируемой структурой и свойствами.

В 60–70-е годы нашли широкое применение так называемые композиционные материалы на основе пластмасс и синтетических смол и продолжалось совершенствование технологии композиционных материалов старшего поколения – резин.

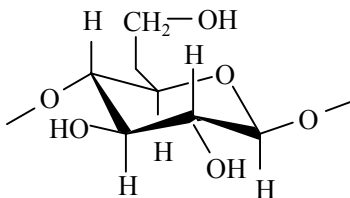
1.2. Классификация полимеров

Полимеры классифицируются:

1) *По происхождению:*

– природные (существующие в природе): целлюлоза, крахмал, хитин, белки, нуклеиновые кислоты и др. Многие природные полимеры очень сложно получить синтетически. Они получаются в живых организмах в результате протекания сложных биохимических реакций.

Важнейшим природным полимером является целлюлоза (строительный материал клеток всех растений):



Она построена из соединенных между собой глюкозидными связями остатков глюкозы, образуется при фотосинтезе в растениях;

– синтетические полимеры (не существующие в природе, синтезированные из мономеров): полиэтилен, полипропилен и др.;

– искусственные (химические модификации природных полимеров): нитроцеллюлоза, метилцеллюлоза, ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы и др.

2) *По областям применения:*

– пластические массы и органические стекла;

– синтетические каучуки;

– синтетические и искусственные волокна;

– пленки и декоративно-защитные лакокрасочные покрытия;

– биополимеры.

3) По топологии (геометрии скелета макромолекул):

– линейные полимеры



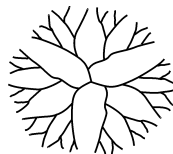
– разветвленные полимеры (с молекулярными ответвлениями)



– звездообразные полимеры



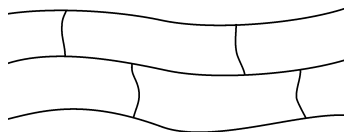
– дендримеры



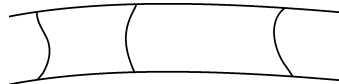
– гребнеобразные полимеры



– сшитые (сетчатые) полимеры



– «лестничные» полимеры



4) По наличию в макромолекуле полимерной цепи одного или нескольких типов мономерных звеньев:

– гомополимеры, состоящие из мономерных звеньев одного типа;

– сополимеры, состоящие из нескольких различных видов мономерных звеньев (бинарные полимеры, терполимеры, мультикомпонентные сополимеры). Типы сополимеров представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Виды сополимеров

Тип сополимера	Строение макромолекулы	
Статистический	$-A-A-B-B-A-B-A-B-B-B-$	Случайное расположение звеньев в цепи
Альтернатный (чередующийся)	$-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-$	Регулярное чередование звеньев в цепи
Блочный (блок-сополимер)	$-(A)_n-(B)_m-(A)_k-$	Регулярное чередование последовательностей (блоков) звеньев
Привитый (графт-сополимер)	$ \begin{array}{c} -A-A-A-A-A- \\ \quad \quad \\ (B)_n \quad (B)_n \quad (B)_n \end{array} $	Имеет основную цепь в виде гомополимера или сополимера, к которой присоединены боковые цепи из другого мономера

5) По типу атомов, входящих в цепь (химическая классификация):

а) органические полимеры (в состав входят органогенные элементы – C, N, O, P, S). Органические полимеры делятся:

– на карбоцепные (гомоцепные) – в основной цепи содержатся только атомы углерода ($-C-C-C-C-C-$);

– гетероцепные – в состав основной цепи кроме атомов углерода входят другие атомы (N, O, P, S). К этому классу полимеров относятся биополимеры;

б) элементоорганические полимеры – в составе основной цепи наряду с атомами углерода присутствуют атомы Si, Al, Ti, Ge, B;

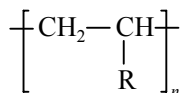
в) неорганические полимеры – в основной цепи не содержатся атомы углерода.

1.3. Номенклатура полимеров

Основная задача номенклатуры любого класса химических веществ заключается в установлении такого систематического названия соединения, которое полностью отражало бы его структуру.

В отличие от низкомолекулярных органических и неорганических соединений для ВМС такая задача в большинстве случаев невыполнима.

Обратимся к полимеру общей формулы



при $R = \text{CH}_3$ эта формула будет соответствовать полипропилену. Название этого полимера (полипропилен) не отражает его состава, так как оно относится к веществу, степень полимеризации которого может изменяться в широких пределах и является для данного образца средней величиной. Это название не отражает также и структуры, ибо в цепи полимера мономерные звенья могут быть соединены различным образом («голова к хвосту», «голова к голове» и т. п.), могут иметь различную стереоизомерию, а макромолекулы его могут быть линейными или разветвленными, включать некоторое число других звеньев, а также содержать различные концевые группы, которые вообще в названии не фигурируют.

В настоящее время существует 3 вида номенклатуры полимеров:

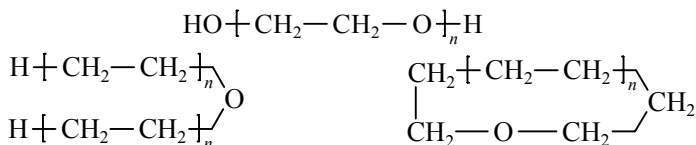
- 1) номенклатура, основанная на названии мономеров (рациональная номенклатура);
- 2) номенклатура, основанная на химической структуре полимерной цепи (систематическая номенклатура IUPAC);
- 3) случайная номенклатура.

1.3.1. Номенклатура, основанная на названии мономеров (рациональная номенклатура)

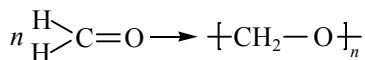
Формирование названия:

- 1) приставка «поли» + название мономера (например, полистирол, полипропилен и т. д.);
- 2) название полимера записывается слитно (простое слово) или в скобках (сложное слово): поли(винилацетат), поли(метилметакрилат).

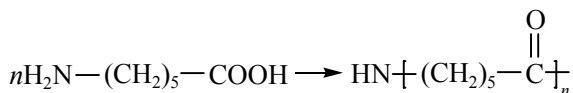
Однако эта номенклатура не очень удачна, поскольку один и тот же мономер может образовывать полимеры различного строения. Например, название «поли(этиленоксид)» может отражать следующие структуры:



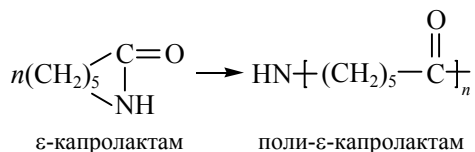
Формальные несовершенства этой системы названия полимеров выявились уже давно. Например, получаемый полимеризацией формальдегида полимер называли полиформальдегидом, хотя в составе повторяющегося мономерного звена нет альдегидных групп.



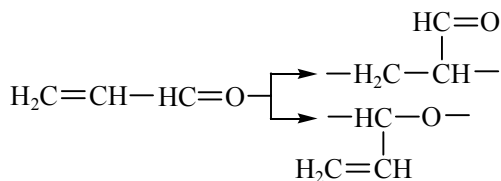
Аналогично при поликонденсации 6-аминокапроновой кислоты образуется полимер, который называли поли(6-аминокапроновой кислотой):



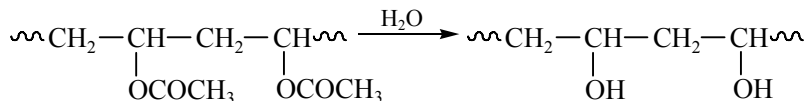
Тот же полимер, синтезируемый полимеризацией циклического лактама – ε-капролактама, называли поли-ε-капролактама:



Раскрытие различных двойных связей в молекуле акролеина позволяет синтезировать полиакролеин различного строения:



К недостаткам номенклатуры следует отнести и то, что в ряде случаев синтез полимера из мономера, вследствие его нестабильности, невозможен. Например, поливиниловый спирт, невозможно получить из винилового спирта, так как это соединение не устойчиво и при получении превращается в ацетальдегид (виниловый спирт существует как енольная форма ацетальдегида). Поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:



1.3.2. Номенклатура, основанная на химической структуре полимерной цепи (систематическая номенклатура IUPAC)

При помощи этой номенклатуры удобно называть органические полимеры, состоящие из одного вида составного повторяющегося звена и имеющие линейную цепь. Названия основных полимеров представлено в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Названия основных полимеров

Структура полимерной цепи	Название по IUPAC	Название по рациональной номенклатуре
$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Поли(метилен)	Полиэтилен (ПЭ)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Поли(пропилен) Поли(1-метилэтилен)	Полипропилен (ПП)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Поли(1,1-диметилэтилен)	Полиизобутилен (ПИБ)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Поли(1-фенилэтилен)	Полистирол (ПС)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Поли(1-хлорэтилен)	Поливинилхлорид (ПВХ)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	Поли(1-цианоэтилен)	Полиакрилонитрил (ПАН)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$	Поли(1-ацетоксиэтилен)	Поливинилацетат (ПВА)
$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$	Поли(1,1-дифторэтилен)	Поливинилиденфторид (ПВФ)

Формирование названия: приставка «поли» + составное повторяющееся звено (СПЗ), названное по номенклатуре IUPAC:

- 1) необходимо идентифицировать СПЗ, т. е. выделить из структуры фрагмент, повторением которого можно получить структуру макромолекулы;
- 2) учитывать расположение и ориентацию этого звена в цепи;
- 3) назвать СПЗ по номенклатуре IUPAC.

1.3.3. Случайная номенклатура (торговые марки полимеров)

Полимерным материалам часто присваиваются коммерческие названия, которые не отражают химического строения. Примеры названий:

- поли(этилентерефталат) → лавсан (терилен, дакрон, милар);
- поли(винилхлорид) → винипласт (ПВХ);
- поли(тетрафторэтилен) → тефлон (фторопласт-4);
- поли(метилметакрилат) → плексиглас (органическое стекло).

1.4. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

Макромолекулы характеризуются двумя основными параметрами: молекулярной массой M и молекулярно-массовым распределением (ММР), позволяющими определять длину, размеры макромолекул.

Молекулярная масса полимера определяется молекулярной массой мономера (повторяющегося звена) и степенью полимеризации:

$$nM \rightarrow M_n$$

мономер → полимер

В процессе синтеза полимера никогда не образуются макромолекулы одинаковых размеров. Неоднородность по размерам цепных молекул называется полидисперсностью.

Средняя молекулярная масса – важнейшая характеристика полимера, определяющая во многом его эксплуатационные свойства. Молекулярная масса полимера (M) – это его масса, деленная на количество макромолекул и выражающаяся в граммах на моль.

Относительная молекулярная масса M_r (безразмерная величина) – это отношение средней массы полимера согласно его формуле к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Далее термин «молекулярная масса M » будет использоваться как эквивалент термина «относительная молекулярная масса».

Значения средней степени полимеризации одного и того же полимера будут различными в зависимости от способа усреднения при экспериментальном определении молекулярной массы.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n представляет собой отношение массы полимера m к общему числу его макромолекул:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad (1.1)$$

где N_i – число молекул с молекулярной массой M_i .

Это соотношение можно представить в виде

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i (f_i / M_i)}, \quad (1.2)$$

где f_i – массовая доля молекул с молекулярной массой M_i ,

$$f_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}. \quad (1.3)$$

Как видно, усреднение в случае \overline{M}_n проводят в соответствии с числовой долей молекул той или иной молекулярной массы. \overline{M}_n определяют методами криоскопии, эбулиоскопии, осмометрии, по числу концевых химических групп.

Среднемассовую молекулярную массу вычисляют из соотношения

$$\overline{M}_w = \sum_i f_i M_i. \quad (1.4)$$

Как следует из уравнения (1.4), усреднение в случае \overline{M}_w проводят в соответствии с массовым вкладом фракций различной молекулярной массы, при этом больший вклад в \overline{M}_w вносят высокомолекулярные фракции в связи с их более высокой массовой долей.

Так как $f_i = m_i / m$, где m_i – масса молекул с молекулярной массой M_i , а m – суммарная масса всех макромолекул, и $m_i = N_i M_i$, а $m = \sum m_i = \sum N_i M_i$, уравнение (1.4) можно переписать в виде

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{m} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}. \quad (1.5)$$

\overline{M}_w определяют методами ультрацентрифугирования и рассеивания света.

Для полидисперсного полимера всегда $\overline{M}_w > \overline{M}_n$, так как \overline{M}_w более чувствительны к содержанию высокомолекулярных фракций, а \overline{M}_n – низкомолекулярных.

Отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ принято за коэффициент полидисперсности – характеристику молекулярно-массового распределения (рис. 1.1).

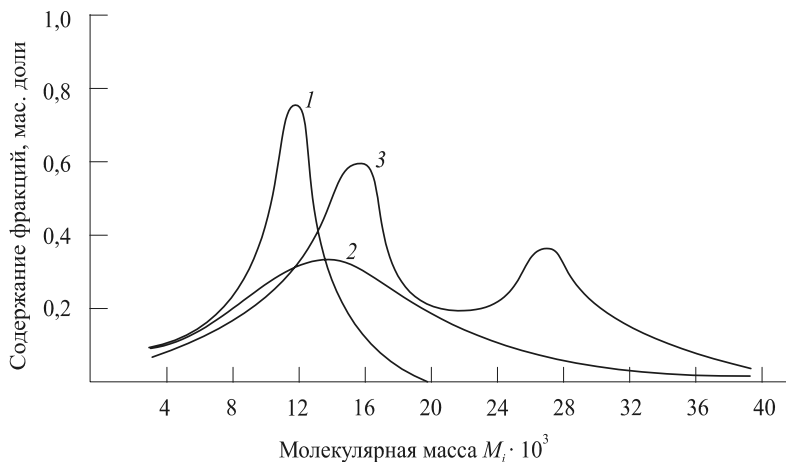


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения: 1 – узкое ММР (преобладают фракции с молекулярными массами $(10-12) \cdot 10^3$); 2 – широкое ММР (присутствуют фракции с молекулярными массами $(4-28) \cdot 10^3$ в ощутимых количествах); 3 – бимодальное ММР (преобладают фракции с молекулярными массами $(14-16) \cdot 10^3$ и $(26-28) \cdot 10^3$)

Кривая 1 на рис. 1.1 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше. Кривая 2 соответствует широкому молекулярно-массовому распределению, когда содержание фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а содержание преобладающей фракции (молекулярная масса около 15 000) лишь незначительно больше, чем содержание других фракций (например, молекулярной массы 10 000 или 20 000). Кривая 3 показывает преобладание двух фракций (16 000 и 27 000).

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные характеристики, повышенную твердость и температуростойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные параметры и в целом характеризуются худшими механическими свойствами.

Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

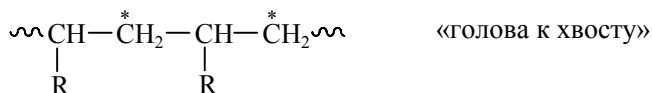
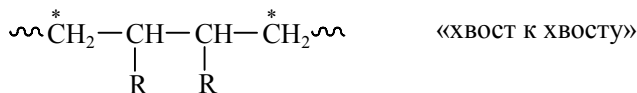
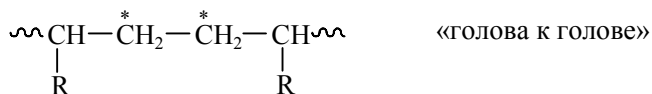
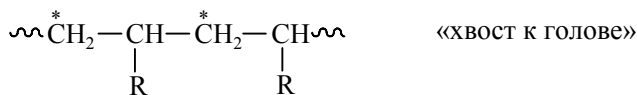
1.5. Конфигурация, конформация, гибкость макромолекул

1.5.1. Конфигурация макромолекул

Конфигурация – порядок расположения химических связей, соединяющих атомы или атомные группы в макромолекуле. Конфигурация формируется в процессе синтеза и не может быть нарушена иным образом, как разрушение химических связей.

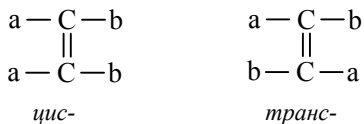
Виды конфигурационной изомерии:

1) *локальная изомерия* (изомерия положения) возникает из-за возможности присоединения мономеров к растущей цепи полимера в процессе синтеза по различным вариантам: «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту» и «хвост к голове»:

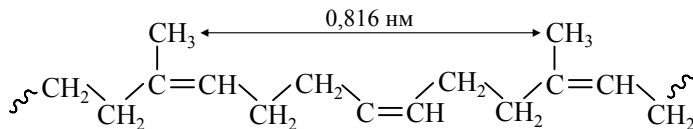


Наиболее распространенными являются конфигурации «голова к хвосту» и «хвост к голове», вследствие селективности в реакции присоединения мономера из-за возможных стерических затруднений при близком расположении боковых групп R;

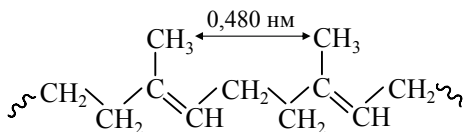
2) *цис-транс изомерия* характерна для полимеров, имеющих в цепи двойные связи со следующим расположением заместителей относительно них:



В полимерах *цис-* или *транс-* расположение групп атомов а и b характерно для каждого повторяющегося звена, содержащего двойную связь. Это накладывает отпечаток на всю структуру макромолекулы. Примером могут служить макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи, абсолютно идентичные по химическому составу:



натуральный каучук (*цис-*)

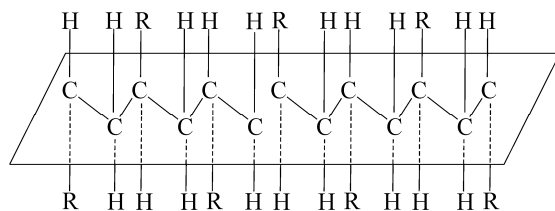


гуттаперча (*транс-*)

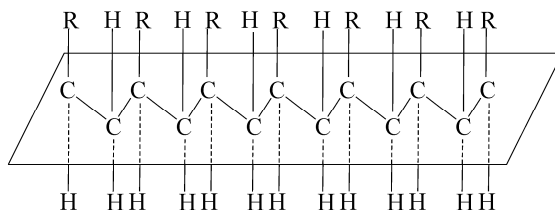
3) *стереоизомерия* характерна для полимеров, имеющих асимметричные атомы углерода. Возможны три варианта расположения заместителей R в молекулах мономеров относительно проекции на плоскость оси вытянутой цепи. Их строение схематично показано на рис. 1.2, где зигзагообразная основная цепь для наглядности помещена в одной плоскости.

Можно убедиться, что вращение вокруг простых связей в основной цепи с учетом валентного угла между связями –C–C– не приводит к разупорядочению относительного расположения заместителей. Специальные методы синтеза приводят к получению *изотактических*

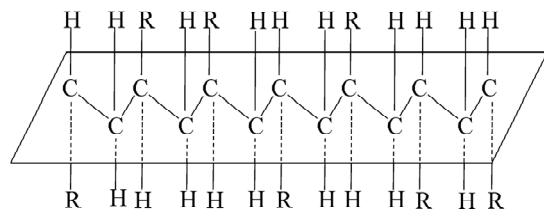
(когда заместители расположены по одну сторону плоскости), *синдиотактических* (заместители находятся по разные стороны плоскости) или *атактических* (когда заместители ориентированы нерегулярно) макромолекул.



a



б



в

Рис. 1.2. Схема строения стереоизомеров макромолекул полимеров, полученных из α -замещенных этиленовых мономеров:

a – синдиотактического; *б* – изотактического;

в – атактического

Взаимное отталкивание заместителей, изображенных на рис. 1.2, приводит к тому, что они смещаются относительно друг друга в пространстве, и поэтому плоскость симметрии оказывается на самом деле изогнутой в виде спирали. Структура спиралей характерна не только для макромолекул с углерод-углеродными связями в основной цепи,

но и для других видов макромолекул, в том числе и для биологически активных (например, двойная спираль ДНК). Различные стереоизомеры имеют и разные механические свойства, особенно сильно отличающиеся от свойств атактических полимеров того же химического состава.

1.5.2. Конформация макромолекул

Конформация – это форма, которую приобретают макромолекулы данной конфигурации под действием теплового движения или физических полей.

Виды конформации:

– конформация «зигзаг» (рис. 1.3, *a*) представляет собой вытянутую цепь («стержень»).

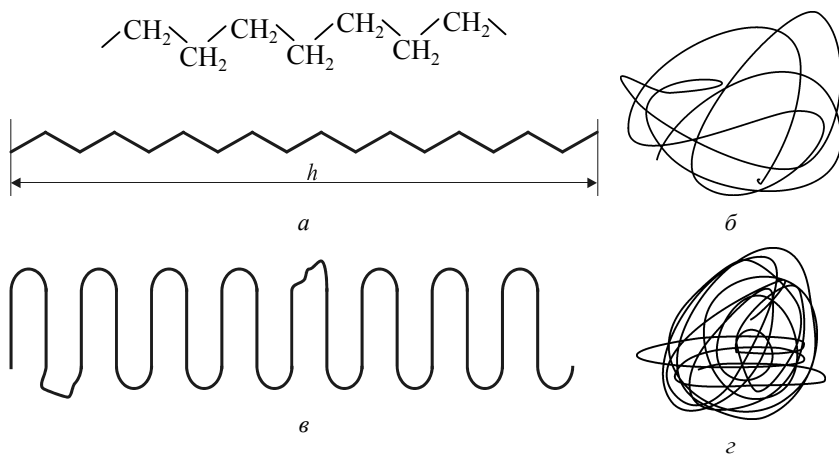


Рис. 1.3. Виды конформаций:
a – «зигзаг»; *б* – «клубок»;
в – складчатая; *г* – «глобула»

Возможно вращение вокруг связей С–С по образующим конуса с углом при вершине $109^{\circ}28'$. При этом вытянутая цепь скручивается и переходит в конформацию клубка.

– конформация «клубок» представляет собой хаотично свернутую цепь (рис. 1.3, *б*).

Клубок постоянно меняет свою форму за счет теплового движения. Эта конформация может реализовываться и в растворе,

и в твердом теле. Содержание полимера в клубке мало (около 5%), т. е. он является рыхлым (в промежутках находится растворитель или фрагменты других макромолекул). Клубки имеют размер около 300–500 Å (рис. 1.4);

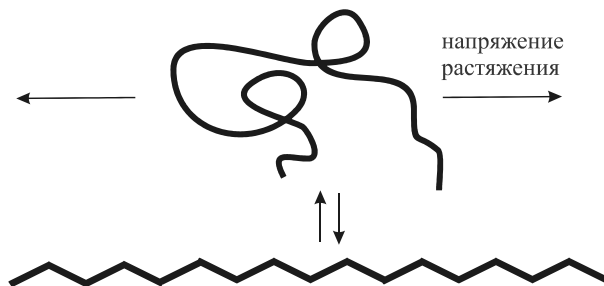


Рис. 1.4. Конформационный переход клубок – стержень

– складчатая конформация – это конформация гибких макромолекул. Возникает в результате поворота фрагментов цепи на 180° и складывания цепи «на себя» (рис. 1.3, в).

Условие реализации складчатой конформации – самопроизвольная кристаллизация гибкоцепных высокомолекулярных соединений. Совокупность складчатых цепей образует пластинчатые (ламеллярные) кристаллы высокомолекулярных соединений, например полиэтилена, изотактического полипропилена, полиэтиленоксида;

– конформация «глобула» представляет собой плотно заполненную атомами частицу, образующими в ней макромолекулу. Содержание полимера значительно выше, чем в клубке (рис. 1.3, г).

Полимерные образования в «хорошем» растворителе (т. е. в том, в котором взаимодействие между частицами растворителя и полимера больше, чем между частицами растворителя) находятся в виде набухших клубков, в «плохом» – в виде глобул;

– конформация «спираль» представляет собой вытянутую спираль, реализуется для многих полимеров в кристаллическом состоянии. Все изотактические макромолекулы полимеров в твердом состоянии имеют спиральную конформацию.

1.5.3. Гибкость макромолекул

Гибкость макромолекул – уникальное свойство, присущее только полимерным молекулам.

Гибкость – это способность макромолекулы изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения и вследствие действия внешних сил. Гибкость макромолекул обусловлена двумя причинами:

– длина макромолекул выше их толщины в десятки и сотни тысяч раз (поперечное сечение не превышает 5Å , а длина достигает более 20 мкм);

– заторможенное вращение звеньев цепи вокруг одинарных «шарнирных» связей С–С.

Для теоретического (математического) описания гибкости цепи предложены три модели макромолекул:

- 1) свободносочлененной цепи;
- 2) с фиксированными валентными углами;
- 3) заторможенного вращения.

1.5.3.1. Модель свободносочлененной цепи. Модель свободносочлененной цепи наиболее ранняя, предложена Куном в 1934 г. Основные допущения модели свободносочлененной цепи (рис. 1.5):

- цепь состоит из множества мономерных звеньев числом n ;
- валентные углы в цепи не фиксированы;
 - мономерные звенья не взаимодействуют;
 - звенья соединены шарнирно, и вращение их друг относительно друга абсолютно свободно.

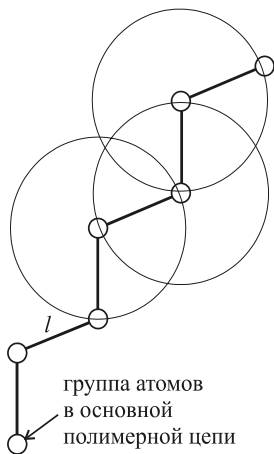


Рис. 1.5. Сферы, описываемые звеньями свободносочлененной цепи при вращении

Из приведенных допущений следует, что все направления для мономерных звеньев независимы от положения соседей, и, соответственно, цепь называется свободносочлененной или цепью случайных блужданий. Свободносочлененная цепь непрерывно изменяет конформацию, и поэтому ее описывают посредством статистических характеристик. Основная статистическая геометрическая характеристика гибкости – среднее расстояние между концами цепи (h).

Анализ модели свободносочлененной цепи позволил вывести зависимость геометрической характеристики гибкости (h) от конфигурационных параметров макромолекулы (контурной длины цепи L и длины мономерного звена l).

Среднеквадратичное расстояние между концами гибкой макромолекулы $[\overline{h^2}]^{1/2}$ рассчитывается по формуле

$$[\overline{h^2}]^{1/2} = l\sqrt{n} = \sqrt{LL}, \quad (1.6)$$

где l – длина мономерного звена; n – степень полимеризации; $L = nl$ – контурная длина цепи.

Эта модель не учитывает ограничения, накладываемые конфигурацией цепи на вращение звеньев. Такой учет осуществляется с помощью модели с фиксированными валентными углами.

1.5.3.2. Модель с фиксированными валентными углами.

Основные положения модели с фиксированными валентными углами:

- цепь состоит из множества мономерных звеньев числом n ;
- валентные углы в цепи фиксированы;
- вращение звеньев друг относительно друга ограничено фиксацией валентных углов;
- мономерные звенья не взаимодействуют.

Наглядной иллюстрацией модели с фиксированными валентными углами служит рис. 1.6.

Вращение мономерных звеньев вокруг связей основной цепи ограничено неизменностью валентных углов. В результате часть пространства, в которой может находиться мономерное звено, представляет собой конус. Иными словами, при вращении, например, третьего мономерного звена вокруг углерод-углеродной связи основной цепи оно может находиться только на поверхности конуса.

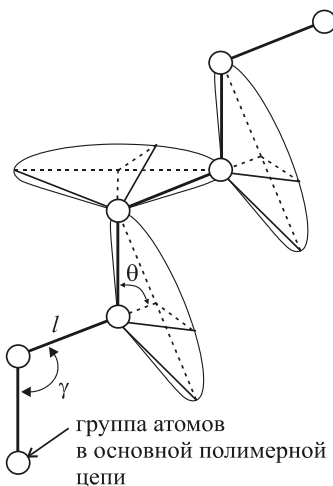


Рис. 1.6. Конусы, описываемые звеньями цепи с фиксированными валентными углами при вращении

Осью конуса вращения является ось второго мономерного звена. Образующая конуса l имеет длину мономерного звена. Угол при вращении конуса, называемый раствором конуса, равен 2θ , где θ – угол, дополнительный к валентному.

Для сравнения следует подчеркнуть, что в модели свободносочлененной цепи часть пространства, в которой может находиться мономерное звено, есть сфера с радиусом l .

Вклад такого ограничения, как постоянство валентных углов, описывается функцией

$$f_1(\theta) = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}. \quad (1.7)$$

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи с фиксированными валентными углами рассчитывается по формуле

$$[\overline{h^2}]^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}. \quad (1.8)$$

1.5.3.3. Модель заторможенного вращения. Основные положения модели заторможенного вращения:

- цепь состоит из множества мономерных звеньев числом n ;
- валентные углы в цепи фиксированы;
- вращение звеньев друг относительно друга ограничено фиксацией валентных углов и энергетическим взаимодействием звеньев.

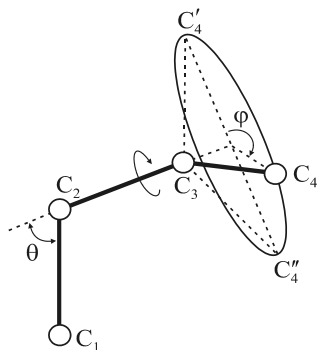


Рис. 1.7. Схема заторможенного вращения звеньев фрагмента полимерной цепи

В этой модели в соответствии с ее положениями вводится новое ограничение: из доступного для вращения звеньев пространственного объема исключается неустойчивая синперипланарная конформация. Схема на рис. 1.7 отображает энергетическое ограничение вращения полиэтиленовых звеньев.

Атомы углерода C_1 , C_2 и C_3 находятся в одной плоскости. При вращении (направление вращения отмечено стрелкой) третьего мономерного звена, заключенного между C_3 и C_4 , атом C_4 находится в основании конуса вращения.

При этом третье звено может занимать не любые положения на поверхности конуса вращения, а лишь те, которые соответствуют минимуму потенциальной энергии макромолекулы. Из рисунка видно, что в процессе вращения третьего звена атом C_4 метиленовой группы описывает окружность. В плоскости этой окружности на рисунке отмечен угол внутреннего вращения φ . Энергетически разрешены конформации с определенными значениями φ , а именно: антиперипланарная (третье звено в положении C_3-C_4') и синклинальные. Синперипланарная конформация, отличающаяся максимумом потенциальной энергии (звено в положении C_3-C_4''), исключается.

Вклад заторможенности внутреннего вращения описывается функцией

$$f_2(\varphi) = \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}, \quad (1.9)$$

где $\langle \cos \varphi \rangle$ – средний косинус угла внутреннего вращения.

Расчеты на основе модели заторможенного вращения дают следующее выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи, известное как формула Тейлора:

$$[\overline{h^2}]^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}}, \quad (1.10)$$

где $\langle \cos \theta \rangle$ – средний косинус угла заторможенного внутреннего вращения.

При свободном вращении $\langle \cos \theta \rangle = 0$.

Конкретизацией изложенного материала может служить таблица, в которой приведены значения $[\overline{h^2}]^{1/2}$ для цепи полиэтилена с молекулярной массой 280 000 и контурной длиной (L) 30 800 Å, рассчитанных на основе разных моделей цепи (табл. 1.4).

Таблица 1.4

**Значения среднеквадратичных расстояний между концами
полиэтиленовой цепи**

Теоретические и реальная модели макромолекул	$[\overline{h^2}]^{1/2}$, Å
Модель цепи:	
– свободносочлененная	218
– с фиксированными валентными углами	308
– заторможенного вращения	493
Реальная	529

Минимальное расстояние между концами дают расчеты по модели свободносочлененной цепи. С увеличением числа ограничений вращения структурных элементов, т. е. при переходе к моделям с фиксированными углами и заторможенного вращения, $[\overline{h^2}]^{1/2}$ закономерно возрастает. Таким образом, с приближением моделей к реальным макромолекулам гибкость цепи логично уменьшается. В таблице указано также значение $[\overline{h^2}]^{1/2}$, оцененное экспериментально в растворе полиэтилена. К экспериментально измеренной величине $[\overline{h^2}]^{1/2}$, равной 529 Å, самым близким является значение $[\overline{h^2}]^{1/2}$, рассчитанное по модели заторможенного вращения и составляющее 493 Å.

В случае сжатого и растянутого состояний (рис. 1.8) вероятность $W(h)$ пребывания в них уменьшается относительно равновесного. Энтропия молекулы при этом также уменьшается.

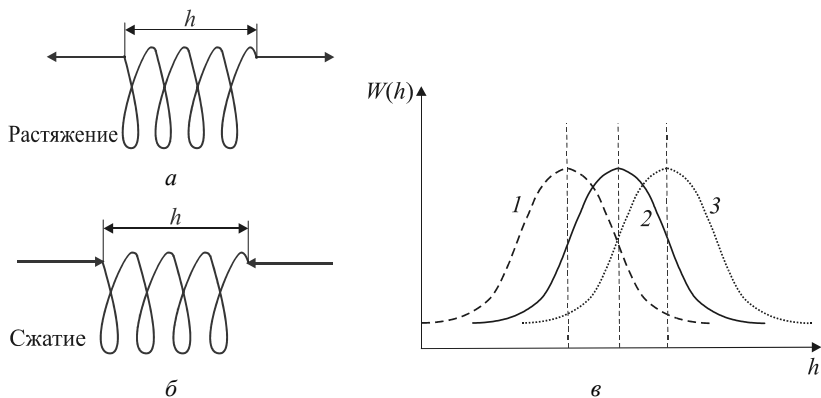


Рис. 1.8. Воздействие внешнего поля механических сил:
а – сжатое состояние; б – растянутое состояние; в – нормальное состояние

Энтропия S зависит от вероятности реализации состояний (и, следовательно, от величины расстояния между концами цепи макромолекулы):

$$S = -k \ln(W(r)), \quad (1.11)$$

где k – постоянная Больцмана.

Поэтому после снятия напряжения система будет стремиться к состоянию с максимальной энтропией. Этот переход будет осуществ-

ляться самопроизвольно за счет теплового движения. Таким образом, изменение размеров макромолекулы имеет энтропийную природу.

Вероятность перехода из одной конформации в другую определяется разностью энергий ΔU , а также величиной потенциального барьера $U_{\text{п}}$ (рис. 1.9):

$$\Delta U = U_1 - U_2. \quad (1.12)$$

В связи с этим различают термодинамическую и кинетическую гибкость цепи. *Термодинамическая гибкость* характеризует способность цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения. Она зависит от разности энергий ΔU поворотных изомеров. Чем меньше ΔU , тем больше вероятность перехода макромолекул из одной конформации в другую. Термодинамическая гибкость – это равновесная характеристика, определяемая в условиях «не возмущаемых» конформаций макромолекул в сильно разбавленных растворах (в растворителях минимально сольватирующих на сегментах макромолекул).

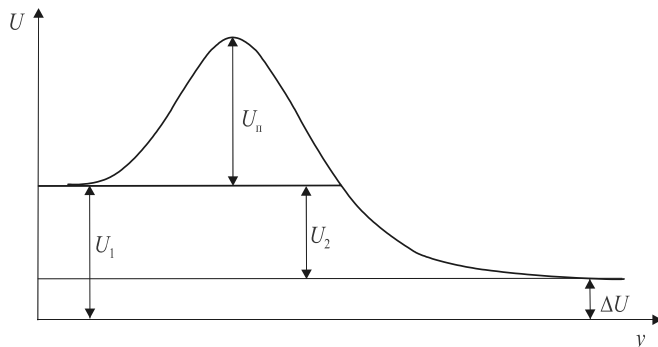


Рис. 1.9. Схема изменения энергии при конформационном переходе

Термодинамическая гибкость изолированной цепи зависит только от ее конфигурации: строения основной цепи, размеров и полярности боковых заместителей, т. е. от величины потенциального энергетического барьера U_0 , препятствующего свободному вращению звеньев. Введение в углеродную цепь гетероатомов увеличивает ее гибкость в ряду $\text{Si} > \text{O} > \text{N} > \text{S} > \text{C}$.

Введение ароматических ядер и циклических структур снижает гибкость макромолекул. С увеличением размеров боковых

заместителей затрудняется вращение отдельных атомных групп вокруг С–С связей цепи, т. е. повышается U_0 и возрастает жесткость макромолекул. Например, гибкость полимерных цепей уменьшается в ряду полиэтилен > полипропилен > полистирол.

Кинетическая гибкость цепи отражает скорость перехода макромолекулы в силовом поле из одной конформации с энергией U_1 в другую с энергией U_2 , при этом необходимо преодолеть потенциальный энергетический барьер U_0 . Кинетическая гибкость оценивается величиной кинетического сегмента – той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое. С увеличением межмолекулярных взаимодействий (особенно при образовании водородных связей) кинетическая гибкость цепи снижается. Если энергия теплового движения оказывается меньше потенциального барьера ($kT < U_0$), то даже термодинамически гибкие цепи не способны изменять свои конформации и не проявляют кинетической гибкости. Скорость внешнего воздействия существенно влияет на кинетическую гибкость и на величину кинетического сегмента, так как для перехода из одной равновесной конформации в другую необходимо определенное время. В условиях когда время действия силы t_d больше, чем время перехода t_n ($t_d / t_n > 1$), кинетическая гибкость довольно высокая, а кинетический сегмент по величине приближается к термодинамическому. При очень быстрой деформации кинетический сегмент увеличивается, и даже термодинамически гибкая макромолекула ведет себя как жесткая.

1.6. Методы определения среднечисловой молекулярной массы

1.6.1. Химические методы

Линейная макромолекула имеет (в зависимости от химического строения полимера) различные концевые группы: –ОН, –СООН, –NH₂ и др.

Определение числа концевых групп химическими и физико-химическими методами (спектрометрическими и др.) позволяет определить \overline{M}_n в диапазоне от 10^3 до 10^5 .

Если m – число концевых групп в макромолекуле (ее «основность»), а \mathcal{E} – ее эквивалентная масса, то

$$\overline{M}_n = \Xi m. \quad (1.13)$$

Поскольку

$$\Xi = g / e, \quad (1.14)$$

где g – навеска вещества; e – общее число эквивалентов концевых групп, то

$$\overline{M}_n = mg / e. \quad (1.15)$$

Определение \overline{M}_n по концевым группам осложняется изменением природы и количества концевых групп некоторых макромолекул в результате побочных реакций: декарбоксилирования, окисления, солеобразования, этерификации и т. п.

При высоких степенях полимеризации ошибка в определении концевых групп только на 0,1% (мол.) приводит к погрешности \overline{M}_n в два раза. Следовательно, применение химических методов определения молекулярных масс ограничивается точностью аналитического определения концевых групп в полимере. Метод концевых групп целесообразно применять при определении $\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4$. Если в макромолекуле полимера содержатся боковые функциональные группы, аналогичные концевым, определение молекулярной массы химическим методом становится невозможным.

1.6.2. Физические методы

Значения \overline{M}_n можно оценивать по коллигативным свойствам растворов, которые определяются только количеством частиц. По навеске g и числу молей вещества N легко вычислить среднюю молекулярную массу:

$$\overline{M}_n = g / N. \quad (1.16)$$

Эти свойства растворов обусловлены изменением парциальной свободной энергии («химическим потенциалом»), т. е.

$$-\Delta\mu = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a^0, \quad (1.17)$$

где μ_1 и μ_1^0 – соответственно химический потенциал и стандартный химический потенциал; a^0 – активность растворителя в растворе.

В бесконечно разбавленных растворах, где взаимодействием растворенных частиц можно пренебречь, изменение активности растворителя в растворе равно мольной доле растворенного вещества.

Следовательно, оценивая изменение активности растворителя, можно определить молекулярную массу полимера. Активность растворителя a^0 легко вычисляется из отношения равновесного давления его паров (в изотермических условиях) соответственно над раствором (P) и растворителем (P_0), т. е. $a^0 = P / P_0$. Однако экспериментальное определение P / P_0 затруднено. Поэтому широкое распространение получили другие методы оценки коллигативных свойств растворов:

- повышение температуры кипения раствора ΔT_3 – эбулиоскопия;
- понижение температуры замерзания раствора ΔT_k – криоскопия;
- изотермическая дистилляция;
- определение осмотического давления π_0 – осмометрия.

1.6.2.1. Эбулиоскопия. В бесконечно разбавленных растворах активность растворителя в растворе становится близкой к активности чистого растворителя. В этих условиях изменение температуры ΔT_3 , необходимое для повышения давления паров от P до P_0 , определяется уравнением

$$\lim(\Delta T_3 / C)_{C \rightarrow 0} = (RT^2 / \rho L_3)(1 / M_i), \quad (1.18)$$

где C – концентрация растворенного вещества, г/см³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура кипения растворителя, К; ρ – плотность растворителя, г/см³; L_3 – теплота парообразования, Дж/г.

Так как $C = g_i / b_p$, где g_i – масса фракции полимера, а b_p – объем растворителя, то

$$\Delta T_3 = K_3 g_i / M_i, \quad (1.19)$$

где $K_3 = RT^2 / \rho b_p L_3$.

Значение K_3 , пересчитанное на 1000 г растворителя, получило название эбулиоскопической константы, величина которой определяется только химической природой выбранного растворителя.

Для полидисперсного образца имеем

$$\Delta T_3 = K_3 \sum_i (g / M_i). \quad (1.20)$$

Но так как $g_i / g = f_i$, то согласно уравнениям (1.1) и (1.20)

$$\Delta T_3 = K_3 g / \bar{M}_n. \quad (1.21)$$

Достоинство эбулиоскопического метода определения молекулярной массы заключается в том, что при этом удастся определить число всех молекул высокомолекулярного вещества, включая наиболее низкомолекулярные фракции.

Область применимости эбулиоскопического метода определяется чувствительностью датчика температуры. При возможности фиксации значений $\Delta T_s = 10^{-5}$ град, например, с помощью термисторов удастся оценить молекулярные массы до $5 \cdot 10^4$. Существенное значение имеет также удачный выбор растворителя.

1.6.2.2. Криоскопия. Понижение температуры замерзания ΔT_k раствора, при котором активность растворителя в растворе близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, связано с молекулярной массой следующим соотношением:

$$\lim(\Delta T_k / C)_{C \rightarrow 0} = RT^2 / \rho L_k)(1 / M_i), \quad (1.22)$$

где L_k – теплота плавления в пересчете на 1 г растворителя.

Для полидисперсных образцов

$$\Delta T_k = K_k g / \overline{M}_n. \quad (1.23)$$

Значение K_k , пересчитанное на 1000 г растворителя, называется криоскопической константой.

Криоскопический метод нашел применение преимущественно в области $\overline{M}_n = 1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$.

1.6.2.3. Изотермическая дистилляция. Если поместить растворы двух нелетучих веществ (одного с известной, а другого с неизвестной молекулярной массой) в одном растворителе в замкнутое пространство в изотермических условиях, то вследствие различной активности растворителя в каждом растворе будет происходить перегонка растворителя из одного открытого сосуда в другой до уравновешивания активностей. В результате достижения равновесия будет достигнуто соотношение

$$n_1 / (n_1 + n_p) = n_i / (n_i + n_p), \quad (1.24)$$

где n_1 и n_i – число молей эталона и полимера соответственно; n_p – число молей растворителя;

$$n_1 = C_1 V_1 / M_1; \quad n_i = C_i V_i / M_i, \quad (1.25)$$

где C_1 и C_i – массовые концентрации растворенных веществ; V_1 и V_i – объемы соответствующих растворов.

В сильно разбавленных растворах $n_1 \ll n_p$ и $n_i \ll n_p$.

Поэтому при достижении равновесия имеем

$$C_1 / M_1 = C_i / M_i. \quad (1.26)$$

Легко показать, что это равенство эквивалентно следующему:

$$V_1 / (n_1 + n_p) = V_i / (n_i + n_p). \quad (1.27)$$

А для полидисперсного образца имеем

$$C_1 / M_1 = \sum_i (C_i / M_i) = C / \overline{M}_n. \quad (1.28)$$

Обычно метод изотермической дистилляции реализуется в варианте, предложенном Бергером и Растром. В капилляр диаметром d помещают два раствора различных веществ в одном растворителе (рис. 1.10). Один раствор является эталонным, другой – испытуемым. Молекулярная масса эталонного вещества M_1 .

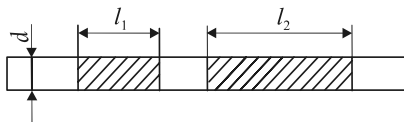


Рис. 1.10. Принципиальная схема метода Бергера – Раста

Серию капилляров помещают в термостат и при помощи катетометра фиксируют изменение объемов растворов по изменению их длин l_1 и l_2 вплоть до установления равновесия.

Затем рассчитывают равновесную концентрацию эталонного и испытуемого растворов и по уравнению (1.28) – среднюю молекулярную массу (степень полимеризации).

Для правильного определения \overline{M}_n методом изотермической дистилляции необходимо тщательно очистить эталонное вещество и использовать достаточно летучий растворитель, хорошо растворяющий как исследуемый полимер, так и эталонное вещество. Метод изотермической дистилляции сравнительно прост и позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значения \overline{M}_n в диапазоне от 10^3 до 10^5 .

1.6.2.4. Осмометрия. При растворении полимера происходит уменьшение химического потенциала растворителя в растворе μ_1 по сравнению с его величиной в чистом растворителе μ_1^0 . Это обуславливает одностороннее движение частиц растворителя в раствор

через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель. Разбавление раствора прекращается, когда активность молекул растворителя по обе стороны мембраны становится одинаковой. Это может быть достигнуто только при бесконечно большом разбавлении. При этом объем раствора увеличивается, что влечет за собой соответствующее повышение гидростатического давления. Такое равновесное гидростатическое давление эквивалентно осмотическому.

Если π_0 – осмотическое давление, то в соответствии с уравнением Вант-Гоффа

$$\pi_0 V = nRT, \quad (1.29)$$

где V – объем раствора; n – число молей вещества.

Таким образом, π_0 , являясь коллигативной характеристикой раствора, зависит только от числа частиц и не зависит от строения растворенного вещества и растворителя:

$$\pi_0 V_1 = -RT \ln a^0, \quad (1.30)$$

где a^0 – активность растворителя.

С другой стороны,

$$n = C_i V / M_i, \quad (1.31)$$

где C_i – массовая концентрация растворенного вещества.

Сопоставляя уравнения (1.17) и (1.30), видим, что

$$\pi_0 = -(\mu_1 - \mu_1^0) / V_1. \quad (1.32)$$

Т. е. величина осмотического давления однозначно характеризует изменение химического потенциала раствора при изменении его концентрации. Принципиальная схема осмометра приводится на рис. 1.11.

Сосуд, снабженный двумя одинаковыми капиллярами, разделен мембраной, которая способна пропускать только молекулы растворителя. В отсек A наливают растворитель, а в отсек B – испытуемый раствор. Осмометр тщательно термостатируют. В результате осмоса

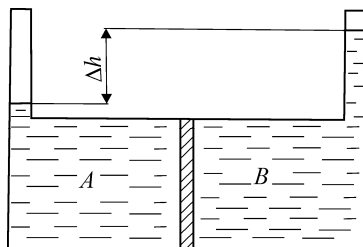


Рис. 1.11. Принципиальная схема осмометра

объем жидкости в отсеке B увеличивается до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в капилляре отсека B не уравнивает величину осмотического давления.

Подставляя значения n из уравнения (1.31) в уравнение (1.29), получаем

$$\pi_0 = RTC_i / M_i \quad (1.33)$$

или для полидисперсного продукта

$$\pi_0 = RT \sum_i (C_i / M_i) = RTC / \overline{M}_n. \quad (1.34)$$

Уравнение (1.29) применимо к идеальным системам, где взаимодействием между растворенными частицами можно пренебречь.

При переходе к реальной системе приходится учитывать возможные контакты между макромолекулами, что математически можно описать некоторым степенным рядом. Для изменения химического потенциала раствора справедлив следующий ряд:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = (RTV_1 C_1 / \overline{M}_n)(1 + BC + DC^2 + \dots). \quad (1.35)$$

Соответственно для осмотического давления

$$\pi_0 = (RTC / \overline{M}_n)(1 + BC + DC^2 + \dots). \quad (1.36)$$

Такие уравнения называются вириальными, а коэффициенты B , D и последующие – вириальными коэффициентами.

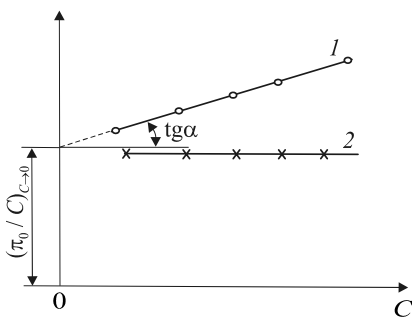


Рис. 1.12. Зависимость $\pi_0 / C = f(C)$ для растворов:

1 – в термодинамически хорошем растворителе; 2 – в θ -растворителе

Осмотические свойства разбавленных растворов полимеров в большинстве случаев удовлетворительно описываются вириальным уравнением с двумя первыми членами:

$$\pi_0 / C = (RT / \overline{M}_n)(1 + BC). \quad (1.37)$$

Уравнение (1.37) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона $\text{tg} \alpha = RTB / \overline{M}_n$, после экстраполяции отсекающей на оси ординат отрезок, равный RT / \overline{M}_n (рис. 1.12).

Величина π_0 / C называется приведенным осмотическим давлением; величина $RT / \overline{M}_n = [\pi_0 / C_{C \rightarrow 0}] = [\pi]$ – характеристическим осмотическим давлением (концентрация раствора C выражается в граммах на сантиметр кубический).

Следовательно, по результатам измерений осмотического давления молекулярная масса \overline{M}_n полимера может быть вычислена из уравнения

$$[\pi] = RT / \overline{M}_n, \quad (1.38)$$

где T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

Обычно осмотическое давление одновременно определяют в четырех-пяти осмометрах, помещенных в один термостат, при различных концентрациях раствора.

Для определения молекулярной массы осмометрическим методом применяют два способа: статический, когда измеряется равновесная разность уровней в осмометре, и динамический, когда измеряется скорость проникновения растворителя через мембрану в зависимости от приложенного давления.

Величину осмотического давления оценивают по измерению высоты столба жидкости в капилляре Δh (рис. 1.10). Если ρ – плотность раствора (практически равная плотности растворителя), то π_0 (Па) можно вычислить по формуле

$$\pi_0 = (\Delta h \rho / 1033,3) 10^5. \quad (1.39)$$

Точность измерения осмотического давления π_0 зависит от правильности выбора мембраны. Осложняющими факторами являются:

а) асимметрия мембраны – разность уровней поднятия столба растворителей в обеих камерах осмометра, возникающая вследствие неоднородности структуры пленки;

б) значительная адсорбция макромолекул полимера из раствора поверхностью мембраны, приводящая к уменьшению числа частиц.

Применение структурно-однородных мембран на основе бактериальной целлюлозы, а также изотропных поливинилспиртовых пленок позволяет существенно уменьшить ошибку измерения осмотического давления, а следовательно, и молекулярной массы.

Возможности определения молекулярной массы осмометрическим методом ограничиваются точностью отсчета Δh , а также проницаемостью мембраны для частиц исследуемого вещества. Наиболее достоверные значения \overline{M}_n , получаемые методом осмометрии, находятся в пределах от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$.

1.7. Методы определения средневзвешенной молекулярной массы

Средневзвешенная молекулярная масса \overline{M}_w может быть вычислена из данных, полученных при исследовании гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров (вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифугирование), а также их оптических свойств (светорассеяние). Для молекулярных масс, определенных гидродинамическими методами, характерна существенная зависимость полученных значений \overline{M}_w от степени полидисперсности высокомолекулярного соединения и от применяемого растворителя. Отсюда возникает возможность оценки полидисперсности по результатам изучения гидродинамических свойств в различных растворителях. Применение гидродинамических способов определения \overline{M}_w требует предварительной калибровки по молекулярным массам. Метод светорассеяния является абсолютным.

1.7.1. Гидродинамические методы

1.7.1.1. Вискозиметрия. В соответствии с законом Ньютона сила, необходимая для сдвига двух соседних гипотетических слоев жидкости, отнесенная к единице площади их соприкосновения (так называемое напряжение сдвига τ), пропорциональна скорости сдвига (или градиенту скорости сдвига $\dot{\gamma}$):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (1.40)$$

Коэффициент пропорциональности η в этом уравнении называется коэффициентом вязкости (или вязкостью). Жидкости, вязкости которых в изотермических условиях остаются постоянными при любых значениях τ и $\dot{\gamma}$, называются ньютоновскими, все остальные – неньютоновскими или аномально вязкими.

Перечень используемых в лабораторно-технологической практике вискозиметрических терминов приведен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Вискозиметрические характеристики

Наименование		Обозначение	Размерность	
тривиальное	официальное		СГС	СИ
Вязкость	Коэффициент вязкости	η	дин·с·см ⁻² (П)	Н·с·м ⁻² (Па·с)
Относительная вязкость	Вязкостное отношение	$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0$	Безразмерна	
Удельная вязкость	Удельная вязкость	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$	Безразмерна	
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / C$	дл/г	м ³ /кг
Приведенная логарифмическая вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{\text{лог}} = \ln \eta_{\text{отн}} / C$	дл/г	м ³ /кг
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}} / C)_{C \rightarrow 0} = \lim(\ln \eta_{\text{отн}} / C)_{C \rightarrow 0}$	дл/г	м ³ /кг

Примечание. η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя.

Значения $[\eta]$ оцениваются экстраполяцией значений приведенной или приведенной логарифмической вязкости к «нулевой» концентрации полимера (рис. 1.13), т. е.

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}} / C)_{C \rightarrow 0} = \lim(\ln \eta_{\text{отн}} / C)_{C \rightarrow 0}.$$

Величину \overline{M}_v высокомолекулярных соединений определяют обычно по вязкости разбавленных растворов, концентрация которых не превышает $1 / [\eta]$. Эту величину называют средневязкостной молекулярной массой. Для измерения вязкости разбавленных растворов применяют капиллярные вискозиметры. Схема одного из них приведена на рис. 1.14. Исследуемую жидкость заливают в вискозиметр и тщательно термостатируют. Закрыв патрубков 3, раствор из баллона 4 переводят в баллон 1. Для обеспечения постоянства перепада давления в вискозиметре создают «висящий» слой, для чего открывают патрубок 3. Контролируют время истечения жидкости через калиброванный капилляр между метками измерительного баллона 1.

3* Прокопчук Н. Р. и др.

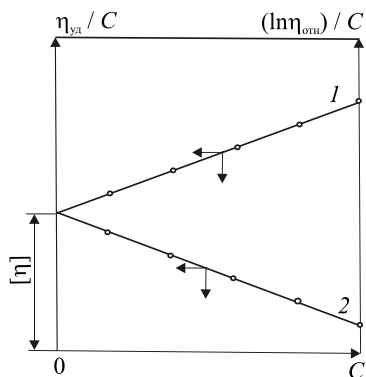


Рис. 1.13. Зависимость приведенной (1) и приведенной логарифмической (2) вязкости от концентрации полимера

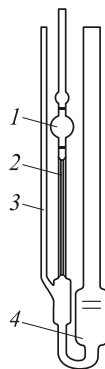


Рис. 1.14. Схема вискозиметра с «висящим» уровнем:
1 – измерительный баллон;
2 – калиброванный капилляр;
3 – патрубок; 4 – приемный баллон

В соответствии с законом Гагена – Пуазейля

$$\eta = \pi r^4 \Delta P t / (8 Q l), \quad (1.41)$$

где r – радиус капилляра; ΔP – давление, действующее на жидкость; Q – объем жидкости, вытекающей за время t ; l – длина капилляра.

Очевидно, что $\Delta P = \Delta h \rho$, где Δh – высота столба жидкости, а ρ – плотность жидкости. Следовательно,

$$\eta = K' \rho t, \quad (1.42)$$

где K' – величина, постоянная для данного вискозиметра, $K' = \pi r^4 \Delta h / (8 Q l)$.

Так как плотность разбавленного раствора ρ и плотность растворителя ρ_0 практически одинаковы, то $\eta = K' t$. Тогда $\eta_{\text{отн}} = t / t_0$, где t и t_0 – время истечения раствора и растворителя. Соответственно,

$$\eta_{\text{уд}} = (t - t_0) / t_0. \quad (1.43)$$

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

Значение $[\eta]$ связано с величиной молекулярной массы следующей зависимостью (уравнение Марка – Хаувинка – Флори):

$$[\eta] = K_\eta \overline{M}_v^\alpha, \quad (1.44)$$

где K_η и α – константы, определяемые экспериментально для данной системы полимер – растворитель при выбранной температуре.

Значение α зависит от конформации макромолекул, термодинамического качества растворителя и температуры. Оно может изменяться от 0,5 для статистического молекулярного клубка в θ -растворителе до 2,0 для абсолютно жесткой молекулы. Величина K_η имеет размерность децилитр на грамм, изменяется обычно в пределах от 10^{-2} до 10^{-5} и зависит от выбора системы полимер – растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и других факторов. В этом отношении выбор значений K_η и α для вычисления \overline{M}_v условен.

Для получения сопоставимых результатов по \overline{M}_v целесообразно для каждого полимера использовать регламентированные условия определения $[\eta]$ (температуру, растворитель) и постоянные значения K_η и α .

Вместе с тем при одинаковом составе сополимеров, синтезированных в идентичных условиях, возможна оценка молекулярных масс вискозиметрическим способом на основании значений K_η и α , определенных независимым способом. Например, для сополимера акрилонитрила (40%), винилхлорида (58%) и *para*-стиролсульфокислоты (2%) $K_\eta = 1,21 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,82$ в ацетоне при 25°C.

В некоторых случаях значение $[\eta]$ может быть оценено по результатам определения $\eta_{уд}$ при одной концентрации. Такой способ является применимым и достаточно точным только для тех систем полимер – растворитель, для которых график зависимости $\eta_{уд} / C$ от C – прямая, а угол ее наклона – постоянный. Этот способ оценки $[\eta]$ может быть использован для определения молекулярных характеристик полимеров, синтезированных в одинаковых условиях. Для таких расчетов используют формулу Соломона – Сьюта:

$$[\eta] = 2(\eta_{уд} - \ln \eta_{отн})^{0,5} C^{-1}. \quad (1.45)$$

Молекулярная масса, определяемая вискозиметрическим способом и называемая средневязкостной молекулярной массой \overline{M}_v , существенно зависит от наличия в полимере высокомолекулярных фракций:

$$\overline{M}_v = \sum_i f_i M_i = \left[\frac{\sum_i (N_i M_i^{a+1})}{\sum_i (N_i M_i)} \right]^{1/a}. \quad (1.46)$$

Средневязкостная молекулярная масса эквивалентна истинной молекулярной массе гипотетической однородной фракции с тем же значением $[\eta]$, что и у данного полимера.

Для относительно гибких макромолекул, когда $0,5 \leq \alpha \leq 1$, $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$. Для жестких молекул, когда $\alpha > 1$, $\overline{M}_v > \overline{M}_w$. Отличия в значениях \overline{M}_v и \overline{M}_w иногда достигают 40%.

Вискозиметрическое определение средней молекулярной массы \overline{M}_v является наиболее удобным способом оценки этой важнейшей характеристики полимеров и поэтому применяется как в лабораторных исследованиях, так и при оценке характеристик качества полимерного сырья.

1.7.1.2. Диффузионный метод. Вследствие теплового движения макромолекул в растворе происходит перемещение (диффузия) растворенного вещества в направлении от большей концентрации к меньшей. Если осторожно «наслоить» на поверхность раствора полимера с концентрацией C_1 растворитель (C_0), то постепенно граница раздела $A-A$ будет размываться.

Молекулы растворителя будут диффундировать в направлении x – в раствор, а макромолекулы – в противоположном направлении – в слой растворителя. Изменение концентрации на отрезке dx называется градиентом концентрации. Скорость изменения концентрации в результате диффузии (скорость диффузии) описывается соотношением

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (1.47)$$

Коэффициент диффузии сферических частиц в растворе связан с температурой и силой трения при поступательном движении следующей зависимостью:

$$D_0 = kT / 6\pi r \eta_0, \quad (1.48)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при бесконечно большом разбавлении; k – константа Больцмана; T – температура, К; r – радиус диффундирующей частицы; η_0 – вязкость среды.

Для молекулярного клубка сферической формы молекулярная масса пропорциональна r^3 . Следовательно, молекулярная масса должна быть обратно пропорциональна D_0^3 . Но так как форма моле-

кулярного клубка в растворе существенно отличается от шарообразной, то вводят поправочные коэффициенты, характеризующие форму молекул. Молекулярная масса полимера вычисляется по формуле

$$\overline{M}_D = \frac{q_c}{D_0^3 (f/f_0)^3 \bar{v}}, \quad (1.49)$$

где q_c – постоянная, зависящая от температуры и вязкости растворителя; f/f_0 – фактор формы молекулярного клубка (коэффициент относительного трения); \bar{v} – парциальный объем растворенного вещества.

Фактор формы молекулярного клубка (f/f_0) вычисляют из степени асимметрии клубка b/a (здесь b и a – соответственно малая и большая полуоси гипотетического эллипсоида вращения, в который вписан молекулярный клубок). Отношение b/a можно определить из формулы Куна:

$$\eta_{уд} / C = 2,5 + (1/16)(b/a)^2. \quad (1.50)$$

Значения f/f_0 табулированы Перреном и Герцогом (табл. 1.6).

Таблица 1.6

Коэффициенты относительного трения f/f_0 в зависимости от отношения осей b/a для вытянутых и сплюснутых эллипсоидов вращения

b/a (при $b/a > 1$) a/b (при $b/a < 1$)	Эллипсоиды вытянутые, $b/a > 1$	Эллипсоиды сплюснутые, $b/a < 1$
1	1,000	1,000
2	1,044	1,042
3	1,112	1,105
4	1,182	1,165
5	1,255	1,224
6	1,314	1,277
8	1,433	1,374
10	1,543	1,458
12	1,654	1,543
15	1,784	1,636
20	1,996	1,782
25	2,183	1,908
30	2,356	2,020
40	2,668	2,212
50	2,946	2,375
60	3,201	2,518
80	3,658	2,765
100	4,067	2,974

Коэффициент диффузии D существенно зависит от концентрации растворенного полимера. Поэтому обычно определяют значение коэффициента диффузии для растворов полимера при 4–5 различных концентрациях (но в области $C < 1/[\eta]$), после чего экстраполяцией к $C \rightarrow 0$ определяют D_0 .

Зависимость D от концентрации может быть описана уравнением

$$D = D_0(1 + k_D C), \quad (1.51)$$

где k_D – эмпирический коэффициент, зависящий в изотермических условиях от выбора системы полимер – растворитель.

Методы измерения коэффициента диффузии основаны на оценке скорости «размывания» границы между раствором полимера и растворителем. Аналитически распределение градиента концентрации в направлении, перпендикулярном плоскости раздела, описывается следующим уравнением:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{(4\pi Dt)^{0.5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.52)$$

где ΔC – изменение концентрации раствора; t – время от начала диффузии; x – расстояние рассматриваемого слоя от плоскости раздела, см.

Коэффициент диффузии полимера чаще всего оценивают по скорости изменения показателя преломления n раствора при диффузии макромолекул из более концентрированного раствора в чистый растворитель.

Известно, что для большинства органических соединений наблюдается линейная зависимость n от C , описываемая уравнением

$$n = n_0 + C \frac{dn}{dC}, \quad (1.53)$$

где n и n_0 – показатели преломления раствора и растворителя соответственно.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс dn/dC называется инкрементом показателя преломления.

Прямая пропорциональность между n и C позволяет выразить градиент концентрации через градиент показателя преломления:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)\left(\frac{dn}{dC}\right) = \frac{dn}{dx}. \quad (1.54)$$

Вследствие этого уравнение (1.52) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{(4\pi Dt)^{0,5}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.55)$$

где $\Delta n = n - n_0$.

Принципиальная схема установки для определения молекулярной массы диффузионным способом приведена на рис. 1.15.

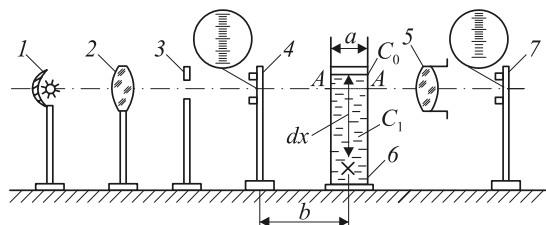


Рис. 1.15. Принципиальная схема установки для определения молекулярной массы полимеров диффузионным методом:

- 1 – источник света; 2 – линза; 3 – диафрагма; 4 – шкала;
5 – длиннофокусный объектив; 6 – рабочая кювета;
7 – регистрирующее устройство

От источника света 1 через линзу 2 и диафрагму 3 параллельный пучок света попадает на рабочую кювету 6 и, преломившись через длиннофокусный объектив 5, – на регистрирующее устройство 7. На дно кюветы наливают раствор полимера определенной концентрации, а сверху осторожно «наслаивают» чистый растворитель. Кювету тщательно термостатируют. В результате взаимной диффузии изменяется концентрация раствора, а следовательно, и показатель преломления.

Для измерения Δn применяют различные способы.

Проиллюстрируем возможность определения Δn при помощи метода Ламма. Метод основан на том, что на пути пучка света помещается шкала 4. При фотографировании ее через раствор с постоянной концентрацией C на фотопластинке получается изображение равномерной шкалы. При изменении C в результате диффузии происходит сдвиг штрихов шкалы, аналогично тому, как это показано на рис. 1.16.

Если a – ширина кюветы, b – расстояние между шкалой и серединой слоя по оптической оси, а τ – стандартное расстояние между штрихами, то

$$D = F^2 / (4\pi\tau v), \quad (1.56)$$

где $F = ab(n - n_0)$.

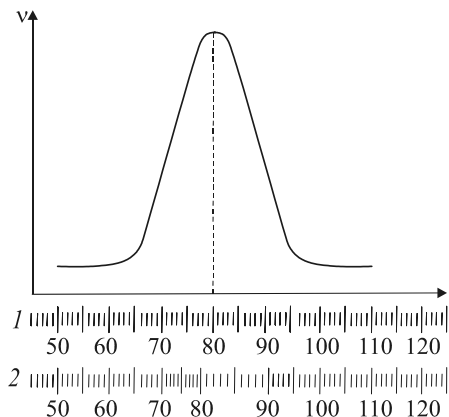


Рис. 1.16. Смещение штрихов стандартной шкалы на границе раствор – растворитель:

1 и 2 – шкалы до и по истечении времени t соответственно

Фотографируют шкалу через равные интервалы времени. Полученные при различных температурах $T_{\text{оп}}$ данные следует привести к стандартным условиям (25°C), что легко сделать, умножив экспериментальные значения D на K^0 , определяемый по формуле

$$K^0 = (25 / T_{\text{оп}})(\eta_{\text{оп}} / \eta_{25}), \quad (1.57)$$

где $\eta_{\text{оп}}$ и η_{25} – вязкости растворителя при температурах определения и 25°C .

Преимущество диффузионного метода перед другими методами определения средневзвешенной молекулярной массы \overline{M}_w заключается в том, что при этом способе макромолекулы находятся в не возмущенном внешними факторами (механическими, электрическими и др.) состоянии.

Средние значения молекулярных масс, определенные на основании диффузионных и вискозиметрических измерений, описываются формулой

$$\overline{M}_{Dv} = \left\{ \sum_i (f_i M_i) \sum_i [f_i M_i^{-(\alpha+1)/3}] \right\}^{-1}. \quad (1.58)$$

Обычно $\overline{M}_n < \overline{M}_D < \overline{M}_w$, причем разница между \overline{M}_D и \overline{M}_w достигает 10–15%.

Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы может быть описана следующим равенством:

$$D_0 = K_D \overline{M_{Dv}^{-b}}, \quad (1.59)$$

где K_D – коэффициент, характерный для данной системы полимер – растворитель; b – величина, обусловленная формой макромолекулы ($b \geq 0,5$).

Значения K_D и b приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Значения K_D и b в соотношении (1.59) для ряда систем полимер – растворитель

Система полимер – растворитель	Диапазон $\overline{M} \cdot 10^{-6}$	$K_D \cdot 10^8$, м ² /с	$-b$
Полистирол – тетрагидрид углерода	0,70–0,04	1,20	0,55
Полистирол – дихлорэтан	1,32–0,25	1,12	0,56
Полистирол – толуол	1,90–0,51	1,66	0,51
Полиметилметакрилат – хлороформ	4,32–0,07	4,50	0,60
Полибутилметакрилат – хлороформ	8,00–0,04	3,90	0,59
Полифенилметакрилат – бутилацетат	1,10–0,02	2,52	0,56
Поли-β-винилнафталин – бензол	1,23–0,07	3,50	0,57
Полиакрилонитрил – диметилформамид	0,20–0,05	2,19	0,58
Полиакриламид – вода	0,53–0,02	0,85	0,69
Поливиниловый спирт – вода	–	5,50	0,68

1.7.1.3. Ультрацентрифугирование. С явлением диффузии макромолекул в растворе связано самопроизвольное распределение частиц по вертикали. Это распределение описывается гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{RT \ln(C_1 / C_2)}{M_i g}, \quad (1.60)$$

где C_1 и C_2 – концентрации вещества на нулевой отметке и высоте h ; g – ускорение силы тяжести.

Каждая частица (макромолекула) в растворе находится под действием двух сил: силы тяжести и теплового движения. В равновесном состоянии в столбе жидкости (раствора) концентрация одинаковых по массе и размеру частиц вверху меньше, чем внизу. Определяя концентрацию вещества на двух уровнях по высоте столба жидкости, можно оценить величину молекулярной массы. Однако для достижения такого равновесия требуется практически бесконечное

время, потому что установлению такого седиментационного равновесия препятствует броуновское движение частиц. Для сокращения длительности опыта можно увеличить сообщаемое частицам ускорение.

Сущность метода ультрацентрифугального определения \overline{M}_w заключается в многократном увеличении ускорения частиц путем создания интенсивного центробежного поля. Схема устройства ультрацентрифуги представлена на рис. 1.17.

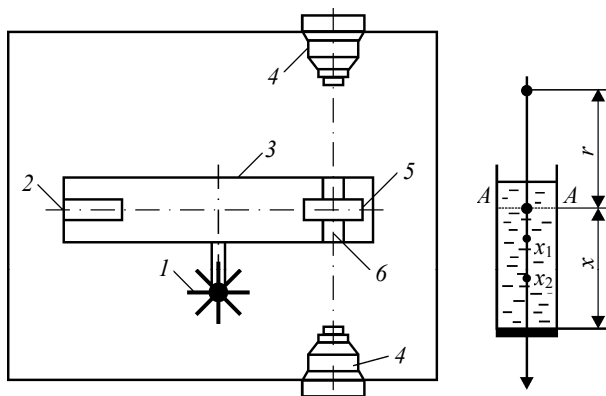


Рис. 1.17. Принципиальная схема ультрацентрифуги:

- 1 – турбина; 2 – противовес; 3 – ротор;
4 – оптическое контрольно-отсчетное устройство; 5 – рабочая кювета; 6 – «окно»

Ротор 3, выполненный из дюрала или титанового сплава, приводится во вращение масляной или воздушной турбиной 1 или же специальным электроприводом. Кювету 5 с испытуемым раствором укрепляют в роторе. Ее уравнивают противовесом – чаще всего кювету с эталонным раствором. В зависимости от конструкции прибора и цели эксперимента ротору может быть сообщено вращение с частотой от $30 \cdot 10^3$ до $150 \cdot 10^3$ мин^{-1} , что соответствует увеличению ускорения частиц на три-четыре десятичных порядка.

В процессе ультрацентрифугирования при оседании частиц полимера появится граница раздела растворитель – раствор (А-А) (рис. 1.17), которая будет постепенно перемещаться ко дну кюветы. Следовательно, под влиянием центробежного поля будет происходить изменение концентрации раствора в выбранном сечении кюветы.

Наиболее распространенным способом контроля процесса осаждения является рефрактометрический. При помощи оптического контрольно-отсчетного устройства фиксируется изменение показателя преломления раствора во времени.

Определение молекулярной массы при помощи ультрацентрифуги принципиально можно осуществить либо в состоянии равновесия, либо по скорости осаждения макромолекул. Если r – расстояние в момент t от частицы до оси вращения, а ω – угловая скорость, то изменение химического потенциала раствора в результате осаждения можно выразить следующим образом:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \omega^2 r^2 / 2. \quad (1.61)$$

Активность частицы (макромолекулы) a^0 находится по формуле

$$a^0 = \exp[-\omega^2 r^2 / (2RT)]. \quad (1.62)$$

С увеличением угловой скорости активность осаждаемых частиц снижается. Скорость осаждения частиц dr / dt при заданной угловой скорости ω и положении раздела r фиксируется с помощью оптической системы ультрацентрифуги 4.

Скорость движения частиц, отнесенная к ускорению центробежного поля, называется константой седиментации S :

$$S = (dr / dt) / (\omega^2 r). \quad (1.63)$$

Единица измерения S в системе СГС – 1 см/(с·дин). Практической мерой является 1 сведберг = 10^{-13} см/с·дин) = 10^{-10} м/(с·Н).

Величина S зависит от молекулярной массы, концентрации полимера и типа растворителя. Значение S , экстраполированное к бесконечному разбавлению, называется константой седиментации при бесконечном разбавлении S_0 . При конечных концентрациях раствора S вычисляют по кинетике смещения границы раздела в кювете ультрацентрифуги:

$$S = \ln(r_2 / r_1) [\omega^2 (t_2 - t_1)]; \quad r_i = a_0 - b_0 / G, \quad (1.64)$$

где a_0 – расстояние метки кюветы до оси вращения; b_0 – расстояние границы раздела до метки; G – фотографическое увеличение.

Молекулярная масса по данным седиментации может быть рассчитана по формуле

$$\overline{M}_{DS} = (S_0 / D_0) \left[RT / (1 - \bar{v} \rho_0) \right], \quad (1.65)$$

где \bar{v} – парциальный объем полимера; ρ_0 – плотность растворителя.

Очевидно, что для данной системы полимер – растворитель необходимо независимое определение коэффициента диффузии D_0 .

Константа седиментации связана с молекулярной массой соотношением

$$S_0 = K_S \overline{M}_S^{1-b}. \quad (1.66)$$

В табл. 1.8 приводятся значения K_S и b для некоторых полимеров.

Таблица 1.8

Значения K_S и b для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	Температура, °С	Диапазон $\frac{\overline{M}}{M} \cdot 10^{-5}$	$K_S \cdot 10^2$	b
Полистирол	Циклогексан Метилэтилкетон	35	0,1–10	1,69	0,52
		20	7,5–55	5,89	0,56
Полиметилметакрилат	Этилацетат Бензол	20	1–10	3,05	0,52
		20	0,34–93	6,76	0,53
Полиметилфенилен	Толуол	20	0,056–2,7	1,10	0,48
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	0,48–2,7	2,50	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	20	0,0135–0,9	13,80	0,60
Поливинилацетат	Метилэтилкетон	25	0,17–12	10,50	0,62
Поликарбонат	Тетрагидрофуран	20	0,085–2,66	13,30	0,64
Целлюлоза	Кадоксен	20	1,15–7,45	2,46	0,60
Этилцеллюлоза	Этилацетат	20	0,275–0,609	4,60	0,63
Этилоксиэтилцеллюлоза	Вода Этилацетат	20	0,99–3,1	3,10	0,64
		20	0,93–15	1,00	0,81
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	1,9–2,5	13,20	0,63

Для многих карбоцепных полимеров выполняется приближенное уравнение

$$K_S = 1,6[\eta]. \quad (1.67)$$

Для средних значений молекулярной массы, определенной по скорости седиментации, справедливо следующее соотношение:

$$\overline{M}_{SD} = \sum (f_i M_i^{(2-\alpha)/3}) / \sum (f_i M_i^{-(1+\alpha)/3}). \quad (1.68)$$

Обычно $\overline{M}_n < \overline{M}_{DS} \approx \overline{M}_v < \overline{M}_w$.

Молекулярная масса полимера при сравнительно небольшой интенсивности центробежного поля (частота вращения ротора $(30-50) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$) может быть оценена из равновесного распределения

вещества по длине кюветы. Такое равновесное распределение концентрации, обусловленное равновесием между центробежной силой и силой диффузии, называется седиментационным. В этом случае определяют Z -среднюю молекулярную массу \overline{M}_Z ($M_{\eta S}$)

$$\overline{M}_Z = \frac{2RT \ln(C_2 / C_1)}{(1 - \bar{v} \rho_0) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}, \quad (1.69)$$

где x_1 и x_2 – расстояние от линий раздела до дна кюветы (рис. 1.13).

Определение концентрации полимера проводится рефрактометрически. Недостатком способа седиментационного равновесия является его длительность.

1.7.1.4. Метод светорассеяния. Принцип этого метода определения молекулярной массы состоит в измерении углового распределения рассеянного раствором полимера монохроматического света.

Рассеяние света жидкостями вообще и растворами полимеров в частности обусловлено флуктуациями плотности вследствие теплового движения частиц. Флуктуации плотности раствора приводят к оптической неоднородности среды. Появляются статистические флуктуационные образования, объемы которых малы по сравнению с величиной длины волны падающего света, взятой в третьей степени (λ^3). Такие образования обуславливают возникновение осмотических сил, стремящихся к уравниванию свойств системы в каждой точке раствора. Степень рассеяния монохроматического света раствором (мутность) τ^0 связана с осмотическим давлением реального раствора следующим соотношением, известным как уравнение Дебая:

$$\tau^0 = \frac{32 \cdot 3,14^3 n_0^2 (n - n_0)^2}{3 \lambda^4 N_A C \left[\frac{\partial(\pi_0 / RT)}{\partial C} \right]}, \quad (1.70)$$

где n_0 и n – показатели преломления растворителя и раствора соответственно; N_A – число Авогадро.

Учитывая, что $\pi_0 = (RT / M_i)(C + BC^2)$, где B – второй вириальный коэффициент, учитывающий межцепные взаимодействия в растворе, после ряда преобразований получаем следующую зависимость мутности от величины молекулярной массы:

$$\frac{HC}{\tau_0} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT}, \quad (1.71)$$

где H – величина, характерная для данной системы полимер – растворитель:

$$H = \frac{32 \cdot 3,14^3 n_0^2 (\Delta h / \Delta C)^2}{3\lambda^4 N_A}. \quad (1.72)$$

Точность определения молекулярно-массовых и конформационных характеристик молекул зависит от нефелометрических характеристик используемого растворителя.

Выше отмечалось, что осмотическое давление является характеристикой изменения химического потенциала раствора и обусловлено активностью растворенного вещества a^0 . Можно показать, что мутность системы увеличивается при увеличении активности растворенных частиц. Иными словами, с повышением a^0 возрастает доля рассеянного света. Интенсивность рассеянного света I_θ , наблюдаемого под углом θ к падающему монохроматическому лучу, называется оптической анизотропией растворенных частиц полимера и изменяется при изменении угла наблюдения. Оптическая анизотропия этих частиц состоит в том, что величина интенсивности рассеяния неодинакова вдоль различных осей молекулярного клубка. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла наблюдения рассеянного луча называется соотношением (числом) Рэлея, или приведенной интенсивностью:

$$R_{\theta i} = r^2 I / I_0, \quad (1.73)$$

где I_θ и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света соответственно; r – расстояние от частицы до наблюдателя.

На практике при определении мутности часто вычисляют величину $R_{\theta i}$, а не τ^0 . Поэтому

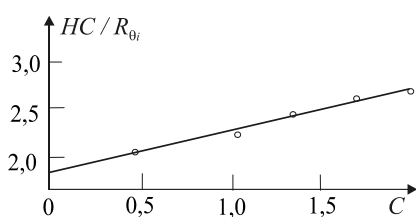


Рис. 1.18. Зависимость $HC/R_{\theta i} = f(C)$ для растворов полистиролов в толуоле

$$\frac{HC}{R_{\theta i}} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT}. \quad (1.74)$$

При малых значениях C зависимость $HC/R_{\theta i} = f(C)$ выражается прямой, отсекающей при $C \rightarrow 0$ на оси ординат отрезок, равный обратной величине молекулярной массы (рис. 1.18):

$$\left. \frac{HC}{R_{0i}} \right|_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M_i}. \quad (1.75)$$

Так как общее рассеяние раствора представляет собой сумму рассеяний каждой частицы, то

$$R_0^0 = \sum_i R_{0i}^0 = H \sum_i C_i M_i = H C \overline{M}_w. \quad (1.76)$$

Для изучения светорассеяния растворов полимеров применяют нефелометры различного типа (рис. 1.19).

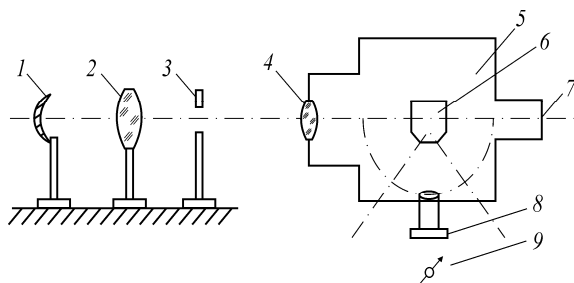


Рис. 1.19. Принципиальная схема нефелометра:

- 1 – источник монохроматического света; 2 – линза; 3 – диафрагма;
4 – монохроматор; 5 – корпус прибора; 6 – кювета; 7 – «черная труба»;
8 – фотоумножающее устройство; 9 – регистрирующее устройство

Пучок монохроматического света от источника 1 параллелизуется в оптической системе 2 и 3 и через оптическое устройство 4 поступает в прибор 5. Испытуемый раствор, предварительно тщательно очищенный от примесей, помещают в кювету 6. Часть света, преломляясь, проходит через раствор и гасится в «черной трубе» 7. Рассеянный свет фиксируется фотоумножающим устройством 8 и регистрируется измерительным прибором 9. Перемещая устройство 8 по окружности, можно наблюдать интенсивность света I под различными углами. Угловое распределение интенсивности рассеяния света называется индикатриссой светорассеяния.

Если частицы малы по сравнению с $\lambda / 20$, то распределение симметрично относительно $\theta = 90^\circ$. Если размеры молекулярного клубка $\geq \lambda$, то рассеяние света частицей несимметрично и определяется формой макромолекулы.

Существует два основных метода интерпретации результатов измерений для растворов макромолекул.

1. *Метод асимметрии*, основанный на измерении интенсивности луча монохроматического света под двумя дополнительными углами: θ и $(180 - \theta)$. Величина $I_\theta / I_{180-\theta}$ называется коэффициентом асимметрии.

По графику зависимости $1 / (Z - 1) = f(C)$ определяют характеристическое значение $[Z]$. Вследствие существенного влияния интерференции рассеянного излучения внутри молекулярного клубка в расчетную формулу вводится так называемый фактор внутренней интерференции:

$$\Phi \left\{ \theta, \left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2} \right\},$$

где $\overline{[h^2]}^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, свернутой в статистический клубок;

$$\left[\frac{HC}{R_\theta(1 - \cos^2 \theta)} \right]_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w \Phi \left\{ \theta, \left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2} \right\}}. \quad (1.77)$$

Значения $\Phi \left\{ \theta, \left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2} \right\}$ табулируются в зависимости от формы, которую приобретает макромолекула в растворе (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Характеристическая асимметрия $[Z]$ и относительные размеры

$\left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2}$ частиц различной структуры

$\left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2}$	Палочка	Клубок	Сфера	$\left(\overline{[h^2]} / \lambda^2 \right)^{1/2}$	Палочка	Клубок	Сфера
0,05	1,006	1,014	–	0,45	1,620	2,283	–
0,10	1,032	1,065	1,058	0,50	1,753	2,534	5,292
0,15	1,070	1,135	–	0,55	1,895	2,796	–
0,20	1,127	1,257	1,257	0,60	1,971	3,060	–
0,25	1,210	1,410	–	0,65	2,058	3,303	–
0,30	1,279	1,585	1,700	0,70	2,106	3,521	–
0,35	1,372	1,790	–	0,75	2,160	3,745	–
0,40	1,495	2,020	2,692	0,80	2,200	3,915	–

2. Метод двойной экстраполяции (метод Зимма), основанный на определении R_θ для различных значений C и θ . На рис. 1.20 представлен график зависимости $HC/R_0 = f[\sin^2(\theta/2) + KC]$.

Значение постоянной K выбирают таким образом, чтобы произведение KC_{\max} равнялось нескольким единицам. Затем проводят экстраполяцию к $C = 0$ для всех измерений при каждой величине C . Получается сетка, изображенная на рис. 1.20 (диаграмма Зимма). Точка пересечения двух экстраполяционных прямых ($C = 0$ и $\theta = 0$) на оси ординат дает значения \overline{M}_Z^{-1} .

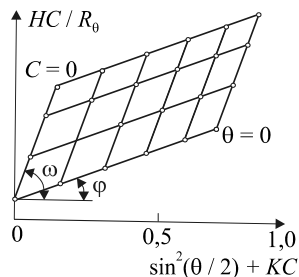


Рис. 1.20. Диаграмма Зимма

Присутствие даже ничтожных количеств пыли в растворителе вносит очень большую ошибку в результаты измерения молекулярных характеристик полимеров. В зависимости от способа определения средние молекулярные массы полидисперсных образцов полимеров имеют различные значения (рис. 1.21).

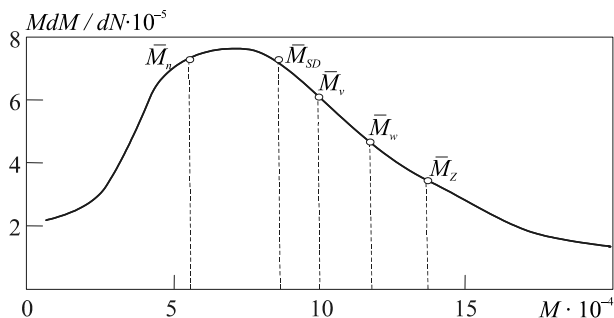


Рис. 1.21. Соотношение между различными значениями средних молекулярных масс в θ -растворителе:

\overline{M}_n – среднечисленная; \overline{M}_{SD} – седиментационная;
 \overline{M}_v – средневязкостная; \overline{M}_w – средневзвешенная; \overline{M}_z – Z-средняя

При вычислении \overline{M} на основании оценки коллигативных свойств разбавленных растворов полимеров существенно влияют низкомолекулярные и олигомерные фракции. При оценке гидродинамических характеристик определяющую роль играют высокомолекулярные фракции.

4* Прокопчук Н. Р. и др.

1.8. Полидисперсность

Физико-механические свойства материалов зависят не только от средней молекулярной массы, но и от вида распределения полимерных цепей по молекулярным массам. При одном и том же значении средней молекулярной массы комплекс эксплуатационных свойств полимера тем лучше, чем уже распределение по молекулярным массам, т. е. чем больше доля полимерных цепей, приближающихся по длине к среднему значению.

Теоретические функции распределения по молекулярным массам можно вывести из кинетики реакций синтеза полимера при определенном механизме процесса. Однако различные побочные процессы, протекающие как при синтезе, так и при выделении полимера из реакционной смеси, часто существенно изменяют полидисперсность, характер молекулярно-массового распределения (ММР).

Изучение ММР осуществляют путем фракционирования полимера подходящим способом, главным образом – методами дробного растворения и осаждения. При добавлении к раствору полимера значительных количеств осадителя или при охлаждении происходит осаждение части полимера. Условием равновесия между двумя фазами в бинарной системе является равенство химических потенциалов в обеих фазах. Температура, при которой происходит разделение фаз (T_p), определяется упрощенным уравнением:

$$T_p^{-1} = \theta^{-1} \left(1 + \frac{\kappa}{M_i^{0,5}} \right), \quad (1.78)$$

где κ – постоянная для данной системы полимер – растворитель; θ – тхэта-температура.

Разделение полимера на фракции изменением температуры получило название термоградиентного метода фракционирования.

Следовательно, θ -температура является температурой фракционирования, при которой начинается растворение (или осаждение) полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

При разделении раствора на фазы в результате осаждения полимера изменение химического потенциала макромолекул с молекулярной массой M_i описывается упрощенным уравнением:

$$\Delta\mu_i = RT \left[\ln V_i - V_2 M_i + \mu_i M_i (1 - V_2)^2 \right], \quad (1.79)$$

где V_i – мольный объем фракции полимера с молекулярной массой M_i ; $V_2 = \sum_i V_i$.

При выпадении фракции полимера в осадок происходит некоторое уплотнение полимера, т. е. $V_i' \neq V_i$, где V_i' – мольный объем полимера, выпавшего в осадок. В условиях равновесия

$$\ln (V_i' / V_i) = \phi M_i, \quad (1.80)$$

где ϕ – параметр распределения макромолекул полимера между раствором и осадком.

Для всех значений M_i имеем $V_i' > V_i$, т. е. в осадке находятся молекулы любого размера. Следовательно, часть молекул всех размеров всегда присутствует как в растворе, так и в осадке. Доли молекул с M_i , оставшихся в растворе (ψ_i) и выпавших в осадок ($1 - \psi_i$), можно выразить следующим образом:

$$\psi_i = [1 + (V_i' / V_i) \exp(\phi M_i)]^{-1}; \quad (1.81)$$

$$1 - \psi_i = (V_i' / V_i) \exp(\phi M_i) [1 + (V_i' / V_i) \exp(\phi M_i)]^{-1}. \quad (1.82)$$

Эффективное фракционирование полимера можно проводить лишь из разбавленных растворов.

Теоретические функции распределения по молекулярным массам с экспериментальными данными, получаемыми при фракционировании полимеров, удобно сравнивать графически. Определяя массы фракций и их средние молекулярные массы, строят интегральную кривую распределения по молекулярным массам, т. е. кривую зависимости суммарной массы всех фракций от молекулярной массы. Диаграмму распределения по молекулярным массам в виде непрерывной кривой $R = f(M)$ можно построить лишь в тех случаях, когда охватывается достаточно широкий диапазон молекулярных масс. Обычно такая кривая имеет S-образную форму.

Если в результате фракционирования было выделено i фракций, то ордината интегральной кривой распределения по молекулярной массе составит

$$a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_i = 1, \text{ т. е. } \sum_i a_i = 100\%.$$

Это обстоятельство позволяет допустить построение интегральной кривой по числу точек, равному числу фракций. Обычно применяют два метода построения интегральных кривых ММР – по экспериментальным точкам и по способу «средних точек».

Способ «средних точек» основан на довольно грубом допущении, что каждая фракция полимера содержит молекулы с молекулярной массой как большей, чем средняя молекулярная масса предыдущей фракции, так и с меньшей. Ординаты средних точек при таком способе построения находят по формуле

$$a'_{i+1} = \frac{a_i}{2} + \sum_i^{i+1} a_j, \quad (1.83)$$

где a'_{i+1} – «исправленная» массовая доля i -й фракции; $\sum_i^{i+1} a_j$ – сумма массовых долей всех предыдущих фракций.

Интегральная кривая ММР не дает наглядного представления о распределении полимерных молекул по длине. Дифференциальная кривая ММР лишена этого недостатка. Наилучший способ ее построения – метод графического дифференцирования (несмотря на то, что даже в случае получения очень большого числа фракций данные фракционирования являются приближенными).

Метод графического дифференцирования состоит в следующем. Из выбранных для дифференцирования точек на интегральной кривой опускают перпендикуляры на ось абсцисс и через каждую точку проводят прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с ординатой предыдущей точки. Отношение величины отрезка ординаты к величине отрезка абсциссы, образующих стороны каждого из полученных треугольников, умноженное на масштаб, дает значение $\Delta a / \Delta M$ (рис. 1.22).

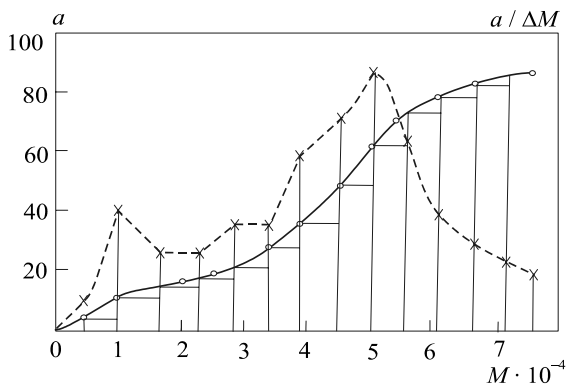


Рис. 1.22. Интегральная (—) и дифференциальная (----) кривые молекулярно-массового распределения. Интегральная кривая построена по экспериментальным точкам

Для превращения экспериментальной ступенчатой диаграммы дифференциального распределения в непрерывную кривую $R = da / dM = f(M)$ предполагается, что распределение описывается непрерывной функцией. При графическом дифференцировании получается непрерывная кривая «идеального фракционирования». Следует учитывать, что экспериментальные ошибки, проявляющиеся в разбросе точек на интегральной кривой, становятся более заметными в процессе дифференцирования. Однако практически существенны только основные характеристики дифференциальной кривой: база и положение пика (или пиков).

Рассмотрим два крайних случая. Когда полимер состоит из макромолекул равной длины, дифференциальная кривая «вырождается» в прямую, параллельную оси R . При максимальной же полидисперсности образец полимера площадь, отсекаемая кривой $R = f(M)$, имеет форму прямоугольника. Отсутствие разрывов на кривых $R = f(M)$ означает, что в системе имеются все фракции с молекулярной массой до M_a включительно (рис. 1.23).

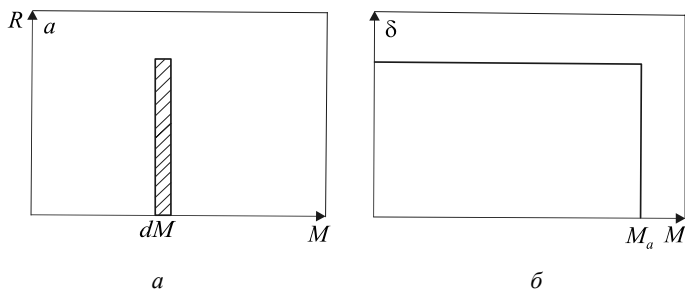


Рис. 1.23. Схема распределения по молекулярным массам монодисперсного (а) и максимально полидисперсного (б) полимеров

При наличии экстремумов на дифференциальной кривой ММР система приближается к первому крайнему случаю – к максимальной однородности. Наоборот, выпрямление кривой, наличие участков, приближающихся к параллельным относительно оси M , соответствует увеличению степени полидисперсности.

Во всех случаях площадь под интегральной кривой соответствует $\overline{M} \cdot 100$, а под дифференциальной кривой – 100, если масса фракций a_i выражена в процентах от взятой навески.

Количественная оценка степени полидисперсности. Полидисперсность полимера характеризуют степенью неоднородности (по Шульцу) U :

$$U = \overline{M_w} / \overline{M_n} - 1. \quad (1.84)$$

Очевидно, что для монодисперсного продукта $\overline{M_w} = \overline{M_n}$ и $U = 0$.

Количественное сопоставление различных дифференциальных кривых ММР для полимеров одного химического состава может быть проведено сопоставлением степеней однородности Π , определяемых по формуле Геллера – Мескина:

$$\Pi = \sum_0^n R^2 / \left(\sum_0^n R \right)^2, \quad (1.85)$$

где Π – степень однородности; n – число ступеней дифференцирования; R – высота перпендикуляра от абсциссы до точки пересечения с дифференциальной кривой на каждой ступени графического дифференцирования (рис. 1.22)

Отношение Π к $\overline{M_w}$ дает приведенную степень однородности S_{Π} :

$$S_{\Pi} = \Pi / \overline{M_w}. \quad (1.86)$$

Абсолютные значения приведенной степени однородности для одного полимера существенного интереса не представляют. Однако если сравнивать значения S_{Π} различных образцов одного и того же полимера, то оказывается, что чем ниже приведенная степень однородности, тем равномернее полимер по своему молекулярному составу.

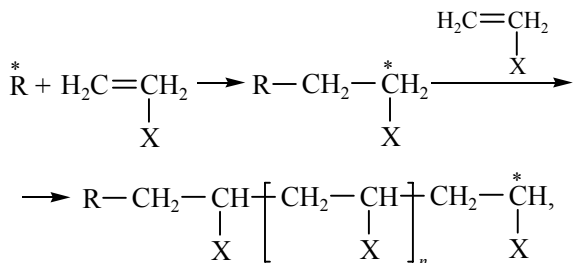
Уменьшение содержания низкомолекулярных фракций в полимере улучшает комплекс физико-механических свойств формуемых из них волокон. Содержание этих фракций не должно превышать 3–5%. С увеличением гибкости полимерных цепей влияние молекулярной однородности полимера на физико-механические свойства волокон и пленок возрастает.

Увеличение полидисперсности сравнительно гибкоцепных полимеров приводит к резкому ухудшению прочностных, и в особенности усталостных, характеристик волокон. С повышением жесткости макромолекул волокнообразующих полимеров влияние формы высокомолекулярной части ММР на механические свойства волокон проявляется в меньшей мере.

1.9. Понятие о полимеризации и поликонденсации. Термодинамика синтеза

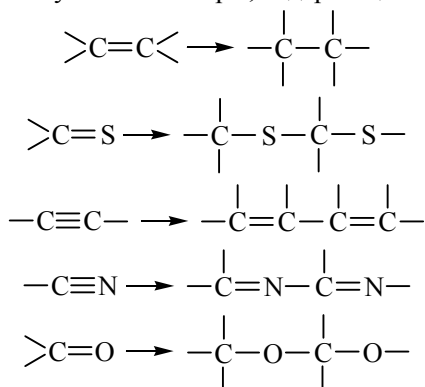
Синтез полимеров осуществляют реакциями полимеризации и поликонденсации.

При полимеризации мономеров образуются макромолекулы в результате раскрытия ненасыщенных связей в алкенах или разрыве химических связей в циклических соединениях. В обоих случаях химический остов мономера и повторяющегося звена одинаков. Рост каждой макромолекулы происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, локализованному на конце растущей цепи. При этом реакционный центр регенерируется в каждом акте роста. Применительно к непредельным мономерам процесс полимеризации можно выразить следующей схемой:

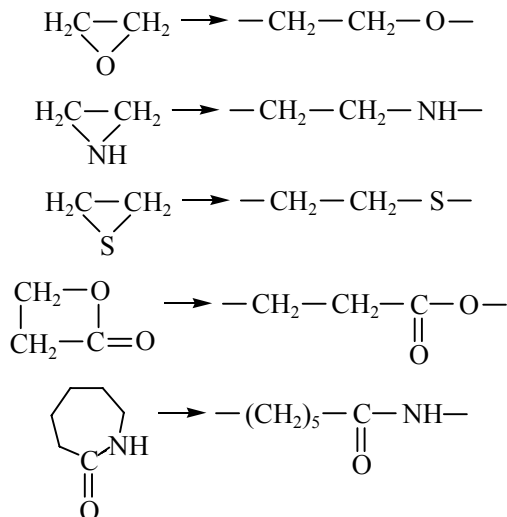


где R^* – радикал, анион, катион, комплекс; X – H, CH₃, Cl, CN и др.

1. *Полимеризация с раскрытием кратных связей.* В реакции этого типа способны вступать мономеры, содержащие кратные связи:



2. *Полимеризация с раскрытием цикла.* В реакции этого типа способны вступать мономеры, имеющие термодинамически неустойчивые циклы, обычно содержащие гетероатом.



В зависимости о природы активного центра (R^\bullet , R^- , R^+) различают радикальную, анионную и катионную полимеризации.

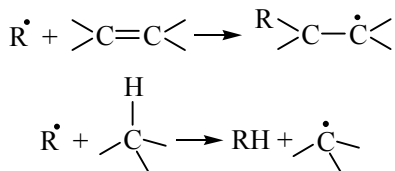
1.9.1. Свободнорадикальная полимеризация

Свободнорадикальная полимеризация – это цепная реакция, инициированная свободными радикалами, генерируемыми в реакционной среде, протекающая через образование и рост макрорадикалов. Элементарными реакциями (стадиями) радикальной полимеризации являются: инициирование радикалов, рост, обрыв и передача цепи.

Мономерами, способными вступать в радикальную полимеризацию, являются этилен, монозамещенные этилена (в качестве заместителей могут быть $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ и другие группировки), ди-, три-, тетразамещенные этилена, мономеры диенового ряда (бутадиен, изопрен), очень неустойчивые циклы.

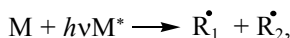
1.9.1.1. Иницирование радикальной полимеризации. Иницирование радикальной полимеризации – это процесс образования свободнорадикальных центров R^\bullet . Вследствие наличия неспаренных электронов на внешних орбитах они характеризуются электро-

фильными свойствами, способностью атаковать электронные пары π -связей и даже σ -связей мономера и превращать его в свободный радикал:



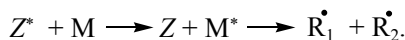
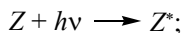
Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на системы физических факторов, а также чисто химическим путем – при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно-восстановительных процессов. Так, свободные радикалы в полимеризационной среде могут возникать в результате теплового воздействия (термическое инициирование), под действием света (фотоиницирование), радиоактивного облучения (радиационное инициирование).

Например, при фотохимическом инициировании радикалы образуются при облучении мономера УФ-светом ($\lambda < 400$ нм) по общей схеме:

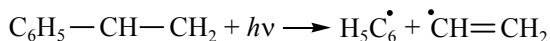


где M^* – возбужденная молекула мономера.

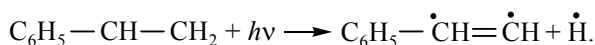
Если мономер не поглощает свет в этой области спектра, то к нему добавляют фотосенсибилизатор (Z) – соединение, передающее энергию возбуждения молекул мономера:



Так, при фотохимической полимеризации стирола для разрыва связи предлагаются следующие варианты:



или



Инициирование бирадикалом $C_6H_5-\dot{C}H-\dot{C}H_2$ маловероятно.

Однако физические способы инициирования на практике применяются редко, поскольку они не обеспечивают нужной скорости полимеризации или вызывают побочные процессы. Например, при $90^\circ C$ полимеризация стирола протекает крайне медленно.

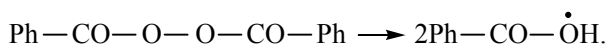
В связи с вышесказанным в промышленных условиях применяют метод химического инициатора, при котором используют вещества (инициаторы), легко распадающиеся с образованием свободных радикалов. К ним относятся пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, окислительно-восстановительные системы. В табл. 1.10 приведены характеристики некоторых инициаторов.

Таблица 1.10

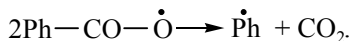
Характеристики некоторых инициаторов

Инициатор	Температура использования	Эффективность инициирования
Пероксид третбутила (ПТБ) $(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$	120–140	1,00 (стирол)
Пероксид бензоила (ПБ) $C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5$	60–80	0,83 (стирол)
Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) $(CH_3)_2C(CN)-N=N-(CN)C(CH_3)_2$	40–70	0,5–0,7
Гидропероксид кумола $C_6H_5-C(CH_3)_2-OOH$	60–100	–

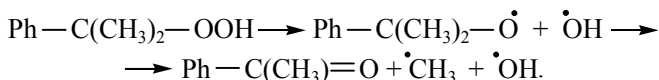
При инициировании реакции пероксидами распад на свободные радикалы протекает по схеме



Бензоатные радикалы вновь распадаются с образованием фенольного радикала и диоксида углерода:



В гидропероксидах свободные радикалы образуются при распаде связи O–O. Типичный представитель этой группы инициаторов – гидропероксид изопропилбензола – распадается на радикалы следующим образом:



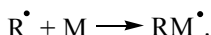
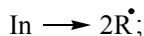
Из диазосоединений наиболее часто применяют динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), распадающийся по связям C–N на два радикала с выделением азота:



При необходимости проведения полимеризации в условиях более низких температур (до 0°C) используют окислительно-восстановительные системы, например:



Процесс иницирования характеризуется двумя последовательными реакциями, а именно: разложением инициатора (In) с образованием свободных радикалов R^\bullet и взаимодействием радикала с мономером с образованием активного центра свободно-радикального типа RM^\bullet :



Лимитирующей реакцией является стадия разложения инициатора. Скорость $v_{\text{ин}}$ иницирования может быть описана формулой

$$v_{\text{ин}} = K_{\text{ин}}[\text{In}], \quad (1.87)$$

где $K_{\text{ин}}$ – концентрация инициатора; $[\text{In}]$ – константа скорости реакции.

Следует заметить, что радикалы, образующиеся при распаде инициаторов, могут вновь соединиться главным образом в тот краткий период времени, когда они находятся в «клетке», образованной молекулами мономера и растворителя. Этот эффект называется эффектом клетки или первичной рекомбинацией. Так, при распаде ДАК от 60 до 80% возникающих цианизопропильных радикалов соединяются с молекулами мономера, образуя начальные радикалы. Остальные радикалы могут взаимодействовать между собой с образованием низкомолекулярных соединений.

Отношение числа радикалов, иницирующих полимеризацию к общему числу радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, называется эффективностью иницирования f . Величина f часто меньше единицы.

В ряде случаев концентрация мономера $[M]$ оказывает влияние на скорость иницирования. Так, эффективность инициатора f может пропорционально изменяться с концентрацией мономера, что должно приводить к линейной зависимости скорости иницирования $v_{\text{ин}}$ от концентрации мономера $[M]$.

С учетом величины f скорость иницирования определяется выражением вида:

$$v_{\text{ин}} = 2K_{\text{расп}}f[\text{In}], \quad (1.88)$$

где $K_{\text{расп}}$ – константа гомолитического распада инициатора; $2K_{\text{расп}}f = K_{\text{ин}}$.

Константа скорости распада зависит от температуры по уравнению Аррениуса:

$$K_{\text{расп}} = Ae^{-E/RT}. \quad (1.89)$$

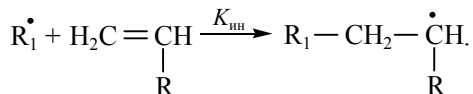
Повышение температуры повышает скорость иницирования, поэтому часто имеем дело с активацией инициаторов путем создания определенной температуры (происходит термический распад инициатора).

Однако скорость распада должна быть не очень высокой, чтобы вести процесс в изотермических условиях, так как происходит выделение тепла при распаде (распад является экзотермическим процессом). Из-за этого обстоятельства концентрация инициатора в начале реакции не должна быть слишком большой.

Энергия активации термического распада обычно высокая (120 кДж/моль), поэтому интервал температур, при которых распад инициаторов происходит с удобными скоростями, довольно узок и оптимальная температура определяется природой инициатора.

Повышение температуры благоприятствует протеканию процесса иницирования в любом случае. Однако при высоких температурах полимеры часто разрушаются, поэтому применение высоких температур ограничено. Обычно стараются процесс радикальной полимеризации вести в интервале 0–100°C.

Таким образом, реакция иницирования заключается во взаимодействии первичного радикала с молекулой мономера, в результате чего образуется радикал роста:

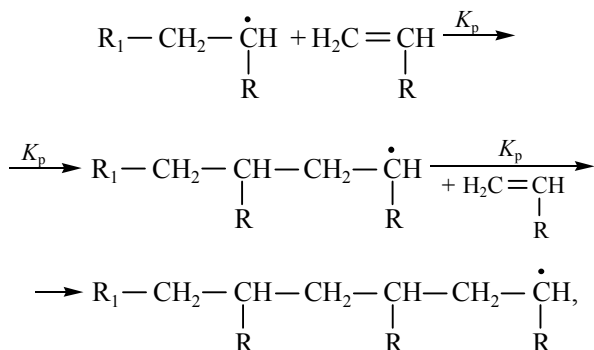


1.9.1.2. Рост цепи. Независимо от характера инициирования рост макромолекулярной цепи начинается с момента присоединения молекул мономера к первичному радикалу и продолжается до тех пор, пока растущая цепь сохраняет свойства свободного радикала. Процесс роста каждой макромолекулы длится несколько секунд или минут, и образуется полимер высокой молекулярной массы.

При образовании макромолекул на стадии роста цепи мономеры могут присоединяться к активным центрам несколькими способами:

- к концу («хвосту») одного звена присоединяется начало («голова») другого – присоединение называется «голова к хвосту»;
- конец одного мономерного звена присоединяется к концу другого – присоединение называется «хвост к хвосту»;
- начало одного мономерного звена соединяется с началом другого – присоединение «голова к голове».

Структурно-регулярным считается полимер, в котором звенья присоединяются преимущественно по типу «голова к хвосту». Присоединение «голова к голове» или «хвост к хвосту» является структурно-нерегулярным участком цепи.

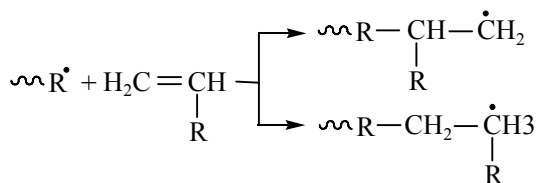


где K_p – константа скорости реакции роста цепи.

Скорость реакции роста полимерной цепи зависит от реакционной способности мономера и активности растущего полимерного радикала.

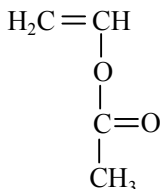
Строение образующегося полимера определяется строением мономера и условиями его полимеризации. Однако получение полимеров со стереорегулярным расположением звеньев при радикальной полимеризации затруднительно.

Присоединение растущей цепи к мономеру может осуществляться разными способами:



В приведенном случае большое значение имеет сопряжение концевой группы R^{\bullet} с атомами водорода или заместителями. В первом случае возможны стерические затруднения, если заместители и концевая группа имеют достаточно большой объем. Во втором случае присоединения происходит больший выигрыш энергии.

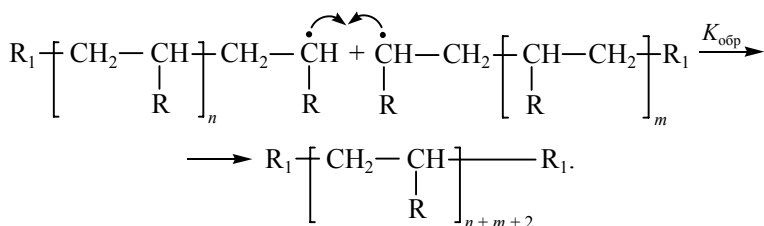
Из-за приведенной выше причины присоединение по типу «голова – хвост – голова – хвост» идет предпочтительней, чем «голова – голова – хвост – хвост». Только в случае, когда имеем маленькие заместители (или сопряжение мало), возможно образование структур «голова – голова – хвост – хвост». Подобное присоединение обнаруживается в случае мономеров с мало сопряженными и не создающими стерических затруднений заместителями (например, винилацетат):



Структура «голова к голове» и в поливинилацетате, и в получаемом из него поливиниловом спирте являются химическими дефектами, ухудшающими свойства полимера. Их количество в цепях растет с повышением температуры полимеризации.

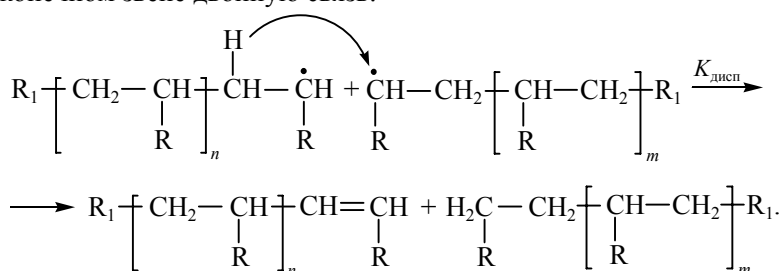
1.9.1.3. Обрыв цепи. Процесс роста каждой макромолекулы не длится бесконечно. В некоторый момент времени реакции наблюдается прекращение роста полимерной цепи и ее обрыв. На этой стадии происходит исчезновение свободного радикала.

Реакция обрыва цепи осуществляется различными путями в зависимости от природы макрорадикала, его величины и строения, вязкости среды, температуры, состава реакционной среды и т. д. Чаще всего обрыв происходит за счет соединения двух макрорадикалов между собой:



Как видно из приведенной схемы, эта реакция приводит к образованию одной макромолекулы, на обоих концах которой имеются звенья, возникшие в результате распада инициатора. Такой процесс обрыва называется рекомбинацией (соединением) макрорадикалов.

Взаимодействие двух макрорадикалов может происходить и вследствие отщепления атома водорода или галоида от конечного звена одного макрорадикала и перевода его к другому с насыщением его свободной валентности (отрыв атома водорода одним радикалом от β -углеродного атома другого радикала). В этом случае при обрыве цепи образуются две макромолекулы, одна из которых имеет в конечном звене двойную связь:

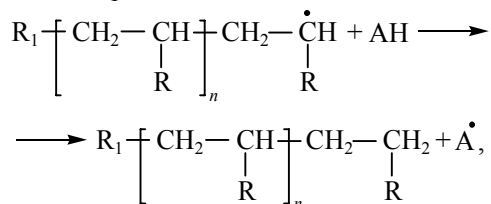


Следует заметить, что от характера обрыва цепи зависит молекулярная масса образующегося полимера. В частности, в случае обрыва цепи путем рекомбинации размер цепей будет в 2 раза больше. Установлено, что при полимеризации стирола обрыв цепи происходит путем рекомбинации, метилметакрилата – преимущественно путем диспропорционирования, а винилацетата – по обоим направлениям с преобладанием диспропорционирования.

1.9.1.4. Передача кинетической цепи. Установлено, что реакция полимеризации, состоящая из стадий иницирования, роста и обрыва цепи, обычно осложняется реакциями передачи цепи. Она приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации.

Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность их состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (передатчика цепи). В результате радикал превращается в валентнонасыщенную молекулу и образуется новый радикал, способный к продолжению кинетической цепи. Таким образом, при реакциях передачи материальная цепь обрывается, а кинетическая нет.

Реакции передачи цепи характерны для процессов полимеризации, протекающих в среде растворителя, а также для полимеризации мономеров, в молекулах которых имеются подвижные атомы или группы. Протекание реакций передачи цепи может быть обнаружено при сопоставлении молекулярной массы и скорости полимеризации при различной концентрации веществ, которые являются передаточными веществами. В общем виде передачу цепи можно представить следующим образом:



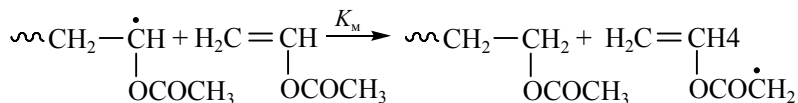
где AH – молекула с подвижным атомом водорода.

В зависимости от реакционной способности образующегося радикала скорость реакции может увеличиться, уменьшиться, остаться постоянной. В случае образования стабильных радикалов полимеризация может прекратиться совсем – это так называемое ингибирование.

Различают реакции передачи, не приводящие к ингибированию, и реакции, сопровождающиеся им. К первому типу относятся реакции передачи цепи на мономер, инициатор, растворитель, полимер, ко второму типу реакции, идущие в присутствии специальных веществ – ингибиторов или замедлителей.

В технике реакции передачи цепи имеют значение способ получения теломеров, метод определения скорости иницирования при получении полимеров заданной молекулярной массы.

1. *Передача цепи на мономер* – взаимодействие макрорадикала с мономером, приводящее к образованию полимера и новой свободно-радикальной частицы. Очевидно, что реакция передачи цепи через мономер конкурентна реакции роста цепи. Схема реакции следующая:



Как видно из схемы реакции, передача цепи при полимеризации винилацетата происходит в основном по ацетоксильной группе.

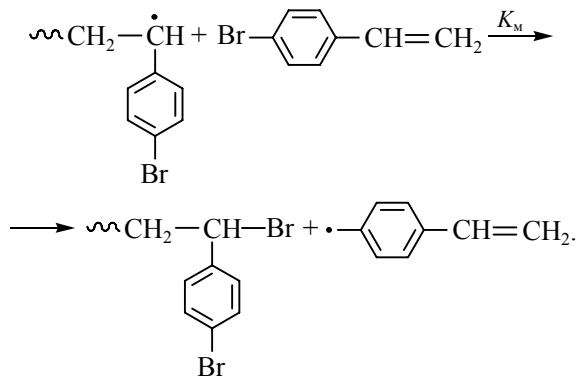
Отношение K_p/K_M называется константой передачи цепи на мономер (C_M):

$$C_M = K_p / K_M. \quad (1.90)$$

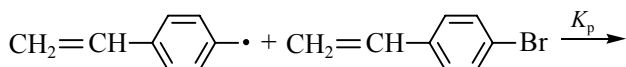
При этом активный радикал вместо того, чтобы присоединиться по двойной связи молекулы винилацетата, может оторвать один из атомов водорода ацетоксильной группы, насыщая свою свободную валентность и превращая молекулу мономера в мономерный радикал. Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы.

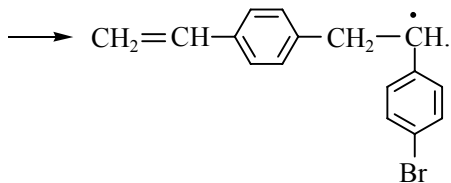
Для большинства мономеров значение $C_M = (0,1-5,0) \cdot 10^{-4}$. Для полимеризации винилацетата $C_M = 2,0 \cdot 10^{-3}$. Для аллильных мономеров, имеющих подвижный атом Н в α -положении к двойной С=С связи, C_M может быть на несколько порядков выше.

При полимеризации *n*-бромстирола происходит передача цепи в результате взаимодействия растущего полимерного радикала со связью С-Br:



Образовавшийся радикал инициирует полимеризацию непрореагировавшего *n*-бромстирола:





Скорость реакции передачи цепи через мономер (v_m) будет пропорциональна концентрации мономера и свободных радикалов, присутствующих в системе:

$$v_m = K_m [\text{R}_n^\bullet] [\text{M}], \quad (1.91)$$

где K_m – константа скорости реакции передачи цепи через мономер.

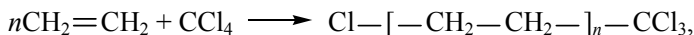
2. *Передача цепи на инициатор* – это взаимодействие макрорадикала R^\bullet с инициатором, в результате которого происходит образование полимера и новой свободно-радикальной частицы из молекулы инициатора. В такой реакции могут принимать участие инициаторы, в молекулах которых имеются подвижные атомы водорода (например, гидропероксид третичного бутила или гидропероксид кумола). Малую склонность к этой реакции проявляет динитрил изомаасляной кислоты.

3. *Передача цепи на растворитель*. При полимеризации виниловых соединений в растворителе следует учитывать передачу цепи на растворитель. Дело в том, что растворитель вступает в реакции передачи цепи, если его молекулы содержат легкоподвижные атомы или группы атомов. Скорость этих реакций можно представить уравнением:

$$v_s = K_s [\text{R}_n^\bullet]. \quad (1.92)$$

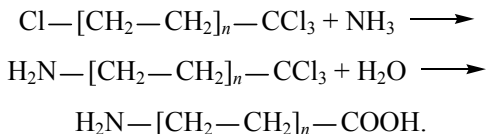
Отношение K_s/K_p носит название константы передачи цепи на растворитель (C_s). Наиболее высокие значения C_s наблюдаются для CCl_4 , CBr_4 , меркаптанов. Являясь активными передатчиками цепи, эти вещества понижают молекулярную массу полимеров.

Подбирая растворители и условия процесса, можно получить низкомолекулярные олигомеры, концевые звенья которых содержат продукты распада молекул растворителя. Такой процесс называют теломеризацией, а сами олигомеры – теломерами. Эти реакции используются в промышленности для получения соединений с активными функциональными группами. Например, при полимеризации этилена в присутствии CCl_4 получают теломеры, содержащие группы $-\text{Cl}$ и $-\text{CCl}_3$ на концах цепи.

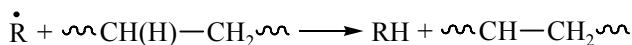


где $n = 2\text{--}15$.

Такой теломер после аминирования —Cl и гидролиза группы —CCl_3 превращается в аминокарбоновую кислоту, являющуюся техническим мономером для получения поликонденсационного полиамида:



4. *Передача цепи на полимер.* В некоторых системах, например при радикальной полимеризации этилена при высоких давлениях и температурах, большое значение приобретает реакция передачи цепи на полимер. В результате этой реакции первичный радикал или макрорадикал отрывает атом водорода от неактивной молекулы:



Вновь образовавшиеся полимерные радикалы начинают наращивать боковую цепь. Очевидно, что в результате такой реакции получают разветвленные макромолекулы.

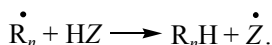
$$v_{\text{mn}} = K_{\text{mn}} [\text{R}_n^\bullet]. \quad (1.93)$$

Отношение K_{mn} / K_p носит название константы передачи цепи на полимер (C_{mn}).

Плотность ветвления представляет собой число ветвлений на одну молекулу вступившего в полимеризацию мономера. Например, при полимеризации стирола со степенью превращения до 80% одно ветвление приходится на каждые $(4\text{--}10) \cdot 10^3$ мономерных звеньев. Если такой полимер имеет молекулярную массу $10^5\text{--}10^6$, одно ветвление приходится примерно на каждую десятую макромолекулу, C_{mn} стирола равна $2 \cdot 10^{-4}$.

5. *Передача цепи на специально вводимые вещества.* К таким веществам относят регуляторы, замедлители, которые часто используют для регулирования молекулярной массы синтезируемых полимеров.

Схематично реакцию передачи цепи через специальные вещества можно представить следующим образом:



1.9.1.5. Кинетика радикальной полимеризации и влияющие на нее факторы

Кинетика радикальной полимеризации. Уравнение, связывающее скорость радикальной полимеризации v_n с концентрацией мономера $[M]$ и инициатора $[In]$, получается при двух допущениях:

а) концентрация радикалов $[R_n^\bullet]$ сначала полимеризации быстро достигает постоянного значения и дальше не меняется, так как с возрастанием концентрации радикалов во времени также возрастает скорость обрыва цепи, т. е. исчезают макрорадикалы;

б) реакционная способность макрорадикалов не зависит от их степени полимеризации.

Учитывая, что скорость полимеризации равна скорости роста цепи $v_n = v_p$, и применяя закон действия масс, получаем

$$v_n = v_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p [R_n^\bullet][M]. \quad (1.94)$$

В стационарном состоянии $[R_n^\bullet] = \text{const}$, что является следствием равенства скоростей образования и гибели радикалов.

$$K_{ин} [In] = K_{обр} [R_n^\bullet]^2. \quad (1.95)$$

Отсюда

$$[R_n^\bullet] = \left(\frac{K_{ин} [In]}{K_{обр}} \right)^{0,5}. \quad (1.96)$$

Подставляя $[R_n^\bullet]$ в уравнение скорости роста цепи, получаем

$$v_n = v_p = K_p \frac{K_{ин}^{0,5}}{K_{обр}} [M][In]^{0,5}. \quad (1.97)$$

Из полученного уравнения вытекает важнейшее правило: скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Оно является следствием бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации и служит характерной чертой процесса, позволяющей отличить радикальный механизм полимеризации от ионного, где это правило не соблюдается.

Заметим, что пропорциональность скорости полимеризации концентрации мономера в первой степени не всегда соблюдается. Как правило, эта величина несколько больше единицы, что связано

с участием мономера на стадии иницирования и в реакции передачи цепи.

Скорость полимеризации можно оценить путем определения изменения какого-либо параметра системы: плотности, показателя преломления, вязкости, светопоглощения, выделения тепла и др. Конверсия может контролироваться химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей йодометрическим или бромметрическим титрованием и др.

Влияние основных факторов на процесс радикальной полимеризации. На процесс радикальной полимеризации оказывают влияние следующие факторы: температура, давление, концентрация инициатора и мономера, гель-эффект.

Известно, что повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации. Оно оказывает существенное влияние на стадию иницирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями. Так, суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергией активации стадии иницирования ($E_{ин}$), роста (E_p) и обрыва (E_o):

$$E_a = 1/2E_{ин} + (E_p - 1/2E_o). \quad (1.98)$$

При полимеризации виниловых мономеров $E_p = 16-25$ кДж/моль, $E_o = 5-14$ кДж/моль, следовательно, $E_p - 1/2E_o = 10-23$ кДж/моль, тогда как $E_{ин} = 80-120$ кДж/моль. Отсюда следует, что повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом возрастанием скорости иницирования. Поскольку последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, это вызывает уменьшение длины кинетической и, следовательно, материальной цепи.

Повышение $v_{ин}$ приводит к росту скорости образования активных центров, увеличение их концентрации – к возрастанию скорости роста цепи в соответствии с уравнением $v_p = K_p [R_n \bullet][M]$.

Одновременно с температурой растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением $v_o = K_o [R_n \bullet]^2$.

Поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва цепи – в квадрате, это означает, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается (рис. 1.24).

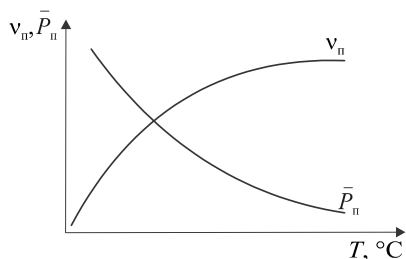


Рис. 1.24. Зависимость скорости полимеризации v_n и степени полимеризации \bar{P}_n от температуры

При очень высоких температурах возможно наличие равновесия в системе: полимеризация – деполимеризация. Это происходит при предельной температуре, когда суммарная скорость полимеризации равна нулю. Для каждой концентрации мономера есть своя предельная температура, например для чистого стирола она составляет 310°C , для метилметакрилата – 220°C .

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в 1000 раз по сравнению с атмосферным приводит к возрастанию скорости инициированной полимеризации стирола на порядок, а степени полимеризации – в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20–25% вследствие возникновения новых химических связей. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера (рис. 1.25, а).

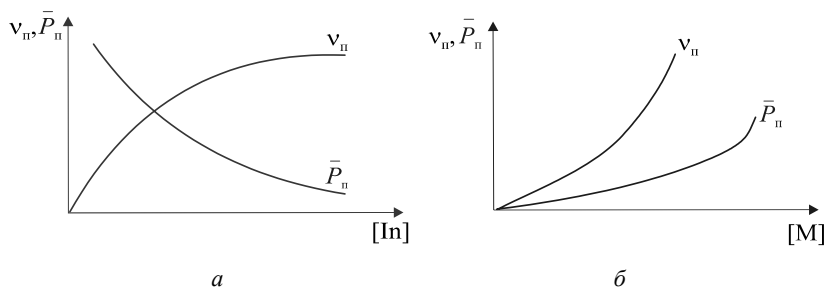


Рис. 1.25. Зависимость скорости v_n и степени полимеризации \bar{P}_n от концентраций инициатора (а) и мономера (б)

С увеличением концентрации мономера повышаются скорость и средняя степень полимеризации (рис. 1.25, б).

При полимеризации винильных мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4–5 порядков, что означает 15–25% превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название гель-эффекта. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата.

Природу гель-эффекта объясняют тем, что в высоковязких средах заметно уменьшается подвижность макрорадикалов, тогда как подвижность молекул мономера, вплоть до стеклования системы, изменяется мало. В результате уменьшаются частота столкновения радикалов и скорость бимолекулярного обрыва. Следовательно, увеличиваются среднее время жизни и стационарная концентрация радикалов и возрастают общая скорость и степень полимеризации. После стеклования системы на завершающей стадии полимеризации (80–95%) скачкообразно уменьшается подвижность мономера, и реакция полимеризации останавливается.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей. Все эти факторы уменьшают вязкость системы, и поэтому уменьшается гель-эффект или он совсем не проявляется, если реакция проводится в растворе.

1.9.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация – это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущей цепи происходит гетеролитически, активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие с противоионами ионную пару.

Степень разделения компонентов ионной пары может быть различной. Выделяют три характерных случая:

- 1) $\sim m^{\delta+} - A^{\delta-}$ или $\sim m^{\delta-} - K^{\delta+}$ – поляризованная связь;
 - 2) $\sim m^+ A^-$ или $\sim m^- K^+$ – ионная пара;
 - 3) $\sim m^+$ или $\sim m^-$ – свободные ионы,
- где A^-, K^+ – противоионы; $\sim m^+, \sim m^-$ – катионный и анионный центры.

Эти формы сильно отличаются по активности, поэтому для ионной полимеризации большое влияние на скорость процесса и структуру полимера имеет природа реакционной среды. Если активные

центры находятся в форме 2 или 3, то скорость роста цепи при ионной полимеризации выше, чем при радикальной. Например, при радикальной полимеризации стирола $K_p = 35$ л/моль·с, а при катионной – $K_p = 3,5 \cdot 10^6$ л/моль·с.

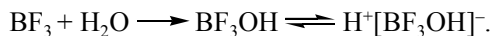
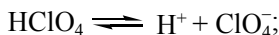
1.9.2.1. Катионная полимеризация. По катионному механизму полимеризуются производные этилена с электродонорными заместителями, карбонильные, гетероциклические соединения, а также нитрилы.

Для катионной полимеризации характерны классические стадии: инициирование, рост, обрыв и передача цепи. Растущая цепь несет положительный заряд, т. е. является катионом.

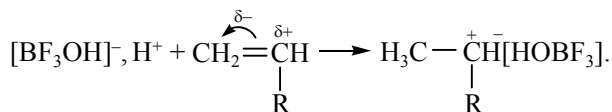
Инициирование катионной полимеризации осуществляется катализаторами, которыми являются:

- протонные кислоты: H^+ , HSO_4^- ; H^+ , CF_3COO^- ;
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя – Крафтса) общей формулы MX_n , где М – металл, X – галоген (BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$);
- галогены: I_2 , ICl , IBr ;
- соли карбония PhC^+ , A^- , где А – Cl, $SbCl_6^-$;
- соли оксония типа RO^+ , A^- , где А – $BF_3(OH)$, $SbCl_6^-$;
- алкилпроизводные металлов R_3Al , R_2Zn .

Реакция инициирования в катионной полимеризации заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простейших, но довольно редких случаях катионы получают при диссоциации катализатора, например протонных кислот, но гораздо чаще в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора:

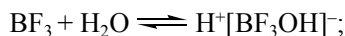


При взаимодействии с мономером катион смещает на себя электронную плотность π -связи с последующим образованием σ -связи катиона с β -углеродным атомом мономера (по отношению к заместителю):



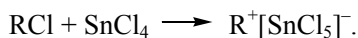
В протонных кислотах анион кислоты не должен отличаться сильной нуклеофильностью, иначе он прореагирует с протонированным олефином с образованием ковалентной связи, что приведет к обрыву цепи. Сильная нуклеофильность аниона обычно ограничивает использование большинства сильных кислот в качестве катионных катализаторов. Например, галоидсодержащие кислоты часто не применяют для этой цели из-за высокой нуклеофильности иона галогена. Однако другие сильные кислоты, такие как серная, фосфорная и хлорная, находят применение в процессах полимеризации некоторых мономеров. Молекулярные массы полимеров, полученных с использованием данных кислот, редко превышают несколько тысяч. Такие продукты используют в качестве дизельного топлива, газолина, смазывающих масел и ряда других веществ.

Катализаторы Фриделя – Крафтса, применяемые в качестве протонных кислот, требуют присутствия какого-либо сокатализатора, который действует как донор протонов. В частности, катализатором может быть вода, органическая кислота и даже органический углеводород. Так, например, изобутилен не чувствителен к сухому трехфтористому бору, но мгновенно полимеризуется при добавлении следов воды. Сокатализатор (вода) реагирует с трехфтористым бором, образуя комплекс-сокатализатор, который затем продолжает протонировать алкены и инициировать рост цепи:

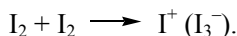


В большинстве случаев максимальной скорости полимеризации соответствует некоторое определенное соотношение катализатор – сокатализатор. Выше и ниже этого оптимального значения отношения сокатализатор – катализатор скорость полимеризации уменьшается.

При взаимодействии алкилгалогенидов с катализаторами Фриделя – Крафтса может образовываться ион карбония, способный инициировать катионную полимеризацию, например:



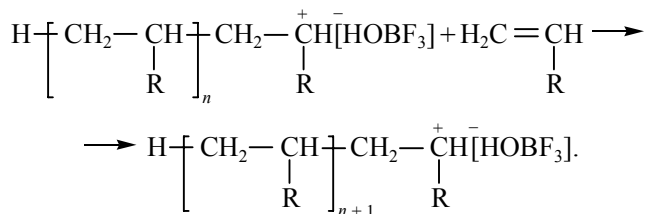
Молекулярный йод инициирует полимеризацию алкена путем реакции:



Излучение высокой энергии – γ -лучи, электроны и нейтроны – может инициировать как радикальную, так и ионную полимеризацию в зависимости от температуры и применяемых в конкретном случае мономера и растворителей.

Стабильные ионы карбония являются эффективными возбудителями полимеризации ряда алкенов. Например, при полимеризации N-винилкарбазола в присутствии $C_7H_7^+SbCl_4^-$ полагают, что инициирование идет практически мгновенно путем прямого присоединения катиона $C_7H_7^+$ к мономеру.

Рост цепи при катионной полимеризации заключается в последовательном присоединении молекул мономера к макрокатионам или путем его внедрения по ионной паре, находящейся на концах растущих цепей:



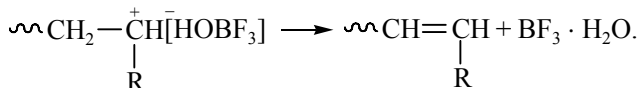
Предполагают, что это присоединение происходит внедрением мономера между ионом карбония и его отрицательным противоионом. Каждый акт присоединения мономера к активному центру сопровождается генерированием карбкатиона на конце цепи. В этом случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту».

Скорость роста цепи при катионной полимеризации зависит от степени разделенности ионов в ионной паре $\sim M^+A^-$. Наиболее активными являются свободные ионы. Поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации (вследствие увеличения степени диссоциации ионной пары). Характерной особенностью катионной полимеризации является наличие отрицательных значений энергии активации, что также связано с диссоциацией ионной пары, поскольку эта реакция обычно экзотермическая.

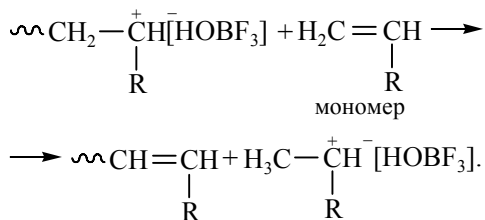
Скорость роста цепи выражается уравнением:

$$V_p = K [M_n^+] [M]. \quad (1.99)$$

Обрыв цепи в катионной полимеризации чаще всего является мономолекулярной реакцией дезактивации активного центра путем внутримолекулярной передачи протона:



Передача цепи на мономер играет исключительную роль в катионной полимеризации, так как определяет предельное значение молекулярной массы полимера. Эта реакция протекает в результате межмолекулярной передачи протона:



Кинетическая цепь при этом не обрывается, так как иницирующая ионная пара регенерируется. Присутствующие в полимеризационной системе растворители, примеси также могут обрывать растущую цепь путем переноса протона с образованием ковалентной связи в отрицательном фрагменте на конце цепи.

Обычно энергия активации передачи цепи при катионной полимеризации положительна, поэтому для увеличения молекулярной массы полимера катионную полимеризацию проводят при низких температурах (до -80°C). Поскольку суммарная энергия активации катионной полимеризации отрицательна, то понижение температуры обычно увеличивает и молекулярную массу и скорость процесса. В большинстве случаев скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрациям мономера и катализатора.

Катионная полимеризация имеет преимущество по сравнению с радикальной не только в скорости процесса, но и в регулярности структуры макромолекулы (присоединение по типу «голова к хвосту»), поскольку в катионной полимеризации катализатор участвует на всех стадиях процесса. Уравнения скорости и степени полимеризации выводят аналогично уравнениям для радикальной полимеризации.

Чем больше полярность среды, тем выше степень разделения ионной пары и выше скорость процесса катионной полимеризации.

В табл. 1.11 отражено влияние различных сред на скорость протекания полимеризации α -метилстирола под действием $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1.11

Влияние растворителя на полимеризацию α -метилстирола

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость среды ϵ	Относительная скорость полимеризации
Циклогексан	1,9	1,0
Дихлорэтан	10,0	2,6
Нитроэтан	28,0	16,3
Нитробензол	36,0	120,0

Как следует из приведенных в таблице данных, среда является эффективным регулятором процесса ионной полимеризации. Среди важнейших полимеров, получаемых с помощью катионной полимеризации, можно выделить полиизобутилен (благодаря плохой газопроницаемости этого полимера, его часто применяют в производстве различных камер) и бутилкаучук, а также сополимеры триоксана и этиленоксида, поливинилизобутиловый эфир.

Таким образом, катионная полимеризация алкенов протекает в высшей степени избирательно. Избирательность катионной полимеризации обусловлена весьма строгими требованиями стабилизации катионных растущих частиц. Использование катионной полимеризации в промышленности ограничено вследствие отмеченной выше высокой селективности катионной полимеризации по сравнению с радикальной, а также вследствие развития ионно-координационной полимеризации.

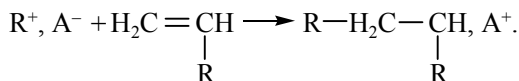
Для катионной полимеризации характерно большое разнообразие способов инициирования и обрыва цепи. В отличие от радикальной полимеризации обрыв цепи обычно протекает вследствие мономолекулярной реакции растущей цепи или при передаче цепи на мономер либо растворитель.

Реакция роста цепи в некоторых случаях осложняется реакцией внутримолекулярной перегруппировки.

Установлено, что характер реакционной среды играет наиболее важную роль в катионной полимеризации. При увеличении сольватирующей способности реакционной среды обычно наблюдается сильное повышение скорости и степени полимеризации. Характер отрицательного противоиона также может оказывать влияние на катионную полимеризацию, чем больше и чем слабее связан противоион, тем легче происходит рост цепи.

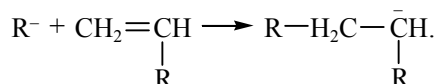
Установлено, что для многих полимеризующихся стадий величина энергии активации полимеризации отрицательная и наблюдается необычное явление – увеличение скорости полимеризации с понижением температуры. Знак и величина энергии активации изменяются для разных мономеров. Скорости катионной полимеризации не меняются так сильно в зависимости от температуры, как скорости радикальной полимеризации.

1.9.2.2. Анионная полимеризация. Анионной полимеризацией называют процессы, в которых растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион). Акт роста цепи заключается в нуклеофильной атаке аниона R^- на β -углеродный атом мономера, в результате чего возникает новая σ -связь, а пара электронов π -связи смещается на конечный α -атом углерода:



где R^- – анион с противоионом A^+ , начинающий полимеризацию.

Реакция инициирования включает присоединение отрицательного фрагмента с образованием карбаниона:



Здесь возможны различные состояния активных центров – от поляризованных молекул до свободных анионов.

Различие в заряде активных центров обуславливает избирательную способность многих мономеров полимеризоваться только по одному из двух ионных механизмов.

Способность к анионной полимеризации типична для мономеров винилового типа, содержащих электроноакцепторные заместители, понижающие электронную плотность у двойной связи, например $-NO_2$, $-CN$, $-COOR$, $-CH=CH_2$, $-CH=C(CN)_2$, $-CH=C(NO_2)_2$. К анионной полимеризации также склонны многие из карбонилсодержащих соединений и гетероциклов. α -Олефины не полимеризуются. Наиболее распространенные мономеры обладают активностью в следующем ряду:

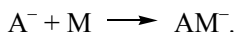
акрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен > α -метилстирол

Анионная полимеризация в качестве цепной протекает по механизму, включающему инициирование, рост, обрыв и передачу цепи.

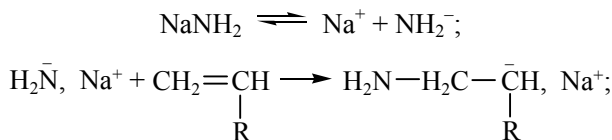
Инициирование, т. е. образование активного центра полимеризации, происходит по-разному в зависимости от природы катализатора, а также от условий реакции. Катализаторами анионной полимеризации являются: основания Льюиса (доноры электронов); щелочные металлы и производные металлов 1-й и 2-й групп (алкилы, арилы, амиды), а также комплексные соединения щелочных металлов с ароматическими соединениями, чаще с нафталином. Активным центром при анионной полимеризации считается трехвалентный отрицательно заряженный атом углерода.

Инициирование алкенов происходит за счет присоединения к мономеру молекул инициатора, свободного аниона или в результате переноса электрона на мономер с иницирующего анион-радикала или металла. Рассмотрим различные механизмы инициирования в присутствии катализаторов, наиболее широко используемых на практике:

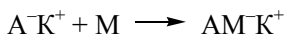
а) взаимодействие мономера со свободным анионом:



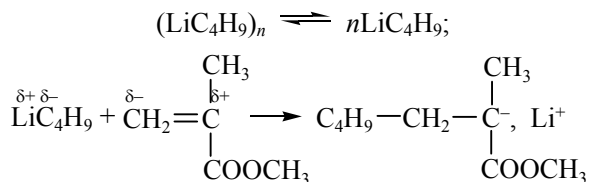
Такой тип инициирования наблюдается при возбуждении полимеризации амидами металлов в жидком аммиаке при низкой температуре:



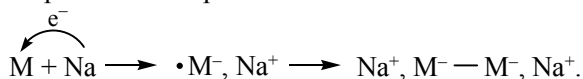
б) взаимодействие мономера с полярными соединениями основного характера:



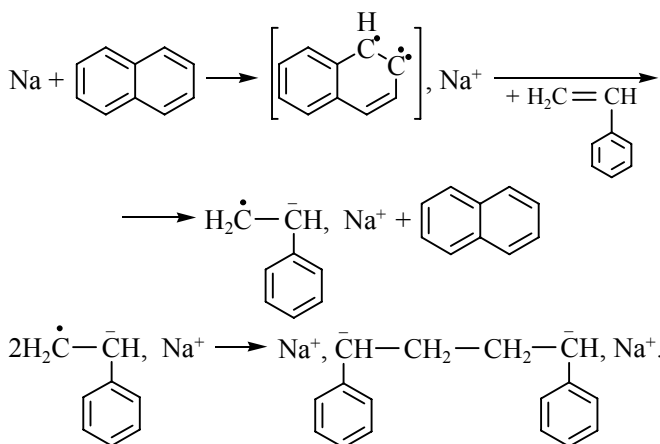
В качестве катализаторов могут выступать LiC_4H_9 (бутиллитий), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Na}$ (натрий нафталин) и др. В случае бутиллития инициирование включает две стадии: разрушение ассоциатов и собственно инициирование:



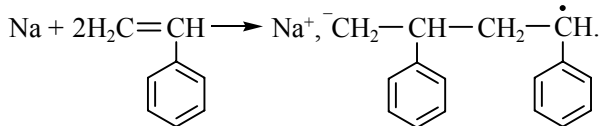
в) инициирование, при котором происходит перенос электрона от катализатора на мономер:



Акту инициирования с участием металла предшествует стадия образования комплекса с переносом заряда между катализатором и мономером.

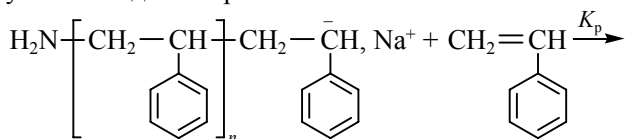


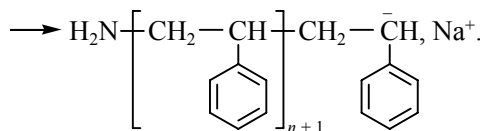
При полимеризации виниловых мономеров анион-радикал образуется в результате присоединения двух молекул мономера:



Существование анион-радикала доказано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

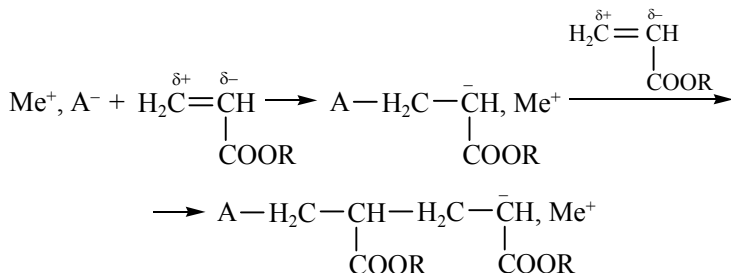
В наиболее простых случаях анионной полимеризации рост цепи можно рассматривать как последовательность актов присоединения мономера к макроаниону, как, например, при полимеризации, инициируемой амидом натрия:





Однако во многих случаях акту присоединения мономера к макроаниону предшествует его взаимодействие с координационно-насыщенным противоионом либо диполь-дипольное или ион-дипольное взаимодействие с ионной парой.

В ходе полимеризации происходит регулирование структуры цепи. Так, в присутствии свободных анионов мономер присоединяется со стороны углеродного атома с наименьшей электронной плотностью:



где Me – Li, Na, K.

При этом образуется полимер регулярного строения.

Принципиальной особенностью анионной полимеризации является то, что в определенных условиях она протекает без реакции обрыва и передачи цепи. При этом образуются «живые» полимеры, у которых после исчерпания мономера активные центры на концах цепей сохраняются и могут существовать неопределенно долгое время. Если к такому полимеру добавить мономер, то полимеризация возобновляется. При добавлении другого мономера может быть получен блок-сополимер. В условиях образования «живых» цепей может быть получен строго моодисперсный полимер. В этом случае $v_{\text{ин}}$ должна быть много больше скорости роста, т. е. $K_{\text{ин}} \gg K_{\text{р}}$. Тогда скорость и степень полимеризации выражается уравнениями:

$$v_{\text{р}} = K_{\text{р}}[\text{M}][\text{C}_0]; \quad (1.100)$$

$$\bar{P}_n = X \frac{n[\text{M}]_0}{[\text{C}_0]}, \quad (1.101)$$

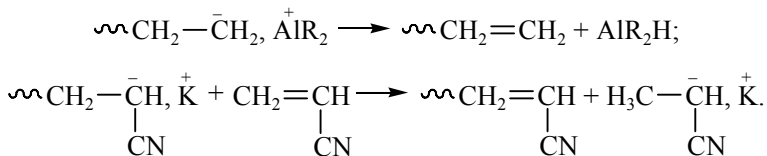
где $[M]_0$, $[M]$ – начальная и текущая концентрации мономера; $[C_0]$ – начальная концентрация катализатора; X – степень превращения мономера, $X = 1 - [M]/[M]_0$; n – число растущих концов в макромолекуле.

Существование «живых» полимеров возможно при определенных условиях, а именно:

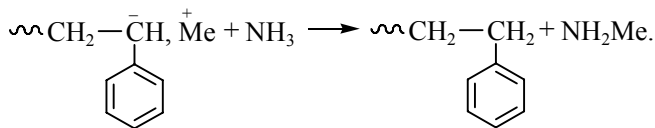
- при относительно низких температурах;
- отсутствию в системе протонодонорных реагентов (спиртов, аминов, воды и др.);
- инертной атмосфере.

Такая безобрывная полимеризация имеет место при использовании в качестве катализаторов металлов или арилов металлов, в качестве мономера – неполярных непредельных углеводородов (стирола, диенов).

Реакциями ограничения цепи называют всякие реакции, в результате которых прекращаются повторные акты роста. Для разных систем общей реакцией обрыва цепи является перенос гидрид-иона (H^-) на противоион или мономер:



Первый тип реакции характерен для полимеризации этилена, а второй – акрилонитрила. При наличии в системе растворителя может иметь место передача цепи на растворитель и мономер:



В настоящее время методом анионной полимеризации осуществляется промышленное производство каучуков, полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силоксанов и др.

Концентрации катализатора и мономера влияют на скорость полимеризации. Полярность среды и температура полимеризации оказывают влияние на скорость роста цепи и на природу получаемого полимера. Так, при полимеризации стирола при одинаковой температуре

и природе противоиона K_p возрастает с ростом полярности среды. При снижении температуры скорость полимеризации уменьшается. Как влияют тип растворителя и температура на скорость анионной полимеризации стирола, свидетельствуют данные, приведенные в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Влияние растворителя и температуры на скорость полимеризации стирола (противоион Na^+)

Растворитель	Диоксан	Тetraгидронафталин	
T, K	298,0	298,0	275,0
$K_p, M^3/(кмоль \cdot c)$	5,0	600,0	183,0
ϵ	2,2	7,6	7,6

При высокой полярности растворителя, а следовательно, и высокой сольватирующей способности происходит разделение ионной пары и образование свободных карбанионов, которые в сотни раз активнее ионных пар в реакциях роста цепи.

Большое влияние на скорость полимеризации оказывает природа иона щелочного металла. Обычно скорость роста цепи возрастает с увеличением радиуса катиона, что связано с уменьшением сольватирующей способности. Так, в ряду $Cs < Rb < K < Na \ll Li$ наименьшая сольватирующая способность у катиона Cs, наибольшая у Li, поэтому скорость полимеризации при использовании литиевого катализатора наименьшая. Например, для полимеризации бутадиена в тетрагидрофуране при различных температурах были получены данные, представленные в табл. 1.13.

Таблица 1.13

Влияние иона щелочного металла на скорость полимеризации бутадиена

T, K	$K_p, M^3/(кмоль \cdot c)$		
	Li	Na	K
283	0,85	5,4	70,0
243	0,14	1,8	17,0
217	0,03	0,6	3,1

Следует отметить, что природа щелочного металла при анионной полимеризации оказывает влияние на структуру получаемого полимера, например полиизопрена. При использовании литиевого катализатора содержание *цис*-1,4-звеньев составляет 94%, а 3,4-звеньев –

6%, а при использовании калиевого противоиона: *транс*-1,4-звеньев – 52%, 1,2-звеньев – 8%, 3,4-звеньев – 40%.

Таким образом, при анионной полимеризации открываются возможности более широкого регулирования структуры полимеров.

Тип растворителя влияет и на молекулярную массу полимера. В табл. 1.14 приведены соответствующие данные, из которых видно, что в среде толуола, который легко вступает в реакцию переноса цепи, молекулярная масса ниже.

Таблица 1.14

Влияние типа растворителя на молекулярную массу (M) ряда полимеров

Мономер	Растворитель	$M \cdot 10^{-3}$
Изопрен	Бензол	168,0
	Толуол	7,4
Бутадиен	Бензол	363,0
	Толуол	41,7

1.9.2.3. Анионно-координационная полимеризация. Анионно-координационная полимеризация алкенов отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:

- соединения Циглера – Натта;
- π -аллильные комплексы переходных металлов;
- оксидно-металлические катализаторы.

Варьируя состав и способ получения катализаторов, можно регулировать их каталитическую активность и стереоспецифическое действие, т. е. способность «отбирать» при полимеризации мономерные звенья определенной конфигурации и ориентировать их при подходе к активному центру. Состав этих катализаторов сложен.

Наибольшее значение данные катализаторы имеют при полимеризации этилена, пропилена, бутадиена, изопрена.

Процесс присоединения мономера к растущей макромолекуле при помощи координационных комплексов включает следующие основные стадии:

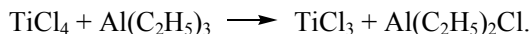
- диффузию молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр;

- адсорбцию и ориентацию мономера на поверхности катализатора (образование комплекса);
- соединение вошедшего в комплекс мономерного звена с активным центром, сопровождающееся переходом этого центра на вновь присоединившееся звено;
- отделение от катализатора полимеризационных звеньев.

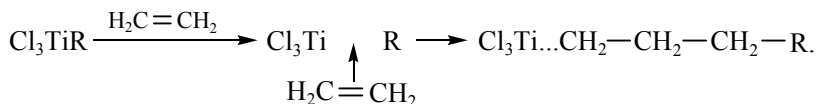
Ниже рассмотрим механизм действия каталитических систем стереоспецифического действия.

В 1955 г. немецкий химик Циглер предложил каталитическую систему, состоящую из триэтилалюминия и четыреххлористого титана для синтеза полиэтилена в мягких условиях ($T = 50\text{--}80^\circ\text{C}$, $P \approx 1$ МПа). Итальянский химик Натта применил эту систему для синтеза полиэтилена и полистирола и объяснил механизм ее действия.

В настоящее время к группам катализаторов Циглера – Натта относят каталитические системы, образующиеся при взаимодействии органических соединений непереходных металлов элементов I–III групп и солей переходных элементов IV–VIII групп таблицы Д. И. Менделеева. Наибольшее промышленное применение получил комплекс, образующийся при взаимодействии TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. При таком взаимодействии протекает ряд химических реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление до TiCl_3 :

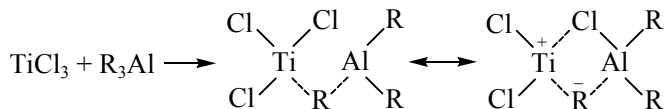


Известны гетерогенные и гомогенные катализаторы Циглера – Натта. На первых получают в основном изотактические полимеры, а на вторых – изо- и синдиотактические. Детальный механизм полимеризации олефинов на катализаторах Циглера – Натта до сих пор обсуждается, однако установлено, что на первой стадии происходит алкилирование четыреххлористого титана триэтилалюминием и далее присоединение мономера по лабильной связи $\text{Ti}-\text{C}$. Существует две точки зрения. Согласно первой, на поверхности кристалла TiCl_3 образуется активный центр, содержащий Ti^{3+} , на котором мономер координируется, а затем внедряется по связи $\text{Ti}-\text{C}$:

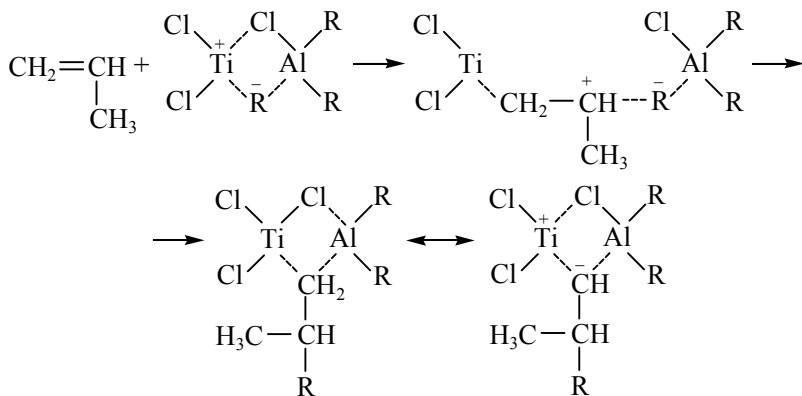


Координация способствует ослаблению связи титан – углерод, а также обеспечивает присоединение мономера в определенном пространственном положении.

Согласно второй точке зрения, механизм полимеризации предусматривает участие хлоридалкилалюминия в активном центре, представляющем собой координационный комплекс, в котором атом Ti образует трехцентровую двухэлектронную связь с аллильной группой, а атом Al – двухцентровую координационную связь с атомом хлора хлорида титана (мостиковые связи).



В реакции инициирования мономер координируется на положительно поляризованном атоме титана, образуя π -комплекс, который затем переходит в σ -комплекс. В результате этих превращений мономер внедряется по связи Ti–C и структура активного центра последовательно воспроизводится:



Один из атомов углерода молекулы мономера, соединенный с атомами титана и алюминия, остается в цикле, а исходная аллильная группа катализатора удаляется из цикла вместе с другим атомом углерода винилового мономера. При росте цепи каждая последующая молекула мономера вытесняет из цикла катализатора каждое предыдущее мономерное звено.

Последующие акты роста протекают аналогично. Из схемы видно, что на активном конце цепи находится отрицательный заряд,

поэтому полимеризацию на катализаторах Циглера – Натта относят к анионно-координационной.

Обрыв цепи при полимеризации на этих катализаторах происходит в результате тех же реакций, что при обычной анионной полимеризации, в частности в результате переноса гидрид-иона на мономер или противоион.

Поскольку каждая последующая молекула мономера (например, пропилена) вытесняет каждое предыдущее мономерное звено растущей цепи из структуры комплексного катализатора, то обеспечивается строго определенное пространственное расположение заместителей при атоме углерода (метильных групп пропилена) относительно плоскости основной молекулярной цепи полимера, т. е. стереорегулярность.

Пропилен полимеризуется с высокими скоростями с образованием изотактического полипропилена, также образуется линейный высокомолекулярный полиэтилен низкого давления (высокой плотности).

Было обнаружено, что катализаторы Циглера – Натта позволяют получить целый ряд стереорегулярных полимеров. Один и тот же мономер в присутствии разных катализаторов полимеризуется с образованием различных продуктов. Например, при наличии разных катализаторов в системе полимеризации бутадиена можно получить полибутадиен различного строения (табл. 1.15).

Таблица 1.15

Влияние катализатора на строение полибутадиена

Катализатор	<i>Цис-</i>	<i>Транс-</i>	1,2-	3,4-
$\text{AlR}_3 - \text{TiCl}_4$	4	96	0	0
$\text{AlR}_3 - \text{TiOR}_4$	0	100	0	0
$\text{AlR}_3 - \text{V}(\text{AuAs}_3)$	0	0	0	100

Следует заметить, что полимер, образующийся при полимеризации на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта, имеет широкое ММР, например, у полиэтилена $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 5-20$ и у полипропилена порядка 5–15. Такое широкое ММР может быть обусловлено активностью отдельных активных центров, длительностью достижения стационарного состояния, лимитирующей ролью диффузионного фактора на заключительных этапах полимеризации. Гомогенная полимеризация характеризуется значительно более узким ММР.

Энергия активации равна 12,5–62,8 кДж/моль и складывается из энергии активации стадий инициирования, роста и обрыва цепи, а также теплоты стадий адсорбции.

Обычно процесс ведут при 70–100°C. При более высокой температуре полимеризация не идет стереоспецифично, причем скорость ее вследствие разложения катализатора тоже понижается.

Большое влияние на активность катализатора оказывает мольное соотношение $\text{Al}(\text{R})_3\text{Al}$ (где R – CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9) и TiCl_3 , оптимальный состав катализатора примерно следующий:



В присутствии катализаторов Циглера – Натта полимеризуются многие мономеры, в том числе этилен, α -олефины и стирол; 1,1-дизамещенные этилены (например, изобутилен) полимеризуются в присутствии таких катализаторов по ионному механизму, а не по анионно-координационному. Ряд мономеров диенового и ацетиленового типа также полимеризуются под действием катализаторов Циглера – Натта.

Такие полярные мономеры, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты, полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера – Натта, однако реакция идет по радикальному или ионному механизму.

Ряд полярных мономеров, содержащих электронодонорные атомы, такие как азот и кислород, не полимеризуются в присутствии вышеуказанных катализаторов. Дело в том, что эти мономеры деактивируют катализатор, образуя с ним прочные комплексы или реагируя необратимо с одним из его компонентов.

Полярные мономеры можно заполимеризовать на катализаторах Циглера – Натта, если полярные атомы или группы экранировать объемными заместителями. Так, мономеры с гидроксильными или аминными группами полимеризуются, если эти группы превратить в группы $-\text{O}-\text{SiR}_2$ и $-\text{NR}_2$ соответственно.

1.9.3. Технические способы проведения полимеризации

Каждый из способов полимеризации имеет свои преимущества и недостатки. Выбор способа определяется требованиями, предъявляемыми к полимеру, условиям его дальнейшей переработки и применения, а также экономическими и экологическими соображениями.

1.9.3.1. Полимеризация в массе. Полимеризация протекает в массе жидкого или твердого мономера. Ее проводят в реакторах – полимеризаторах или в специальных формах. Если образующийся полимер не растворим в исходном мономере, то он образуется в виде порошка или пористых частиц, если же растворим в мономере, то образуется масса или блок заполимеризовавшегося материала. Полимеризацией в массе получают полиметилметакрилат (оргстекло), полистирол, поливинилхлорид. Процесс может проводиться по периодической или непрерывной схемам.

Для инициирования полимеризации применяют инициаторы. При производстве полистирола используют термическое (нагревание), фотохимическое и радиационное инициирование. Основным недостатком этого способа является трудность отвода тепла, выделяющегося при полимеризации, так как расплавы полимера имеют плохую теплопроводность. Кроме того, из-за высоковязкой среды возникают местные перегревы полимера, что, во-первых, приводит к активации процесса передачи цепи на полимер и образованию разветвленных макромолекул, во-вторых, получаемый полимер имеет широкое молекулярно-массовое распределение и ухудшенные свойства. Частично этого недостатка можно избежать, осуществляя технологический процесс по непрерывной схеме в нескольких реакторах, расположенных каскадно. Жидкий полимер перемещается из реактора в реактор, степень полимеризации и вязкость расплава постепенно нарастают. В конце синтеза осуществляется грануляция.

Преимуществом полимеризации в массе является чистота и прозрачность, повышенные диэлектрические и оптические свойства материала, которые широко применяются в качестве оргстекла и для электроизоляции.

1.9.3.2. Полимеризация в растворе. Ее проводят гомогенным или гетерогенным способами. В первом случае и мономер, и полимер растворяются в растворителе, а готовый продукт представляет собой раствор полимера (лак). Поэтому эту разновидность полимеризации называют лаковой. Метод удобен тогда, когда полимер нужно подвергать дальнейшим химическим превращениям в растворенном состоянии или когда получаемый лак полимера непосредственно используется для изготовления клеев, покрытий, связующих для композиционных материалов.

Во втором случае мономер растворяется в растворителе, а полимер не растворяется. По мере образования полимер выпадает в осадок. Эта разновидность полимеризации называется полимеризацией в осадителе. Широко применяется в технике. В растворах осуществляют все варианты ионной полимеризации, процесс идет в более мягких условиях, чем в массе.

Растворитель снижает вязкость реакционной смеси, что облегчает перемешивание и отвод избыточного тепла. Молекулярная масса полимера, синтезированного в растворе, как правило, ниже, а полидисперсность выше, чем у полимера, полученного в массе. Молекулярные параметры полимера можно варьировать, изменяя концентрацию раствора и природу растворителя.

Полимеризация в растворе – промышленный метод многих крупных и среднетоннажных полимеров, получаемых радикальными и ионными реакциями. По радикальному механизму получают поливинилацетат и некоторые полиакрилаты, а по ионному и ионно-координационному механизму – полиэтилен, полипропилен и их сополимеры.

Недостатки этого метода: необходимость регенерации растворителя, что усложняет и удорожает производство, а также взрыво- и пожароопасность производства при применении легковоспламеняемых растворителей. Кроме того, нужно очищать полимер от катализатора и растворителя, что создает определенную экологическую нагрузку на окружающую среду и неблагоприятные условия работы персонала, так как приходится работать с ядовитыми веществами.

1.9.3.3. Полимеризация в эмульсии. Наиболее распространенный промышленный способ полимеризации в эмульсии заключается в предварительном диспергировании мономера (дисперсная фаза) в воде (дисперсионная среда). Мономер и полимер практически не растворяются в воде, поэтому образуется эмульсия мономера. Размер капель мономера от 1 до 1000 мкм. Для придания эмульсии устойчивости вводят эмульгатор: ПАВ (олеаты и лаураты щелочных металлов, натриевые соли жирных ароматических сульфокислот и др.).

Молекулы эмульгатора обладают сродством к мономеру, и к воде. Адсорбируясь на поверхности раздела мономер – вода, они снижают поверхностное натяжение, образуют плотный защитный слой, который препятствует слипанию (коалесценции) капель мономера. При высоких концентрациях эмульгатора в реакционной среде

образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде крупных капель, стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе в 10 раз больше числа капель мономера.

Полимеризацию обычно инициируют водно-растворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами. Полимеризация начинается в мицеллах размером около 10 мкм, которые скоро превращаются в частицы полимера, окруженные слоем эмульгатора толщиной 0,1 мкм, т. е. в латексные частицы.

На начальной стадии процесса увеличиваются число и размер латексных частиц, а после исчерпания эмульгатора – лишь размер частиц за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера. Образующаяся коллоидная система называется латексом и представляет собой дисперсию полимерных частиц в воде размером 10^{-3} – 10^{-4} мм.

Достоинства: очень высокая скорость процесса и высокая степень полимеризации полимера, а кроме того, и его выход. Вместе с тем наличие большого количества воды, интенсивное перемешивание массы обеспечивают хороший теплоотвод на протяжении всего процесса. Это определяет техническую ценность и преимущество эмульсионной полимеризации перед полимеризациями в массе и растворе, когда в конце реакции возникают трудности с перемешиванием среды и отводом тепла из-за ее высокой вязкости.

Полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией, применяют непосредственно в виде латекса или порошка, выделяемого из латекса коагуляцией электролитами (солями или кислотами). Этим методом получают ПВА, ПВХ, некоторые сорта каучуков. Из латексов производят эмульсионные краски, искусственную кожу, а также клеи и пропиточные составы.

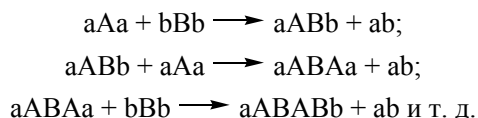
Недостатки: полимер всегда загрязнен остатками эмульгатора, а так как эмульгатор является электролитом, то его присутствие в полимере ухудшает диэлектрические свойства полимера.

1.9.3.4. Полимеризация в суспензии. По технологическому оформлению она аналогична эмульсионной полимеризации, но в отличие от нее образование полимера происходит не в мицеллах, а в каплях чистого мономера. Суспензионную полимеризацию проводят путем интенсивного перемешивания полимера с водой, при этом получается дисперсия. Диаметр капель мономера составляет 10–500 мкм.

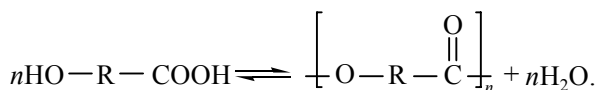
Во избежание слияния капель добавляют водно-растворимые стабилизаторы дисперсии: поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу. Количество стабилизатора, его природа и скорость перемешивания определяют такой размер капель мономера, при котором каждую каплю можно рассматривать как мини-блок с протекающей в нем полимеризацией. При суспензионной полимеризации применяют инициаторы, растворимые в мономере и не растворимые в воде. Полимеры образуются в виде шарообразных частиц (бисера), которые легко оседают при прекращении перемешивания без введения коагулятора. Суспензионную полимеризацию называют бисерной. Полимеры, синтезируемые в суспензии, имеют диэлектрические свойства лучшие, чем у полимеров, полученных в эмульсии, а изделия из них более прозрачны. Этим методом получают ПВХ, ПВА, полистирол, полиметилметакрилат.

1.9.4. Ступенчатые процессы поликонденсации

Поликонденсация – ступенчатый процесс образования полимеров из двух или более мономеров, содержащих две и более функциональные группы. Процесс сопровождается выделением низкомолекулярного вещества (H_2O , HCl , спирты и др.). Химический состав повторяющегося звена полимера не равен сумме составов молекул исходных мономеров. В общем виде поликонденсация представляется схемой



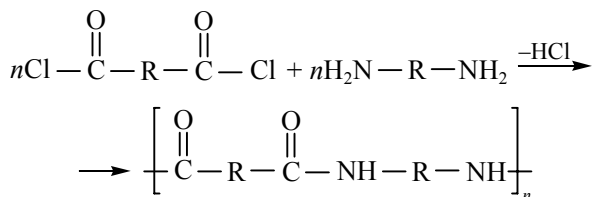
Как и в цепных процессах образования макромолекул, строение и реакционная способность мономеров для поликонденсационного метода синтеза полимеров играют решающую роль. Для образования цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая из них прореагировала двумя реакционными центрами, например:



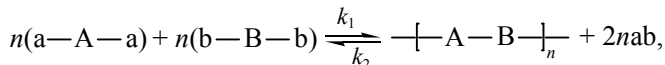
Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии, в результате которого образуется межзвенная связь.

Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющую характерную реакционную способность. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Так, в функциональных группах $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ реакционными центрами являются атомы водорода, а в группе $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ – атом азота. В принципе в зависимости от условий и типа реакции одна и та же функциональная группа может иметь различные реакционные центры. Так, при нейтрализации в группе $-\text{COOH}$ реакционным центром является атом Н, а при реакции со спиртом (этерификация) – атом кислорода группы OH . В химии высокомолекулярных соединений чаще используют термин «функциональная группа».

Важной характеристикой мономеров является их функциональность – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи, например, при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов:



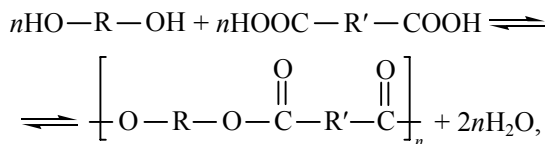
1.9.4.1. Равновесие в поликонденсационных процессах. Как и любой химический процесс, поликонденсация, представленная в общем виде уравнением



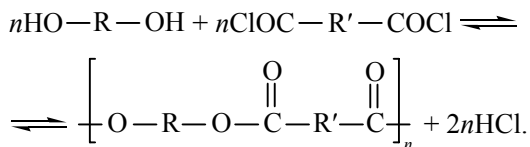
характеризуется определенными константами прямой и обратной реакций, а отношение этих констант представляет собой константу равновесия данной реакции:

$$K_{\text{равн}} = k_1 / k_2. \quad (1.102)$$

В принципе поликонденсация может быть как обратимой:



так и необратимой:



Иногда обратимые реакции называют равновесными, а необратимые – неравновесными, однако термины «равновесный» и «неравновесный» целесообразнее относить к состояниям (положению равновесия), а не к процессам.

В равновесном состоянии константу равновесия $K_{\text{равн}}$ можно выразить через равновесные концентрации составляющих реагентов, например

$$K_{\text{равн}} = \frac{[-\text{COO-}][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]} \quad (1.103)$$

Если выразить долю прореагировавших функциональных групп (–ОН и –СООН в рассматриваемом примере) через x и принять, что константы равновесия на всех этапах процесса одинаковы, то уравнение можно переписать в виде:

$$K_{\text{равн}} = \frac{x_{\text{равн}}}{(1 - x_{\text{равн}})^2}, \quad (1.104)$$

где $x_{\text{равн}}$ – завершенность процесса в состоянии равновесия.

Определенной границы между обратимыми и необратимыми процессами поликонденсации нет, одни авторы относят к обратимым реакции с $K_{\text{равн}}$ до 10^3 , другие – 10^1 . Кроме констант равновесия, обратимые и необратимые поликонденсационные процессы значительно различаются по константам скорости, теплоте реакции и энергии активации. Необратимые процессы характеризуются более высокой скоростью, большей теплотой реакции и меньшей энергией активации (табл. 1.16).

Таблица 1.16

Некоторые термодинамические и кинетические характеристики процессов поликонденсации

Показатель	Значение показателя для процесса	
	обратимого	необратимого
Константа равновесия	До 10	До 10^{25}
Теплота реакции, кДж/моль	>130	>340
Константа скорости, л/(моль·с)	10^{-7} – 10^{-3}	>10
Энергия активации, кДж/моль	40–60	4–65

В тех случаях когда поликонденсация протекает без образования низкомолекулярного продукта, средняя степень полимеризации оказывается связанной с константой равновесия простым соотношением:

$$\bar{n} = \sqrt{K_{\text{равн}}}, \quad (1.105)$$

а в случае выделения низкомолекулярного продукта Z

$$\bar{n} = \sqrt{K_{\text{равн}} / [Z]}. \quad (1.106)$$

Как видно, при малых значениях $K_{\text{равн}}$ образование высокомолекулярного продукта затруднено, поэтому при синтезе полимеров равновесной поликонденсацией используют специальные приемы, в частности удаление из сферы реакции низкомолекулярного продукта (понижение $[Z]$).

Важный прием для повышения $K_{\text{равн}}$ – понижение температуры. Как и для любой экзотермической реакции, в равновесной поликонденсации константа равновесия с повышением температуры уменьшается. Для получения более высокомолекулярных продуктов первую стадию процесса обычно проводят при более высокой температуре с получением олигомеров (выигрыш в скорости), а завершают процесс при более низкой температуре с удалением в вакууме низкомолекулярного продукта (если он выделяется).

Для необратимой поликонденсации $\bar{n} < \sqrt{K_{\text{равн}}}$, т. е. молекулярная масса определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами – соотношением между скоростями реакций образования макромолекул и прекращения их роста.

1.9.4.2. Стадии поликонденсационных процессов. Так же, как и цепные, ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основные стадии:

– образование реакционных центров;

- образование макромолекул (ступенчатый рост цепей);
- прекращение роста цепей.

Образование реакционных центров. При использовании многих мономеров с функциональными группами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и другими реакционные центры уже имеются в составе указанных групп (например, атомы Н в группах $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями – температурой, наличием катализатора и др.

Большинство поликонденсационных процессов являются каталитическими, катализатором в них является или один из исходных компонентов (например, дикарбоновая кислота), или специально вводимые вещества.

Во многих случаях функциональные группы в исходных мономерах присутствовали заранее, и катализ процесса заключался лишь в переводе их в активное для данного взаимодействия состояние. Однако функциональные группы могут формироваться непосредственно в поликонденсационном процессе. Такая ситуация характерна и для процессов образования фенолоформальдегидных, а также карбамидо-, меламинальдегидных олигомеров.

Стадия образования ценных молекул при поликонденсации. Отличительной особенностью реакций на стадии роста является их бимолекулярность: образование межзвенных связей протекает при взаимодействии двух любых реакционных центров. При поликонденсации в реакционной системе в любой момент времени протекает одновременно множество реакций, различающихся размером участвующих в них молекул (величиной степени полимеризации n). Однако все эти реакции совершенно одинаковы с позиций химической кинетики. Поэтому при одинаковой реакционной способности всех реагентов поликонденсационной системы (т. е. при соблюдении принципа Флори) реакции между каждым реагентом неразличимы, в ходе поликонденсации отсутствует какое-либо преимущественное направление процесса, и можно говорить о вероятностном характере поликонденсации.

Кроме одинаковой реакционной способности реагентов статистический (вероятностный) характер поликонденсации обусловлен кинетической независимостью протекающих в системе превращений: каждая реакция в системе протекает так, как если бы другие реакции в ней отсутствовали.

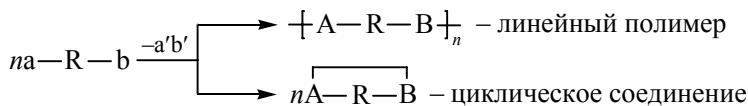
Увеличение длины цепей при поликонденсации на стадии роста происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, уменьшения числа молекул в системе.

Максимальный размер макромолекул достигается при равномерном соотношении исходных сомономеров. Однако известны случаи, когда максимум молекулярной массы смещен в сторону некоторого избытка одного из сомономеров. Это наблюдается в тех случаях, когда один из типов функциональных групп участвует в побочных превращениях, что изменяет баланс реакционных центров и делает необходимым его восстановление введением избытка этих групп.

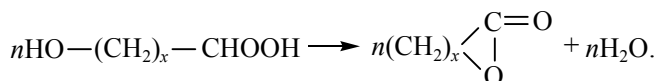
Использование избытка одного из сомономеров является эффективным методом синтеза олигомеров с определенной длиной цепей и концевыми группами одного типа.

Побочные реакции при поликонденсации. Наряду с основными реакциями функциональных групп мономеров и олигомеров, приводящими к увеличению длины цепей, в реакционной поликонденсационной системе возможны и другие превращения функциональных групп. К их числу относятся реакции циклизации и обменные реакции.

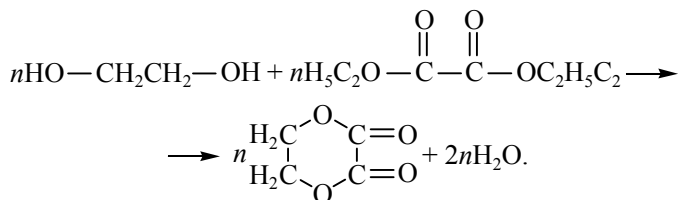
Реакции циклизации. При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера или олигомера, продуктом реакции окажется циклическое соединение:



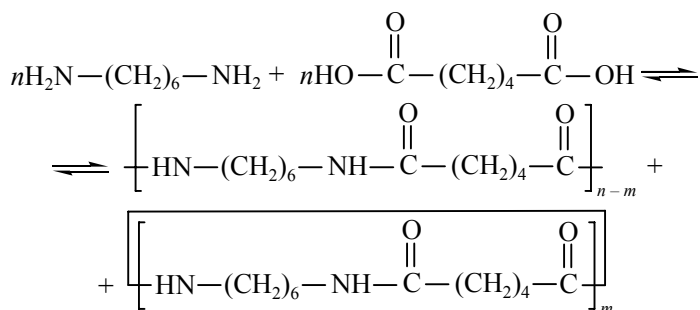
Так, при поликонденсации оксикислот $(\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ с $x = 3$ или 4) преимущественно образуются циклические лактоны:



Мономеры типа а-а и б-б (этиленгликоль и диэтилоксалат) также взаимодействуют с образованием циклического продукта:



В процессе поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты наряду с линейным полимером образуется некоторое количество макроциклов с $m = 20-30$:



Возможность или невозможность образования циклов при поликонденсации определяется совокупностью термодинамических и кинетических факторов, основными среди которых являются:

1) угловое напряжение образующегося цикла при наличии в нем напряженных углов между связями;

2) напряжение внутреннего заполнения (*транс*-аннулярное напряжение), которое возникает из-за взаимодействия замещающих атомов или радикалов, расположенных внутри цикла и на его противоположных сторонах;

3) стерические препятствия из-за взаимодействия боковых заместителей цикла.

Совместное действие этих факторов на примере циклов, состоящих из метиленовых групп, иллюстрирует рис. 1.26.

На участке *АВ* способность к циклизации возрастает из-за уменьшения углового напряжения, на участке *ВВ* она уменьшается из-за действия внутреннего заполнения и, наконец, на участке *ВГ* снова увеличивается из-за постепенного исчезновения пространственных затруднений.

Для углеродных циклов с другими, нежели атомы Н, заместителями и для гетероциклов зависимость легкости их образования от числа атомов в цикле будет аналогична приведенной на рис. 1.26, но характерные точки этой зависимости будут отвечать циклам иного размера.

Из кинетических факторов, влияющих на циклизацию при поликонденсации, следует отметить, прежде всего, концентрацию и температуру. С повышением концентрации мономеров в системе преобладают межмолекулярные контакты и уменьшается вероятность циклизации. Наоборот, с увеличением разбавления межмолекулярные контакты уменьшаются, и возрастает доля внутримолекулярных реакций циклизации.

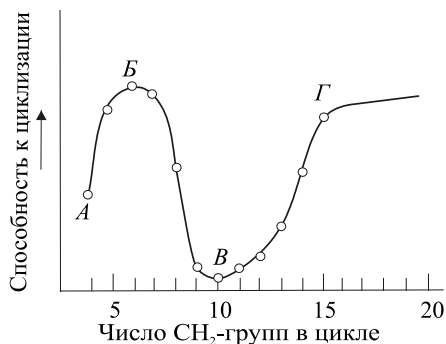
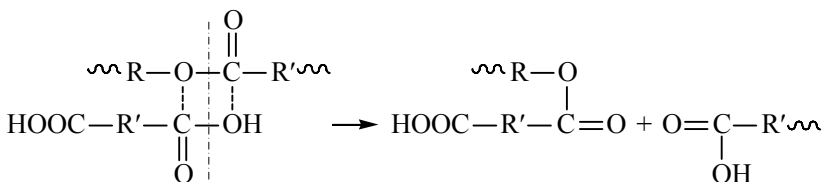


Рис. 1.26. Зависимость способности к циклизации от числа CH_2 -групп в образующемся цикле

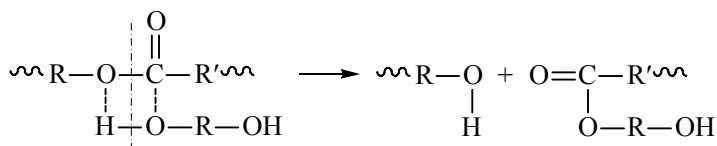
Так как энергия активации реакции циклизации, как правило, выше, чем энергия активации собственно поликонденсации, то повышение температуры при прочих равных условиях будет способствовать увеличению доли процессов циклизации.

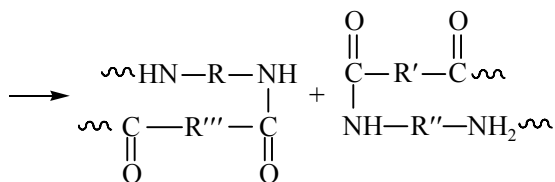
Обменные реакции на стадии образования макромолекул.

В ходе обратимой поликонденсации происходит не только взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных или полимерных молекул. На начальных стадиях поликонденсации, когда содержание мономеров в реакционной смеси еще значительно, возможны следующие превращения. При синтезе полиэфиров из дикарбоновых кислот и гликолей вследствие взаимодействия карбоксильной группы дикарбоновой кислоты со сложноэфирной связью (реакция ацидолиза) цепи разрываются и образуются два более коротких фрагмента:

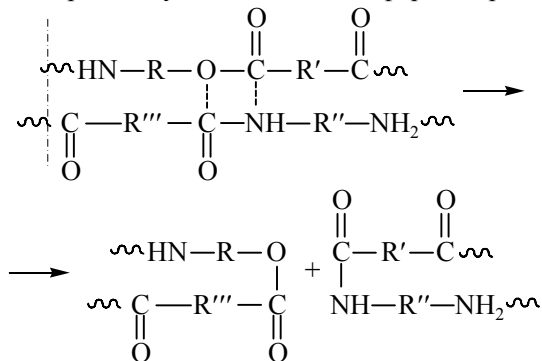


Аналогичная реакция может произойти и под действием гликоля:





а при реакции макромолекул сложного полиэфира – переэтерификация:



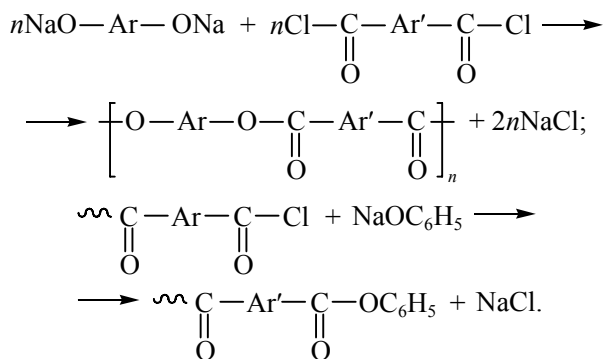
При использовании двух различных по природе полиэфиров или полиамидов на начальной стадии реакции межцепного обмена возможно образование блок-сополимеров; при большей длительности этой реакции могут быть получены статистические сополимеры. В случае гомополимеров реакции межцепного обмена также способствуют выравниванию ММР и его приближению к наиболее вероятному.

Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах. Непременной стадией многих поликонденсационных процессов является прекращение образования макромолекул, включающих два основных типа процессов:

– химическую дезактивацию концевых функциональных групп (образующаяся при этом макромолекула «мертва», т. е. не способна к дальнейшему наращиванию своей длины);

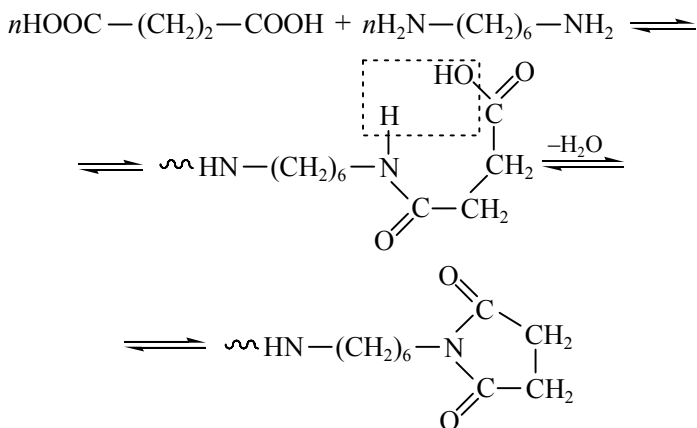
– превращения, приводящие к образованию не способных к дальнейшему наращиванию своей длины макромолекул, но сохраняющих активность концевых функциональных групп (при изменении условий такие макромолекулы способны вновь наращивать цепь).

Дезактивация реакционных центров. Чаще всего дезактивация реакционных центров заключается во взаимодействии концевых функциональных групп олигомера или полимера с монофункциональным соединением, например:

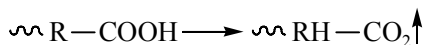


Концевая бензоатная группа не способна к дальнейшему наращиванию цепи, и удлинение с этого конца прекращается.

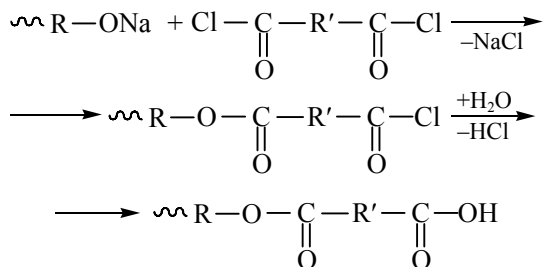
Дезактивация концевых функциональных групп может происходить не только при реакции с моnofункциональным соединением, но и вследствие циклизации с участием концевой группы или какого-либо побочного ее превращения. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве образование макромолекулы прекращается из-за внутримолекулярной циклизации:



Для процессов поликонденсации с участием дикарбоновых кислот характерно, особенно при повышенных температурах, протекание реакций декарбоксилирования:



При взаимодействии дифенолятов двухатомных фенолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот могут протекать побочные реакции гидролиза хлорангидридных групп с образованием неактивных в данных условиях карбоксильных групп, что также ведет к прекращению процессов роста цепи:



Прекращение образования макромолекул. Сохранение активных концевых функциональных групп обусловлено различными причинами; основными являются следующие:

1) достижение термодинамического равновесия (для обратимых реакций), когда в системе устанавливается концентрация реагирующих групп, соответствующих константе поликонденсационного равновесия. Изменяя внешние условия – температуру, давление, – можно изменить константу равновесия и, тем самым, концентрацию концевых групп и молекулярную массу образующегося полимера;

2) наличие в системе однотипных, не способных к взаимодействию функциональных групп, появившихся из-за неэквивалентности исходных мономеров (например, при поликонденсации мономеров а-а и б-б первый был взят в избытке и конечный полимер содержит только группы а-). Введение в такую систему дополнительного количества мономера с другими функциональными группами приведет к дальнейшему повышению молекулярной массы полимера;

3) понижение активности функциональных групп за счет исчерпания катализатора, понижения температуры. При введении новой порции катализатора или повышении температуры поликонденсация возобновляется;

4) воздействие физических факторов, делающих функциональные группы неподвижными или недоступными, – повышение вязкости, выпадение полимера в виде плотного непроницаемого осадка, образование пространственной сетки.

Глава 2

ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Выбор целесообразных технологических схем изготовления различных полимерных материалов, а также наиболее эффективные условия их эксплуатации во многом определяются физическими состояниями, в которых может находиться данное высокомолекулярное соединение.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в конденсированных агрегатных состояниях: жидком и твердом. Однако фундаментальное свойство высокомолекулярных соединений – гибкость макромолекул – обуславливает возможность реализации различных способов взаимной упаковки полимерных цепей и, следовательно, разнообразие физических и фазовых состояний.

Физические характеристики полимерных материалов, свойства растворов и расплавов полимеров определяются не только молекулярной массой и полидисперсностью данного высокомолекулярного соединения, но и химическим и пространственным (стерическим) строением полимерной цепи, ее гибкостью, а также способами ее ассоциации с соседними макромолекулами.

Комплекс структурно-механических характеристик полимерных материалов зависит от физических состояний полимеров. Различают ряд структурных уровней высокомолекулярных соединений:

- 1) первичный, обусловленный химическим строением, стерическими особенностями и последовательностью чередования звеньев в макромолекуле;
- 2) вторичный, который определяется конформацией полимерной цепи;
- 3) третичный, характеризующийся различными вариантами ассоциаций макромолекул в рои, агрегаты;

4) четвертичный, который отличается возникновением фибриллярных, сферолитных, ламелярных и других морфологических образований в полимерном субстрате.

Первичный и вторичный уровни определяют гибкость макромолекул, а третичный и более высокие уровни – особенности надмолекулярной организации в полимерном материале и, в конечном счете, его морфологию.

Известно, что каждая частица вещества в отсутствие внешних силовых полей находится под воздействием двух конкурирующих энергетических факторов: теплового движения и межмолекулярного взаимодействия. При нагревании вещества тепловое движение молекул и их ассоциатов становится интенсивнее, в результате чего возрастает среднестатистические расстояния между частицами. Так как все виды межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное, водородная связь и т. п.) ослабевают обратно пропорционально шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами, то очевидно, что при нагревании полимера происходит существенное уменьшение межмолекулярного взаимодействия и повышение подвижности макромолекул.

2.1. Агрегатные и фазовые состояния и переходы полимеров

Физические состояния полимеров определяются как кинетической энергией частиц (агрегатными состояниями), так и их взаимным расположением в пространстве (фазовыми состояниями) (рис. 2.1).

Изменение интенсивности теплового движения частиц и энергии межмолекулярного взаимодействия при повышении или понижении температуры вызывает изменение агрегатного состояния вещества.

Известно, что вещества могут находиться в четырех агрегатных состояниях – твердом, жидком, газообразном и в виде плазмы, причем два последних состояния для полимеров не реализуются. Для перевода вещества в газообразное состояние необходимо каждой молекуле сообщить достаточно большую кинетическую энергию, обеспечивающую разрыв межмолекулярных связей и возможность свободного пробега частиц на расстояния, в несколько десятичных порядков превышающие диаметр частиц. Для перевода полимера из жидкого в газообразное агрегатное состояние необходимо будет сообщить

макромолекуле такую энергию, которая многократно превышает энергию химических связей. Естественно, что «испарению» макромолекулы будет предшествовать ее полная термическая деструкция.

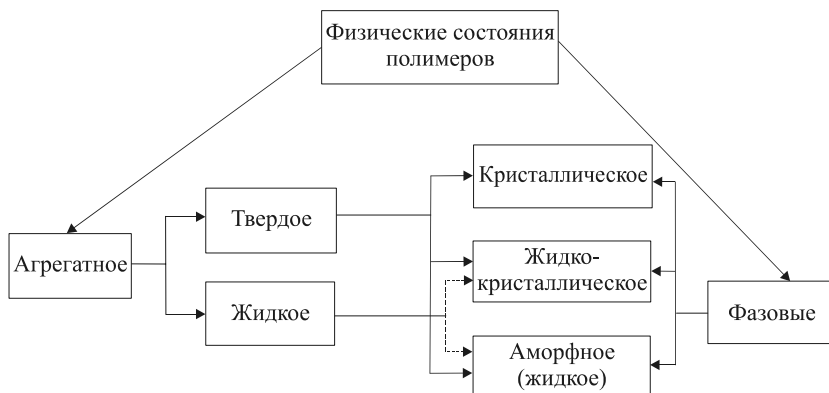


Рис. 2.1. Схема физических состояний и переходов полимеров

Изменение взаимного расположения частиц при повышении или понижении температуры приводит к изменению фазового состояния вещества. Фазовые состояния: кристаллическое, жидкое (аморфное) и газообразное, в которых могут находиться вещества, – отличаются друг от друга лишь взаимным расположением частиц – атомов, молекул (их порядком). Порядком во взаимном расположении частиц называется максимальная вероятность нахождения центра тяжести данной частицы на расстояниях, равных или кратных диаметру частицы, от центра тяжести которой ведется отсчет.

Для газообразного фазового состояния характерно полное отсутствие упорядоченности во взаимном расположении частиц. Жидкое (аморфное) состояние определяется ближним порядком во взаимном расположении частиц и отсутствием дальнего порядка. Кристаллическое состояние вещества характеризуется как ближним, так и дальним порядком во взаимном расположении частиц. Как отмечалось ранее, особенностью полимерных молекул является анизотропия их формы. Поэтому в кристаллических высокомолекулярных соединениях понятие «дальний порядок» включает в себя как максимальную вероятность нахождения центра тяжести данной молекулы от той, от которой ведется отсчет (координационный

порядок), так и преимущественную ориентацию анизотропных частиц, какими являются макромолекулы (ориентационный порядок).

Иными словами, если в аморфном полимере вероятность нахождения центров тяжести соседних макромолекул максимальна только на расстояниях, соизмеримых с размером этих частиц, то в кристаллических полимерах эти максимумы вероятности наблюдаются и на расстояниях, в целое число раз превышающих размеры частиц (рис. 2.2). Кристаллическое состояние характеризуется трансляционной пространственной симметрией.

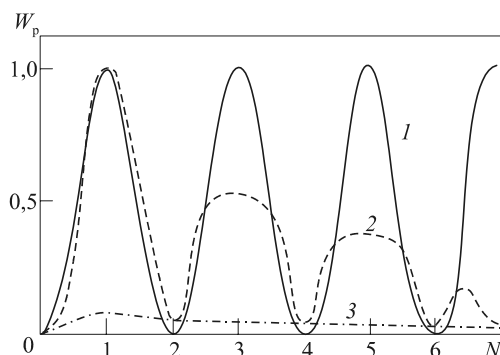


Рис. 2.2. Вероятность W_p взаимного расположения центров тяжести макромолекул в кристаллическом (1), аморфном (2) и газофазном (3) состояниях полимеров; N — расстояние до центра тяжести соседней частицы (число диаметров)

Изменение взаимного расположения частиц в пространстве под влиянием температуры называется фазовым переходом. Такая перестройка структуры полимера обуславливает скачкообразное изменение термодинамических параметров: объема, внутренней энергии, энтальпии — и сопровождается поглощением или выделением тепла (фазовыми переходами первого рода).

Вместе с тем фазовые переходы, происходящие без поглощения или выделения тепла (текучесть, сверхтекучесть, проводник — сверхпроводник), но при которых происходит скачкообразное изменение теплоемкости, изотермической сжимаемости, изобарного коэффициента теплового расширения, называются фазовыми переходами второго рода. При этом изменяется симметрия во взаимном расположении частиц при непрерывном изменении объема, внутренней энергии и других термодинамических параметров.

2.2. Аморфное состояние полимеров

Все пленкообразующие полимеры могут находиться в аморфном состоянии. Аморфное состояние полимеров описывается исходя из допущения преобладающей роли вторичного и третичного уровней структурной организации вещества.

Удобным способом характеристики полимерных тел в аморфном состоянии является оценка их механических свойств при различных температурах.

Уравнения, устанавливающие связь между напряженностью внешних силовых полей, деформируемостью полимерного тела и скоростями деформации, называются реологическими уравнениями состояния систем. Эти уравнения с определенным приближением могут описывать реальные свойства полимерных материалов так же, как известные газовые законы описывают свойства реальных газов.

Если в результате воздействия внешних сил на полимерное тело в нем происходит накопление внутренней энергии, а рассеяния ее не происходит, тело называется упругим. В случае когда работа внешних сил полностью рассеивается, тело характеризуется как вязкое. Наконец, если в полимерном теле происходит под воздействием внешних сил лишь частичное накопление энергии, а остальная часть ее рассеивается, такое тело называют вязкоупругим (или упруговязким).

После прекращения действия внешних сил упругая среда (упругое тело) под влиянием запасенной упругой энергии претерпевает обратимое изменение формы.

После снятия нагрузки вязкая среда остается в том же состоянии: отсутствуют источники энергии, способные вызывать дальнейшую обратимую (хотя бы частично) ее деформацию. Под влиянием нагревания или растворяющих (пластифицирующих) веществ один и тот же полимер может приобретать свойства, характерные для каждой реологической группы. Изменения формы и размеров полимерного материала, происходящие под влиянием внешних сил, называются деформацией.

Способность полимерных материалов к деформации под действием внешних силовых полей определяется особенностями их первичной, вторичной и более высоких уровней структурной организации, а также температурой и средой, в которой эта деформация реализуется.

2.2.1. Стеклообразное состояние полимеров

Упругая деформация полимерных материалов обусловлена полностью обратимым изменением валентных углов и межатомных расстояний в полимерном субстрате под действием внешних сил. Температура, ниже которой полимерное тело может деформироваться под действием внешних сил как упругое, называется температурой хрупкости $T_{хр}$. Действие внешних силовых полей может быть представлено как всестороннее сжатие, сдвиг и растяжение (рис. 2.3, *a*). Вместе с тем всякая конечная деформация полимерного материала проявляется, с одной стороны, как деформация объемного сжатия (или расширения), характеризующая изменение объема тела при сохранении его формы (дилатансия), а с другой – как деформация сдвига, обуславливающая изменение формы тела при изменении его объема (рис. 2.3, *б*). В связи с этим реологическое уравнение состояния должно описывать не только эффекты, связанные с изменением объема деформируемого тела, но и влияние напряжений на изменение его формы. В общем случае деформация проявляется в двух видах: как обратимая и как необратимая. Энергия, затрачиваемая на необратимую деформацию, не регенерируется.

При одноосном растяжении упругого образца (блока, стержня, волокна) происходит его обратимое удлинение (рис. 2.3, *в – 1*), описываемое законом Гука:

$$\sigma_0 = E\varepsilon_x, \quad (2.1)$$

где σ_0 – приложенное напряжение; $E = \text{tg}\varphi$ – модуль упругости (модуль Юнга); $\varepsilon_x = \Delta l / l$ – относительная деформация.

Однако при одноосном растяжении происходит обратимое уменьшение площади поперечного сечения образца, обуславливающее деформацию сжатия ε_y (рис. 2.3, *б – 3*):

$$\varepsilon_y = -\mu\varepsilon_x, \quad (2.2)$$

где μ – коэффициент Пуассона.

При этом относительное изменение объема тела $\Delta V / V$ при растяжении составит

$$\Delta V / V = (1 - \mu)\varepsilon_x. \quad (2.3)$$

Для полимерных тел выше температуры стеклования T_c значения $\mu \approx 0,5$.

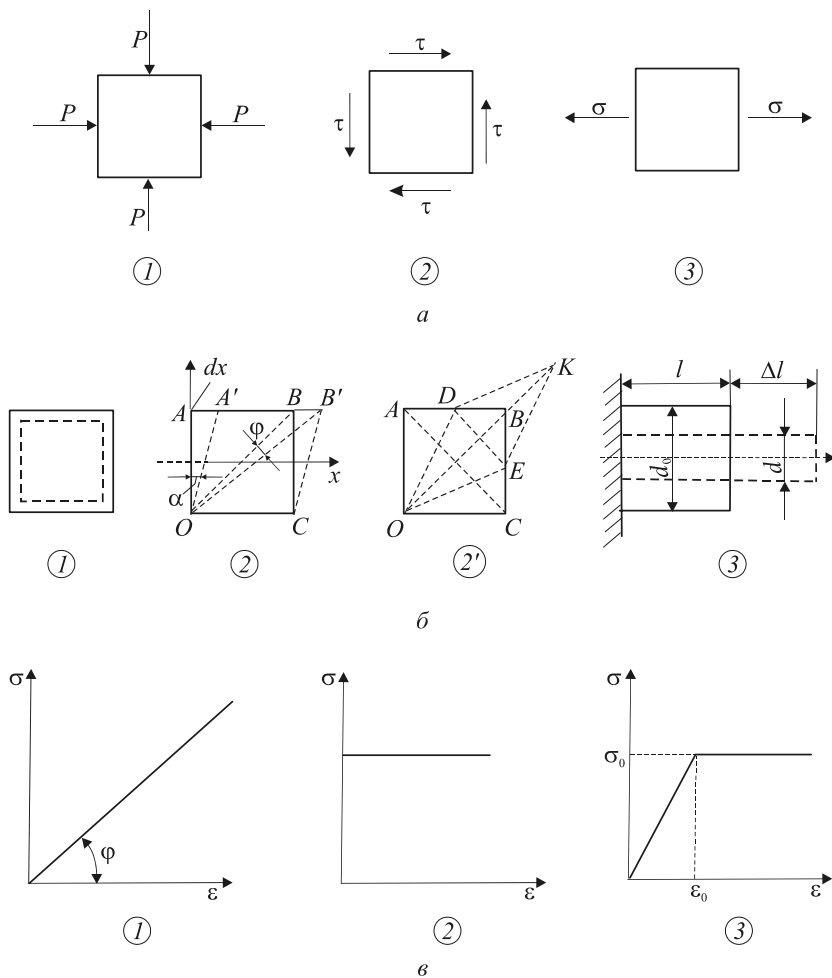


Рис. 2.3. Схемы основных видов действия внешних силовых полей на полимерные тела:

a – действие внешних сил (напряжений):

1 – всестороннее сжатие; 2 – сдвиг; 3 – растяжение (удлинение);

б – виды деформации: 1 – всестороннее сжатие;

2, 2' – простой и чистый сдвиги соответственно; 3 – растяжение;

в – графическое изображение реологических уравнений состояния:

1 – идеально упругое тело (закон Гука);

2 – идеальная жидкость (закон Ньютона); 3 – пластическое тело

В процессе растяжения осуществляется также сдвиговая деформация (рис. 2.3, б – 2, 2'), так как при этом реализуется плосконапряженное состояние. Напряжение сдвига τ при обратимой деформации определяется как отношение силы к площади поверхности, к которой она приложена.

Деформация сдвига ε_c – это мера деформации, определяемая как $\varepsilon_c = \Delta x / \Delta y$ и $\tau = G\varepsilon_c$, где G – модуль упругости при сдвиге (модуль сдвига).

Если учесть, что коэффициент Пуассона является мерой поперечного сжатия, сопровождающего продольное растяжение, то $E = 2G(1 + \mu)$.

Деформируемость полимерных тел при сдвиге характеризуется интегральной характеристикой, какой является модуль сдвига G . Так как $E = 3G$, то

$$\sigma = 2G(1 + \mu)\varepsilon. \quad (2.4)$$

При простом сдвиге (рис. 2.3, б – 2) деформация Δx приводит к смещению точки A в положение A' , причем угол α мал. Это обуславливает одновременный поворот диагонали OB в положение OB' , причем $\varphi = \alpha / 2$. Аналогично будет происходить сдвиговая деформация по оси y . Наложение сдвиговых деформаций по осям x и y приводит к вращению деформируемого объема.

При чистом сдвиге деформируемый объем как бы растягивается, а диагональ AC (рис. 2.3, б – 2') перемещается параллельно самой себе, занимая положение DE . Это перемещение сопровождается удлинением диагонали OB на величину BK . Поэтому вращения элементов среды при чистом сдвиге не происходит. Вместе с тем анализ трехмерной картины напряженного состояния полимерного тела при одномерном сдвиге приводит к необходимости учета возникновения нормальных напряжений σ_{\perp} .

При большом увеличении ε прямолинейная зависимость $\sigma = f(\varepsilon)$, описываемая законом Гука, нарушается.

Типичная диаграмма нагрузка – удлинение ($\sigma - \varepsilon$) аморфных полимерных материалов в стеклообразном состоянии иллюстрируется на рис. 2.4. Участок OA характерен для идеально упругих тел. На участке BC реализуется «площадка пластичности», после чего вновь значения ε_i растут (участок CD) с увеличением σ_i вплоть до разрыва образца (σ_p). При повышении температуры

модуль упругости уменьшается, а участок BC удлиняется. Величина σ_p также снижается. Рост скорости деформации приводит к повышению σ_p , но снижению ε_p .

В зависимости от величины площадки пластичности – податливости Π – судят о способности полимерного материала к пластической деформации, т. е. о его способности необратимо изменять свою форму под действием приложенного напряжения. Количественно Π может быть определена по диаграмме $\sigma - \varepsilon$, если сопоставить значения тангенсов угла наклона касательных в точках B и C , т. е.

$$\Pi = E_B^{-1} - E_C^{-1}, \quad (2.5)$$

Площадь, ограниченная ODK (рис. 2.3, $b - 2'$), характеризует «работоспособность» полимерного материала и составляет

$$A_{\Pi} = \varepsilon_p \sigma d \varepsilon. \quad (2.6)$$

Для волокон и пленок величину A_{Π} при постоянных скорости деформации и температуре в первом приближении можно оценить как

$$A_{\Pi} \approx (1/2) \sigma_p \varepsilon_p. \quad (2.7)$$

Важной характеристикой полимерных тел является зависимость их физических свойств от времени.

Переход любой системы из неустойчивого состояния в устойчивое называется релаксацией. Длительность этого процесса определяется как время релаксации τ_p . Поэтому можно говорить о релаксации деформации (усадке) или напряжения. В простейшем случае кинетика процесса релаксации описывается уравнением

$$A_x = A_{x,0} \exp(t/\tau). \quad (2.8)$$

Физические свойства полимерных материалов определяются соотношением длительности воздействия t на систему внешнего силового поля и времени релаксации τ_p :

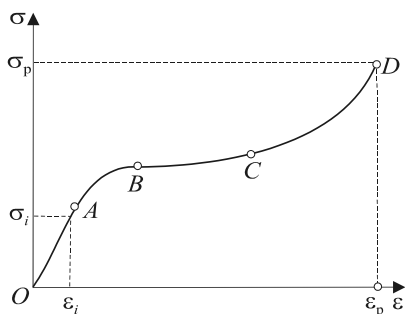


Рис. 2.4. Диаграмма нагрузка – удлинение ($\sigma - \varepsilon$) для аморфного линейного полимера в стеклообразном состоянии

$$\tau_p / t = De, \quad (2.9)$$

где De – критерий Деборы.

Значение De определяет изменение физических свойств полимерных систем. Большие значения De характерны для твердых тел, а малые – для жидкостей.

Величина τ_p существенно зависит от температуры. Эта зависимость описывается формулой Александрова – Гуревича:

$$\tau_p = \tau_{p,0} \exp\left(\frac{(\Delta U - \alpha_p \sigma)}{RT}\right), \quad (2.10)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии полимерного тела; α_p – коэффициент, зависящий от структуры полимера; σ – напряжение, приложенное к полимерному телу.

Повышение температуры, приводя к интенсификации сегментального движения макромолекул, обуславливает снижение σ_p . К такому же эффекту приводит увеличение напряженности силового поля, приложенного к полимерному телу.

За изменением свойств полимерного материала при нагревании или охлаждении можно наблюдать по изменению как σ_i , так и ε_i . Зависимость $\varepsilon = f(T)$ при $\sigma = \text{const}$ получила название термомеханической кривой, $\sigma = f(T)$ при $\varepsilon = \text{const}$ – кривой изометрического нагрева.

Увеличение длины макромолекул (молекулярной массы) полимера существенно изменяет характер термомеханических кривых. На рис. 2.5 приведены термомеханические кривые для низкомолекулярного и высокомолекулярного веществ. Например, парафин

(фракция $C_{10}-C_{14}$) при нагревании размягчается и переходит в вязкотекучее состояние. Переход из твердого состояния в жидкое происходит постепенно в некоторой температурной области T_1 . При этом изменяется вязкость парафина от $10^{10}-10^{13}$ до $1,0-10$ Па·с, но никаких изменений во взаимной упорядоченности частиц, т. е. никаких фазовых превращений, не происходит. Температура перехода в твердое агрегатное состояние

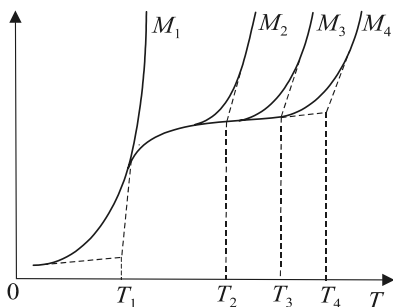


Рис. 2.5. Термомеханические кривые фракций полимера с разной молекулярной массой: $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ ($\sigma = \text{const}$)

(температура стеклования T_c) и температура перехода в вязкотекучее состояние T_T практически совпадают, т. е. для низкомолекулярных веществ $T_1 = T_c = T_T$.

Уже для парафина $C_{40}-C_{50}$ значение $T_2 = T_T$ несколько больше, чем T_c . При дальнейшем увеличении молекулярной массы величина $T_i = T_T$ возрастает, а T_c практически не изменяется.

Горизонтальная площадка на термомеханической кривой обусловлена способностью полимерных цепей к конформационным переходам и появляется лишь тогда, когда молекула приобретает гибкость. В промежутке между T_c и T_T полимерный материал способен к высокоэластическим деформациям подобно каучуку. Это температурная область высокоэластичности.

Полимеры, способные преимущественно к высокоэластической деформации при комнатной температуре (различные карбоцепные каучуки, полиуретаны, полисилоксаны и пр.), называются эластомерами.

В области высокоэластичности степень полимеризации связана с гибкостью макромолекул следующим соотношением:

$$\lg \bar{P} = \lg \bar{P}_c + \frac{A(T_T - T_c)}{B + (T_T - T_c)}, \quad (2.11)$$

где \bar{P}_c – степень полимеризации сегмента; A и B – постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда.

При нагревании до T_T полимер переходит в вязкотекучее состояние.

Следовательно, аморфное состояние полимеров может реализоваться как стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее.

При изометрическом нагреве полимеров напряжение, необходимое для достижения заданной деформации ε , постепенно увеличивается (рис. 2.6). В области температуры стеклования это напряжение достигает максимального значения σ_T , а затем падает. Значения σ_T увеличиваются с ростом степени ориентации полимера и уменьшаются с понижением степени кристалличности полимерного

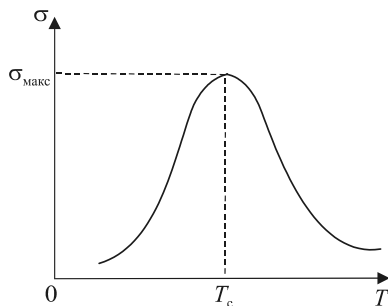


Рис. 2.6. Кривая изометрического нагрева, $\varepsilon = \text{const}$

субстрата. Величина σ_T может служить мерой неравновесности (напряженности) полимерного материала.

Повышение температуры образца приводит к интенсификации сегментального движения макромолекул. Поэтому полимерные цепи при нагревании полимера стремятся занять наиболее выгодное в энергетическом отношении положение. В условиях изометрического нагрева эта тенденция проявляется в росте напряжений до тех пор, пока полимер находится в стеклообразном состоянии. При подъеме температуры до T_c и выше увеличивается скорость релаксационных процессов, что приводит к возрастанию сегментальной подвижности полимерных цепей. Это в свою очередь ведет к значительному проявлению высокоэластичности, связанной с повышением подвижности макромолекул. При этом происходит спад напряжений, и вся система становится термодинамически более стабильной.

В таком случае относительная суммарная (общая) деформация $\varepsilon_{об}$ при заданном напряжении складывается из упругой – ε_y , высокоэластической – $\varepsilon_{вэ}$ и пластической (необратимой) – $\varepsilon_{п}$ составляющих:

$$\varepsilon_{об} = \varepsilon_y + \varepsilon_{вэ} + \varepsilon_{п}. \quad (2.12)$$

Соотношение этих составляющих определяется величиной приложенного напряжения σ , скоростью деформации $d\varepsilon / dt$, температурой, а также физико-химическими свойствами системы полимер – среда, в которой проводится деформирование полимерного тела.

Упругая (гуковская) деформация связана с изменением валентных углов и межатомных расстояний. После снятия нагрузки упругая деформация полностью восстанавливается за время, меньшее 10^{-3} с.

Высокоэластическая деформация вызвана изменением конформаций макромолекул и связана с изменением сегментального теплового движения макромолекул в приложенном поле сил. При одноосном растяжении полимера макромолекулы стремятся распрямиться и ориентироваться вдоль направления действия сил. После снятия нагрузки под влиянием теплового движения постепенно восстанавливается первоначальная среднестатистическая конформация макромолекул. Время, необходимое для перехода системы в равновесное стабильное состояние (время релаксации), в зависимости от выбранных условий и жесткости макромолекул может составить от 10^{-2} с до 10^4 лет.

Замедленное восстановление формы, обусловленное высокоэластической деформацией, так называемая «память формы», имеет практическое значение при эксплуатации изделий из полимеров.

Пластическая деформация вызывается необратимым сдвигом макромолекул и других структурных элементов под действием приложенного напряжения.

При постоянном напряжении соотношение отдельных частей деформации определяется температурой, при которой происходит деформирование. Область стеклообразного состояния находится в диапазоне от T_{xp} до T_c , где T_{xp} – температура хрупкости, ниже которой гибкость макромолекул не проявляется (рис. 2.7).

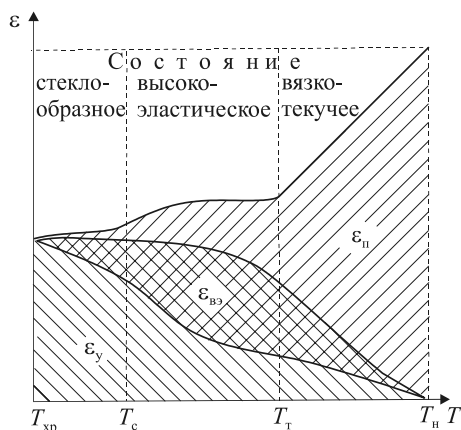


Рис. 2.7. Диаграмма зависимости долей упругой ϵ_y , высокоэластической $\epsilon_{вэ}$ и пластической $\epsilon_п$ деформации от температуры ($\sigma = \text{const}$)

Область высокоэластического состояния находится между T_c и T_n , а область вязкотекучего состояния – между T_n и T_n , где T_n – температура, выше которой полимер течет как ньютоновская жидкость. При T_{xp} проявляется только упругая деформация, а при T_n – только пластическая. Во всем остальном температурном диапазоне от T_{xp} до T_n происходит высокоэластическая деформация, обусловленная гибкостью макромолекул (рис. 2.7). В стеклообразном состоянии преобладает упругая деформация, однако имеют место также высокоэластическая и пластическая.

Высокоэластическая деформация полимера в стеклообразном состоянии получила название вынужденно-эластической (по Александру).

В твердом полимере, как и в бесконечно разбавленном в θ -растворителе растворе, полимерные цепи, характеризующиеся параметром гибкости Флори $f_0 > 0,63$, образуют статистические клубки. Объем, занимаемый таким клубком, заполнен полимерным веществом лишь на 1,5–3,0%. Некоторая часть этого незанятого объема клубка заполняется сегментами соседних цепей. В результате полимерные цепи в массе полимера оказываются как бы перепутанными. Однако анизотропия сегментов приводит к возникновению определенной упорядоченности: молекулярное взаимодействие обуславливает возникновение ближнего порядка в их взаимном расположении. Поперечные размеры таких ассоциатов достигают 0,5 нм, а продольные – 10–15 нм.

Ассоциаты, пачки, домены являются важными элементами структуры полимера в аморфном состоянии.

Однако тепловое движение участков макромолекул, обуславливающее их гибкость, приводит к возникновению флуктуаций плотности вещества, продолжительность жизни которых в низкомолекулярных жидкостях составляет 10^{-6} – 10^{-9} с, а в твердых полимерах в результате ограничения подвижности сегментов, как уже было сказано, от 10^{-2} с до 10^4 лет.

Следует отметить, что одна полимерная цепь может проходить через несколько таких флуктуационных пачек. В результате структура полимера в аморфном состоянии может быть представлена изотропной флуктуационной сеткой, узлами которой являются домены, пачки макромолекул. Такая сетка весьма лабильна. Под влиянием внешних силовых полей, а также при изменении температуры ее физические свойства – прочность, деформируемость – будут изменяться, причем доля вынужденной эластичности при повышении температуры возрастает.

Температурная область, в которой полимерные цепи имеют возможность интенсивного сегментального движения, называется температурной областью стеклования (при охлаждении полимера) или расстеклования (при нагревании полимера) и характеризуется температурой стеклования T_c . В этой температурной области $\epsilon_{вз}$ становится основной составной частью общей деформируемости полимерного материала под действием заданного внешнего напряжения. При этом изменяется и взаимная упаковка сегментов полимерной цепи.

Если $V_{уд}$ – общий удельный объем полимера, а V_f – свободный объем, то доля свободного объема равна $f = V_f / V_{уд}$. С увеличением температуры значение f возрастает (рис. 2.8):

$$f = f_c + \alpha_T(T - T_c), \quad (2.13)$$

где f_c – доля свободного объема при $T \leq T_c$, равная $0,025 \pm 0,003$ (правило Симхи – Бойера); α_T – коэффициент термического расширения при температуре T .

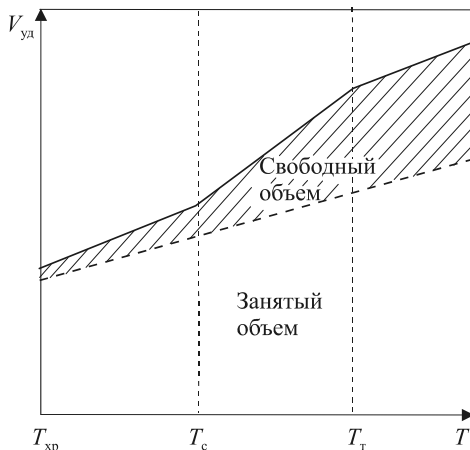


Рис. 2.8. Температурная зависимость удельного объема $V_{уд}$ аморфных полимеров

Если α_c – коэффициент термического расширения при температуре стеклования, то для гибкоцепных полимеров

$$(\alpha_T - \alpha_c) / T_c \approx 0,113. \quad (2.14)$$

С уменьшением гибкости макромолекул значения T_c возрастают (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Структурно-механические свойства некоторых полимеров

Полимер	Сегмент Куна, нм	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м ³	Температура стеклования, °С
Полиэтилен высокой плотности	1,6	2,9	907	-58
Полипропилен изотактический	2,0	3,0	915	-10
Поликапроамид	2,6	3,5	1136	52
Полигексаметиленадипамид	2,1	4,0	1143	50
Фиброин	4,7	12,4	1332	174

Окончание табл. 2.1

Полимер	Сегмент Куна, нм	Модуль упругости, МПа	Плотность, кг/м ³	Температура стеклования, °С
Полиэтилентерефталат	3,3	4,4	1386	70
Целлюлоза	5,2	6,6	1519	220
Триацетат целлюлозы	4,8	4,8	1286	180
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	8,4	130	1420	350
Поливинилхлорид	19,6	4,1	1391	84
Хлорированный поливинилхлорид	30,6	4,3	1425	90
Полиакрилонитрил	31,7	5,2	1178	105
Поливиниловый спирт	34,8	5,3	1276	85

2.2.2. Высокоэластическое состояние полимеров

Полимеры, находясь в высокоэластическом состоянии, способны к большим (4–5-кратным) обратимым деформациям.

Высокоэластическое состояние специфично для полимеров: низкомолекулярные материалы таким свойством не обладают. Температурный интервал высокоэластического состояния на термомеханической кривой находится в пределах $T - T_c$. По мере увеличения температуры от T_c до T доля свободного объема возрастает в соответствии с уравнением (2.13).

Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сохраняется ближний порядок во взаимном расположении сегментов макромолекул, но подвижность их существенно выше, нежели в стеклообразном состоянии: время релаксации сокращается на 5–6 десятичных порядков. Модуль упругости полимерных тел, находящихся в высокоэластическом состоянии, снижается до 0,1–0,3 МПа. Существенно изменяется и сжимаемость полимера. Если в стеклообразном состоянии она для различных полимеров заключена в пределах $(1-5) \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, то в результате расстеклования полимерного субстрата сжимаемость возрастает до $(3-6) \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$.

Наиболее вероятно состоянию полимерного тела соответствует максимальная энтропия:

$$\Delta S = k \ln W(h). \quad (2.15)$$

Это состояние объясняется наиболее энергетически выгодной конформацией свободносочлененной цепи.

Обратимая деформация пространственной сетки полимерного субстрата, построенной из таких статистических клубков, приводит

к изменению конфигурационной энтропии ΔS_k . Вместе с тем деформируемость такой сетки характеризуется модулем высокоэластичности $E_{вз}$:

$$E_{вз} = 3\rho_{п}kT\overline{M}_c^{-1}, \quad (2.16)$$

где $\rho_{п}$ – плотность полимера при температуре T_i ; k – константа Больцмана; \overline{M}_c – молекулярная масса сегмента.

Следовательно, определяя $E_{вз}$, можно оценить размер сегмента полимерной цепи в высокоэластическом состоянии. Величина $E_{вз}$ возрастает при повышении T .

При анализе процессов деформирования полимеров в высокоэластическом состоянии подвижность кинетических элементов структуры (сегментов) принимается аналогичной подвижности частиц идеальных газов. Это допущение оказывается справедливым для деформаций не более 50%. Большие деформации, характерные для полимеров в высокоэластическом состоянии, реализуются за счет не только $\epsilon_{вз}$, но и ϵ_y и $\epsilon_{п}$ (рис. 2.7). Эти деформации обуславливают изменение как ΔS_k , так и энтальпии полимера ΔH .

При больших деформациях наблюдаются также уменьшение объема полимерных тел, уплотнение их структуры и выделение некоторого количества тепла, повышающего температуру образца на 1,5–2°C.

Температурная зависимость механических свойств аморфных полимеров выше T_c может быть описана так называемой функцией приведения a_T . Эта величина представляет собой отношение времени релаксации при некоторой температуре T ко времени релаксации при температуре $T > T_1 \geq T_c$, т. е.

$$a_T = \tau_T / \tau_{T_1} \approx \tau_T / \tau_{T_c}. \quad (2.17)$$

Величина a_T обусловлена температурной зависимостью гибкости макромолекул. Вместо времени релаксации τ_T и τ_{T_c} могут быть выбраны другие временные характеристики, зависящие от релаксационных свойств полимеров: вязкости, напряжения, деформации, коэффициента диффузии. Например,

$$a_T = \eta T_1 \rho_1 / (\eta_1 T \rho), \quad (2.18)$$

где η и ρ – вязкость и плотность полимерной системы при температуре T ; η_1 и ρ_1 – вязкость и плотность полимерной системы при температуре приведения $T_1 = T_c + (50 \pm 4)$.

Сопоставляя (2.13), (2.17) и (2.18), получаем

$$\ln a_T = B(1/f - 1/f_c); \quad (2.19)$$

$$\lg a_T = -(B/2,303)f_c(T - T_c) / [f_c / \alpha_{T_c} + (T - T_c)], \quad (2.20)$$

где α_{T_c} – коэффициент теплового расширения при T_c .

Очевидно, в общем виде можно записать

$$\lg a_T = A(T - T_c) / [C + (T - T_c)], \quad (2.21)$$

где A и C – постоянные, зависящие от доли свободного объема f_c .

Соотношение (2.21) известно как формула Вильямса – Ланделла – Ферри (ВЛФ).

На рис. 2.9 представлена зависимость $\lg a_T$ от $T - T_c$ для различных систем, свидетельствующая об их универсальности. Константы, входящие в эту формулу, определяют температурные характеристики релаксационных свойств, в том числе и $\eta_{эф}$. Они универсальны по отношению ко многим волокнообразующим полимерам.

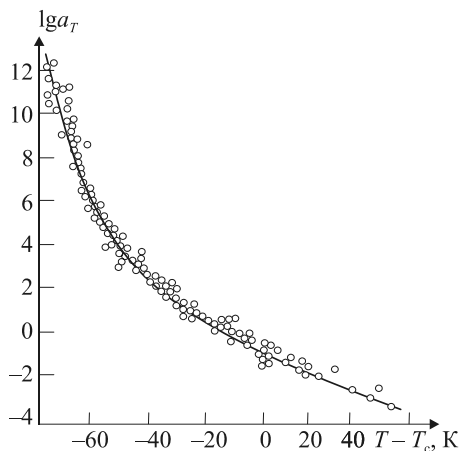


Рис. 2.9. Зависимость $\lg a_T$ от $T - T_c$ для различных полимеров

Если в качестве температуры приведения выбраны T_c или температура менее $(T_c + 50)$, то $A = -17,44$; $C = 51,6$. Если же в качестве температуры приведения используется $T_1 = (T_c + 50)$, что целесообразно для многих эластомеров, то $A = -8,86$; $C = 101,6$.

В высокоэластическом состоянии основную долю составляет $\varepsilon_{вз}$, хотя вклад ε_y и ε_n также довольно существен. Повышение температуры уменьшает ε_y и увеличивает $\varepsilon_{вз}$ и ε_n . Применение эластомеров определяется способностью их к высоким обратимым деформациям при комнатных температурах. Однако в вязкотекучем состоянии основную долю деформации составляет ε_n . В некоторой мере при этом сохраняется еще и ε_y , но в несколько большей – $\varepsilon_{вз}$. При температуре выше T_n доли ε_y и $\varepsilon_{вз}$ становятся исчезающе малыми.

Область перехода полимера в вязкотекучее состояние, температура T_t определяются гибкостью макромолекул, их молекулярной массой. Вместе с тем эта температурная область реализуется при $f \approx 0,333$.

Зависимость τ_r от температуры (уравнение (2.10)) обуславливает аналогичную зависимость критерия Деборы (De). Поэтому при построении полной термомеханической кривой (рис. 2.7), включающей стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния, необходимо учитывать, что продолжительность t действия силы для достижения заданной $\varepsilon_{об}$ в различных температурных областях может изменяться на несколько десятичных порядков.

2.3. Кристаллическое состояние полимеров

Кристаллическое состояние вещества наступает тогда, когда реализуется как ближний, так и дальний порядок во взаимном расположении частиц. Звенья, сегменты макромолекул могут взаимодействовать как внутри-, так и межмолекулярно. Если интенсивность внутримолекулярного взаимодействия выше, чем межмолекулярного, то макромолекулы могут свернуться в более или менее плотную глобулу (случай, характерный для белков).

Если преобладает межмолекулярное взаимодействие, то макромолекулы стремятся ассоциироваться в пучки, пачки полимерных цепей. Известно, что определенный порядок во взаимном расположении соседних частиц, молекул реализуется на расстояниях, соизмеримых с размерами этих частиц. Ближний порядок возникает в результате флуктуаций молекул вещества. В случае глобулизирующихся полимеров ближний порядок определяется особенностями статистического распределения звеньев макромолекул.

Возникновение дальнего порядка во взаимном расположении макромолекул, т. е. способность к кристаллизации, определяется регулярностью строения полимерных цепей. Известно, что в макромолекуле элементарные звенья и заместители могут располагаться в определенной последовательности и быть определенным образом ориентированы в пространстве (изотактические, синдиотактические и другие типы полимеров, имеющих регулярную первичную структуру). Если же присоединение носит статистический характер (наряду с присоединением по типу «голова к хвосту» присоединение «голова к голове» или «хвост к хвосту»), а заместители не имеют преимущественной ориентации в пространстве, то такие полимеры имеют нерегулярное строение и относятся к группе атактических. Полимеры этого типа могут находиться только в аморфном состоянии.

Если при ассоциации регулярно построенных макромолекул в пачки создаются условия для правильной укладки не только полимерных цепей, но и боковых заместителей, то возникает трехмерный порядок во взаимном расположении частиц. Таким образом, необходимое и достаточное условие для кристаллизации полимера – правильная взаимная укладка как цепей макромолекул, так и боковых заместителей. Дальний порядок во взаимном расположении макромолекул обусловлен не только определенным координационным порядком (т. е. правильным расположением их центров тяжести), но и ориентационным порядком (т. е. одинаковой ориентацией цепей в кристалле).

При плавлении кристаллических полимеров наблюдается последовательное изменение координационного и ориентационного порядков. Структура полимеров в твердом состоянии, характеризующаяся лишь дальним ориентационным порядком, относится к так называемой паракристаллической модификации. В пространственно упорядоченные области может входить не вся макромолекула целиком, а некоторая ее часть (рис. 2.10). Полимерная цепь последовательно проходит участки высокой упорядоченности (кристаллиты) и аморфные области. В отличие от низкомолекулярных веществ, имеющих четкую поверхность раздела между аморфной и кристаллической фазами, полимеры такой поверхности не имеют. Кристаллические области статистически распределены в аморфной массе. С увеличением гибкости регулярно построенных макромолекул облегчается кристаллизация полимера.

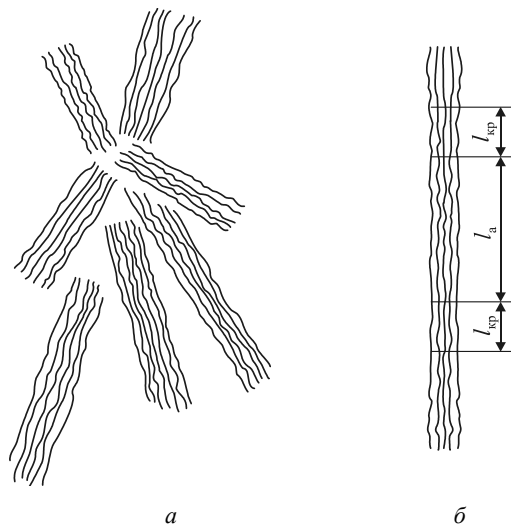


Рис. 2.10. Схематическое изображение кристаллизующегося полимера:
a – реальный полимер; *б* – эквивалентная модель;
 l_a – среднестатистическая протяженность аморфной фазы;
 $l_{кр}$ – среднестатистическая протяженность кристаллической фазы

Для удобства характеристики свойств кристаллических полимеров заменяют статистическое распределение упорядоченных областей в полимере (рис. 2.10, *a*) эквивалентной моделью (рис. 2.10, *б*), в которой кристаллические участки в строгой последовательности чередуются с аморфными. Доля кристаллической фазы в полимерном субстрате называется степенью кристалличности $\alpha_{кр}$. Значения степени кристалличности могут изменяться от 0 (в аморфных изотропных полимерах) до 1. На рис. 2.10, *б* упорядоченные (кристаллические) участки протяженностью $l_{кр}$ и аморфные длиной l_a регулярно чередуются вдоль направления ориентации. Величину $l_{кр} + l_a = l_{бп}$ обычно называют большим периодом упорядоченной структуры.

Для регулярных полимеров кристаллическое состояние является термодинамически равновесным. Поэтому повышение подвижности макромолекул (например, нагреванием) ускоряет кристаллизацию.

При плавлении полимера сохраняется ближний порядок, а плотность вещества уменьшается на 3–5%.

Основным структурным элементом упорядоченной фазы является кристаллографическая ячейка. Термодинамическое условие кристаллизации имеет следующий вид:

$$-\Delta G_k = \Delta H_k - T\Delta S_k, \quad (2.22)$$

где ΔH_k и ΔS_k – изменение энтальпии и энтропии кристаллизации соответственно.

Поскольку кристаллизация сопровождается распрямлением, упорядочением участков макромолекул, она сопровождается и уменьшением ΔS_k . При кристаллизации имеют место положительные тепловые эффекты, что соответствует условию $\Delta H_k < 0$ (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Энтальпия плавления кристаллической фазы некоторых полимеров

Полимер	Температура плавления $T_{пл}$, К	Энтальпия плавления ΔH_k , Дж/г
Полиэтилен	410	284,2*
Полипропилен	449	209,7
Поливинилфторид	470	143,8
Полиоксиметилен	453	226,6
Полиакрилонитрил	590	96,6
Поликапроамид	511	241,2
Полигексаметиленадипамид	533	300,0
Полиэтилентерефталат	554	157,4

*При пересчете ΔH_k в джоулях на моль элементарным звеном следует считать повторяющийся элемент структуры полиэтилена $-\text{CH}_2-$.

Соотношение среднестатистических размеров кристаллических и аморфных областей в полимерном субстрате характеризуется степенью их кристалличности $\alpha_{кр}$, зависящей от первичного и вторичного уровней макромолекул волокнообразующего полимера, условий получения образца и некоторых других факторов. Степень кристалличности $\alpha_{кр}$ можно определять различными методами, основанными на сопоставлении свойств кристаллических и аморфных структур: по данным рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, по величине плотности образца и др.

Кинетика кристаллизации. Кристаллизация полимеров (возникновение координационного и ориентационного дальнего порядка) включает две стадии: образование зародышей кристаллизации (зарождение новой фазы внутри исходной) и собственно рост

кристаллической фазы. Кинетика изотермической кристаллизации полимеров приблизительно описывается уравнением Колмогорова – Аврами, выведенным для низкомолекулярных веществ с учетом двухстадийности процесса кристаллизации:

$$v = 1 - \exp(-k_k t^n), \quad (2.23)$$

где v – объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся к моменту времени t ; k_k – эффективная константа скорости кристаллизации; n – параметр, зависящий от формы растущих кристаллических частиц и способа их зарождения (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Значения параметра n для различных механизмов зародышеобразования

Характер роста структур	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	гетерогенный
Трехмерный (сферолиты)	$n = 4$	$3 < n < 4$
Двухмерный (диски)	$n = 3$	$2 < n < 3$
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$1 < n < 2$

Применительно к кристаллизации расплавов полимеров под величиной v в уравнении Колмогорова – Аврами следует понимать объемную долю кристаллической фазы и не отождествлять эту величину со степенью кристалличности $\alpha_{кр}$, которая всегда меньше 1. Для описания кинетики увеличения степени кристалличности полимера целесообразно пользоваться уравнением в форме

$$v_t = v_\infty \left[1 - \exp(-k_k t^n) \right], \quad (2.24)$$

где v_t и v_∞ – текущая и предельно достижимая при данной температуре объемные доли кристаллической фазы соответственно.

Значение v_t можно оценить из величин удельного объема полимера на разных стадиях кристаллизации:

$$v_t = (V_\infty - V_t) / (V_\infty - V_0), \quad (2.25)$$

где V_0 , V_t и V_∞ – удельные объемы полимера: начальный, текущий (через время t) и конечный соответственно, см³/г.

Оценка глубины кристаллизационных процессов по изменению объема системы лежит в основе дилатометрического способа

изучения кинетики кристаллизации, который основан на изучении температурной зависимости объема $\Delta V_{\text{п}}$ полимерного материала. Суть способа заключается в следующем: навеска исследуемого полимера помещается под слой ртути. Регистрация $\Delta V_{\text{п}}$ (с учетом коэффициента термического расширения ртути) осуществляется путем регистрации уровня ртути h_i в капилляре дилатометра.

Изменение объема полимера в любой момент времени может быть найдено из соотношения

$$\alpha_{\text{кр}} = (h_t - h_{\infty}) / (h_0 - h_{\infty}), \quad (2.26)$$

где $\alpha_{\text{кр}} = 1 - v_i$; h_0, h_t, h_{∞} – изменения значения уровня мениска ртути в дилатометре через определенные промежутки времени.

В соответствии с данными табл. 2.3 при $n = 3$ можно полагать, что механизм зародышеобразования гомогенный, а рост кристаллических структур имеет преимущественно двухмерный характер. Обычно кинетика кристаллизации полимера может быть описана как брутто-процесс, потому что разделить стадию зародышеобразования и собственно рост кристаллической фазы невозможно.

Степень кристалличности и плотность полимерного субстрата связаны с плотностью кристаллических и аморфных участков структуры следующей зависимостью:

$$1/\rho = \alpha_{\text{кр}}/\rho_{\text{кр}} + (1 - \alpha_{\text{кр}})/\rho_{\text{а}}, \quad (2.27)$$

где $\rho, \rho_{\text{кр}}, \rho_{\text{а}}$ – плотности исследуемого образца, кристаллической и аморфной фаз соответственно;

$$\alpha_{\text{кр}} = \rho_{\text{кр}}(\rho - \rho_{\text{а}}) / [\rho(\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{а}})]. \quad (2.28)$$

Плотность кристаллической фазы $\rho_{\text{кр}}$, г/см³, аналитически определяют по формуле, в которую входят известные величины параметров элементарной ячейки пространственной решетки и химического строения макромолекулы полимера:

$$\rho_{\text{кр}} = nM_0 / (N_A V), \quad (2.29)$$

где n – число элементарных звеньев, приходящихся на одну элементарную кристаллографическую ячейку; M_0 – молекулярная масса элементарного звена; N_A – число Авогадро; V – объем элементарной ячейки.

2.4. Жидкокристаллическое состояние полимеров

Форма макромолекул как в растворе, так и в расплаве и твердом веществе характеризуется определенной анизотропией. В связи с этим самоупорядочение полимерных цепей обусловлено возможностями реализации координационного и ориентационного дальнего порядка.

При нарушении координационного дальнего порядка образуется состояние, промежуточное между кристаллическим и аморфным, – мезофазное самоупорядочение (от «мезо» (греч.) – промежуточное). Для жидкого агрегатного состояния оно проявляется как образование анизотропных жидкостей. Фазовое состояние таких жидкостей определяется термином «жидкий кристалл».

Вещества, потенциально способные находиться в жидкокристаллическом состоянии, называются мезогенными. Если форма макромолекул анизотропна, то переход от кристалла в изотропную жидкость может происходить через ряд мезофаз. Если переход происходит под влиянием тепла, то он определяется как термотропный мезоморфизм; если он осуществляется под действием растворителей, то процесс описывается как лиотропный. Термотропное жидкокристаллическое состояние реализуется при нагревании мезогенных веществ выше $T_{пл}$ или при переохлаждении расплава.

2.4.1. Термотропные структуры

Различают следующие структуры термотропных жидких кристаллов.

Нематические. В таких структурах сохраняется ориентационный дальний порядок (молекулы ориентированы вдоль больших осей и обладают способностью вращаться вокруг них). Эти структуры в поляризованном свете характеризуются появлением дисинклинации – тонкой нитеобразной границы, разделяющей ярко окрашенные области различно ориентированных молекул. Отсюда наименование структуры – нитевидная (от «нема» (греч.) – нить). Нематические структуры ахиральны, т. е. не обладают оптической активностью (рис. 2.11).

Холестерические. Эти структуры аналогичны нематическим, но образованы оптически активными жесткоцепными полимерами

и обладают вследствие этого способностью к интенсивному оптическому вращению (хиральны) (рис. 2.12). Холестерические, так же как и нематические, структуры характеризуются высокой степенью дальнего ориентационного порядка. Такие структуры имеют ось симметрии, расположенную нормально к направлению предельной ориентации молекул (рис. 2.12).

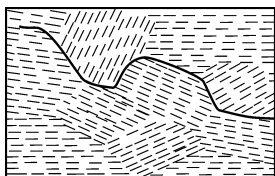


Рис. 2.11. Схема нематической структуры

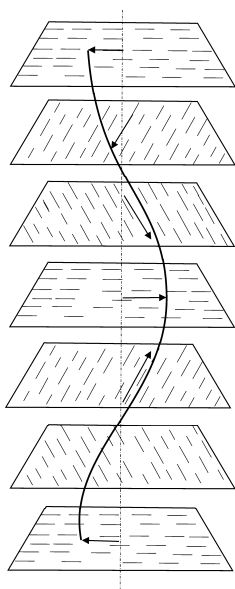
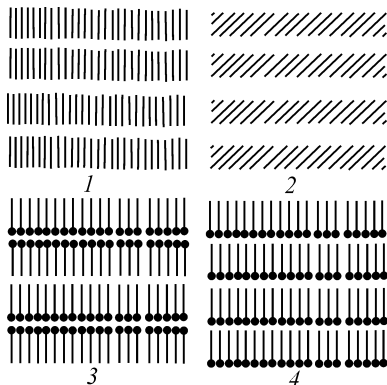
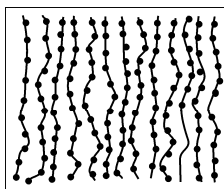


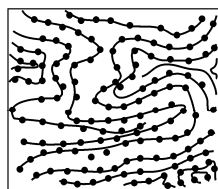
Рис. 2.12. Схема холестерического жидкого кристалла и модель его спиральной структуры



a



1



2

б

Рис. 2.13. Схемы образования различных модификаций смектических структур:
a – слоистые структуры: *1* – смектическая; *2* – сплошная смектическая; *3* – смектическая с двойными слоями; *4* – смектическая с полярными группами;
б – смектические структуры в полимерном материале:
1 – одноосно-ориентированная структура; *2* – изотропная структура

Смектические (от «смега» (греч.) – мыло). Эти жидкокристаллические структуры характеризуются сложным строением. Каждый слой образован взаимно ориентированными стержнеобразными сегментами, причем все частицы имеют одинаковую ориентацию (рис. 2.13). Перескок молекулы в таких структурах из слоя в слой исключен. В зависимости от взаимного расположения частиц внутри слоя могут быть разные варианты смектических структур: на рис. 2.13, *a* внутри каждого слоя существует только ближний порядок во взаимном расположении частиц, а на рис. 2.13, *б* смектическая структура полимеров характеризуется четко выраженным дальним ориентационным порядком в направлении нормали слоя.

2.4.2. Лиотропные структуры

Образование анизотропных жидкостей возможно при выполнении условия:

$$\Delta G = n_2 RT \left\{ \ln(b/a) + \ln[z/(2e)] + (b/a - 2) \ln[(1 - f_0)/e]^{-1} \right\}, \quad (2.30)$$

где n_2 – число молей полимера в растворе; b/a – отношение короткой и длинной осей макромолекулярного клубка; z – координационное число «квазирешетки» раствора; f_0 – параметр гибкости полимерной цепи; e – основание натурального логарифма.

Если (b/a) велико, $\Delta G_{\text{см}}$ становится положительным. Это связано с затруднениями, обусловленными заполнением объема раствора полимерными цепями, построенными из достаточно больших палочкообразных сегментов. При увеличении концентрации таких жесткоцепных полимеров вероятность образования изотропного раствора уменьшается. Когда раствор изотропный, то $f > (1 - e^{-1})$, а когда он анизотропный, то $f < (1 - e^{-1})$. При $(b/a) \rightarrow \min$ значение f_0 стремится к $f_{\text{кр}} = 0,63$. При $f < 0,63$ термодинамически более вероятным будет анизотропное состояние с параллельно расположенными цепями, т. е. с сохранением ориентационного порядка. Значение f_0 возрастает с температурой, и при определенной температуре происходит скачкообразный переход из упорядоченного состояния в неупорядоченное (изотропное). Это наблюдается при $f_0 = 0,63$. Переход из упорядоченного состояния в изотропное возможен при одновременной дезориентации структурных элементов и является фазовым переходом первого рода.

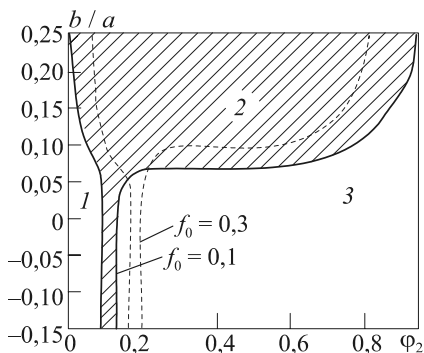


Рис. 2.14. Равновесие изотропной и анизотропной фаз в растворах полимеров различной жесткости:

- 1 – изотропный раствор;
- 2 – двухфазный раствор;
- 3 – полностью анизотропный раствор;
- Φ_2 – концентрация полимера;
- b/a – отношение содержаний изотропной и анизотропной фаз

Формирование анизотропных структур в растворах полимеров в значительной степени обусловлено межмолекулярным взаимодействием. При достижении определенной концентрации таких жесткоцепных полимеров ($C_{кр}$) раствор приобретает анизотропные свойства. Приблизительная оценка $C_{кр}$ возможна по формуле Флори:

$$C_{кр} \approx \frac{8}{b/a} \left(1 - \frac{2}{b/a} \right). \quad (2.31)$$

Фазовая диаграмма для полимеров различной жесткости приведена на рис. 2.14.

В растворах гибкоцепных полимеров самопроизвольной

ориентации не происходит. Появление анизотропии наблюдается лишь в растворах жесткоцепных полимеров.

Критическое условие перехода в анизотропное состояние выражается через фактор гибкости и длину сегмента Куна L_k :

$$\left[\overline{h_0^2} \right] / L_n = L_k (2 - f_0) / f_0, \quad (2.32)$$

где L_n – полная длина растянутой макромолекулы.

Для $f_0 = 0,63$ $\left[\overline{h_0^2} \right] / L_n = 2,16L_k$.

Конформационные эффекты при фазовом переходе объясняются с помощью модели «квазирешетки» следующим образом. Гибкоцепные макромолекулы способны принимать большое число конформаций и занимать ячейки пространства, находящиеся не только на одной прямой. Если эти ячейки уже заняты звеньями других цепей, то данная цепь может, изменив конформацию, «обойти» ее. Если же макромолекула имеет форму палочки, то определенная ориентация первых двух звеньев требует конкретного расположения и всех остальных.

При достижении определенной концентрации хаотично (изотропно) расположенных в растворе жестких молекул в «квазирешетке» системы уже не останется свободных ячеек, находящихся на одной прямой. Это приведет к тому, что термодинамически более выгодной окажется параллельная укладка макромолекулы.

Если параметр взаимодействия $\chi = 0$, то соотношение сосуществующих в растворе изотропной и анизотропной фаз $\omega \leq 1,56$. Для гибкоцепных полимеров распад раствора на две фазы происходит при $\chi = 0,50$, для жесткоцепных – при $\chi = 0,25$. Объемная доля полимера в изотропной фазе очень мала и составляет около $3 \cdot 10^{-6}$, а в анизотропной – 0,963.

Растворы жесткоцепных полимеров характеризуются резким изменением вязкости при достижении концентрации, равной $C_{кр}$ (рис. 2.15).

Следовательно, образование лиотропных жидкокристаллических структур (анизотропных растворов полимеров) происходит при сочетании следующих факторов: достаточно большая молекулярная масса; стержнеобразная конформация полимерной цепи (сегмент Куна достаточно велик); способность растворителя растворять полимер при концентрации, большей $C_{кр}$; соответствующая температурная область для данной системы полимер – растворитель.

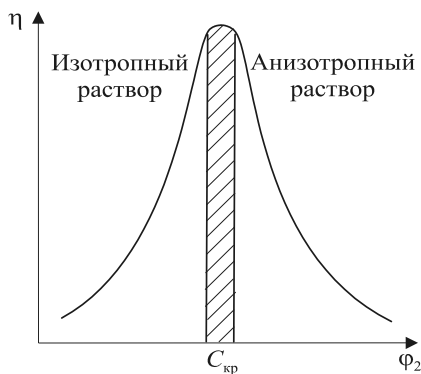


Рис. 2.15. Влияние концентрации жесткоцепного полимера ϕ_2 на эффективную вязкость раствора η

2.5. Надмолекулярные структуры

Полимерные цепи (вне зависимости от регулярности их строения) под влиянием теплового движения и межмолекулярного взаимодействия ассоциируются во флуктуационные, более или менее упорядоченные пачки. Пачки под влиянием теплового движения то воссоздаются, то распадаются. Однако вследствие больших размеров макромолекулы время жизни пачек может быть весьма большим.

Если продолжительность жизни роя молекул низкомолекулярной жидкости составляет 10^{-8} с и менее, то в случае твердого полимера она возрастает до многих лет. Чем менее гибки макромолекулы, тем больше время жизни пачек.

Контакт между пачками может осуществляться не только в результате межмолекулярного взаимодействия цепей, расположенных во внешних слоях пачки, но и за счет так называемых проходных цепей. В последнем случае одна часть макромолекул находится в одной пачке, а другая – в другой (рис. 2.16). Пачки макромолекул в свою очередь агрегируются в более крупные надмолекулярные образования – микрофибриллы.

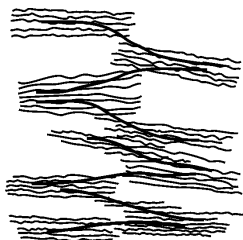


Рис. 2.16. Схематическое изображение проходных цепей

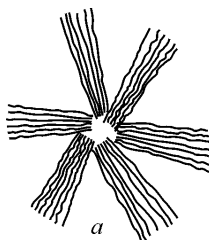
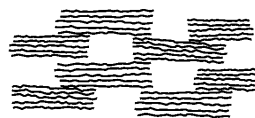


Рис. 2.17. Схематическое изображение надмолекулярных сферолитной (a) и фибриллярной (б) структур



Если полимер построен из регулярных полимерных цепей, т. е. способен к кристаллизации, то плотность упаковки макромолекул в различных частях пачек различна: в аморфных областях меньше, в кристаллических – больше. В свою очередь пачки макромолекул ассоциируются в микрофибриллы так, что между пачками появляются области с малой плотностью упаковки или даже пустоты. Дальнейшее усложнение надмолекулярной организации полимеров идет по пути образования либо сферолитных, либо фибриллярных структур (рис. 2.17). Сферолитные структуры возникают преимущественно в изотропных средах. Приложение силового поля способствует образованию преимущественно фибриллярных структур.

Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются: кристаллиты (100–10 000 нм), монокристаллы (1 000–10 000 нм), фибриллы (10 000–100 000 нм), сферолиты (10 000–100 000 нм).

Кристаллит – наименьшее кристаллическое образование с единой ориентацией кристаллографических осей. Поскольку длина макромолекул больше размеров кристаллита, то при его формировании макромолекулы многократно складываются, образуя складчатую конформацию.

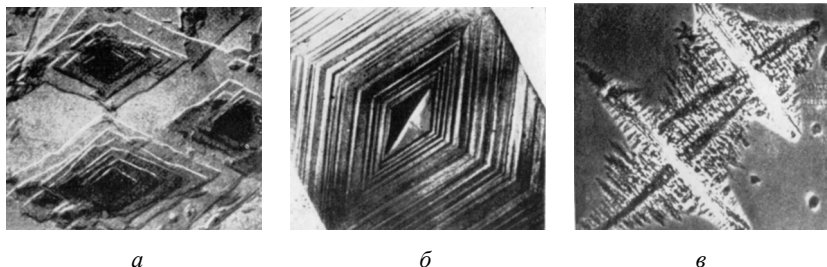


Рис. 2.18. Различные типы реальных монокристаллов полиэтилена:
а – террасоподобные, б – пирамидальные, в – дендритные

Монокристалл построен из элементарных ячеек с единой ориентацией кристаллографических осей с высокой степенью упорядоченности и малой дефектностью. По строению различают пластинчатые, фибриллярные, глобулярные монокристаллы. Пластинчатые получают из разбавленных растворов полимеров (0,01–0,10%). Они состоят из тонких пластинок, чаще ромбовидной формы, толщиной 10–26 нм с размером сторон до 1000 нм.

Фибриллы – агрегаты параллельно упакованных цепей с толщиной 10–20 нм. Фибриллярные кристаллы образуются из микрофибрилл, которые в свою очередь состоят из выпрямленных цепей или цепей складчатой конформации.

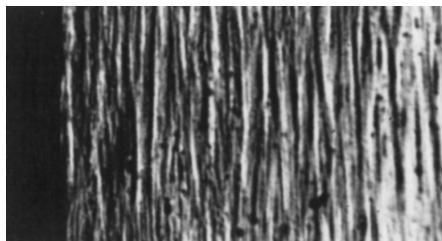


Рис. 2.19. Фибриллярное строение ориентированного полимера

Сферолиты – поликристаллические структуры с симметрией относительно центра, из которого они растут путем соединения ламелей одинаковой ориентации. Образуются при кристаллизации из расплавов. Кольцевые сферолиты характеризуются чередованием аморфных и кристаллических участков вдоль радиуса сферолита, а радиальные – образованием «мальтийского креста» аморфными областями.

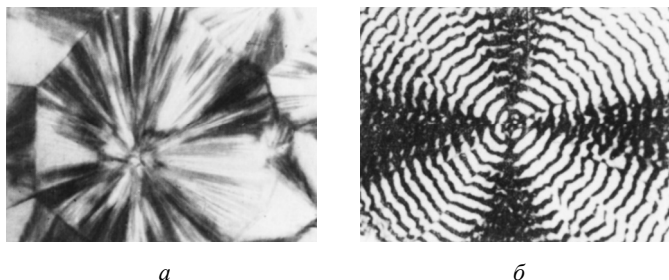
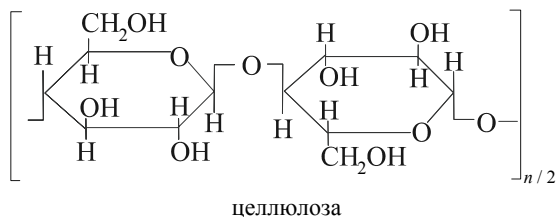


Рис. 2.20. Радиальные (а) и кольцевые (б) сферолиты полимеров

Рассмотрим, например, структуру волокна на основе природной целлюлозы. Рентгенографическими и ИК-спектроскопическими исследованиями установлено, что элементарное звено целлюлозы – ангидро-β-D-глюкоза – имеет конфигурацию кресла, а полимерная цепь построена из регулярно соединенных между собой, правильно расположенных в пространстве ангидроглюкозных звеньев:



Природная целлюлоза – стереорегулярный полимер. Схематически макромолекулы целлюлозы представляют собой слегка свернутую спираль – ленту – сечением $0,39 \times 0,83$ нм. Агрегация молекул целлюлозы обусловлена большим числом полярных гидроксильных групп и регулярным строением полимерных цепей.

Ленты укладываются более или менее параллельно в одной плоскости по 10–15 штук, образуя пачки молекул из 8–10 слоев (рис. 2.21). Вследствие относительной жесткости макромолекул

и прочности межмолекулярных связей такие пачки существуют практически бесконечно долго. В результате образуется пачка, сечение которой составляет примерно 5×8 нм.

Молекулярные цепи оказываются правильно упакованными в среднем на участке длиной 15–17 нм, а затем следует участок «разрыхления» длиной 2,5–3,0 нм. Внутри

аморфных областей имеются пустоты, поры размером 0,5–1,0 нм. Архитектоника целлюлозного волокна следующая: 10–12 пачек агрегируются в первичную элементарную фибриллу, 10–12 элементарных фибрилл – во вторичную фибриллу, 10–12 вторичных фибрилл – в микрофибриллу, 10–15 микрофибрилл – в фибриллы. Среднестатистические размеры элементарной фибриллы 20×20 нм.

Между пачками остаются поры, пустоты размером до 1–2 нм. Вторичные фибриллы имеют среднее сечение 80–120 нм. Размеры пор 5–6 нм. Сечение микрофибрилл около 0,3 нм, а размеры пор до 10 нм.

Укрупнение структурных элементов идет по длине. Длина элементарной фибриллы около 30 нм, а макрофибриллы 2–3 мкм. Видимые в электронном микроскопе надмолекулярные структуры целлюлозы представляют собой частицы со степенью асимметрии 1 : 10–1 : 15.

Целлюлозный материал – это не монолит, а сложный ансамбль молекул, плотность упаковки которых на различных этапах агрегации различна. Наличие пор в материале определяет реакционную способность целлюлозного волокна, его окрашиваемость и т. п.

Структурообразование в белковом волокне (фиброин, кератин) протекает принципиально так же, как и в целлюлозном волокне. Равновесной конформацией макромолекул кератина является α -спираль. Присутствие цистина обуславливает возникновение между полимерными цепями кератина химических связей – дисульфидных (цистиновых) связей. Три макромолекулы кератина ассоциируются в пачку (протофибриллу), 11 протофибрилл – в микрофибриллу и т. д. Наличие областей с различной плотностью упаковки на разных стадиях надмолекулярной организации определяет структурные различия шерстяных волокон.



Рис. 2.21. Схематическое изображение разреза кристаллической области пачки макромолекул целлюлозы

РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ

3.1. Растворимость полимеров

Структура полимерных материалов предопределяется комплексом свойств макромолекул соответствующих высокомолекулярных соединений, а также способами их взаимной упаковки в полимерном теле (надмолекулярной организацией полимерного субстрата, морфологией полимерного материала). Как отмечалось выше, фундаментальным свойством, отличающим полимеры от низкомолекулярных соединений, является гибкость макромолекул.

Переработка полимеров в полимерные материалы может проводиться путем предварительного перевода высокомолекулярного соединения в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Смысл таких процессов заключается в придании макромолекулам достаточной подвижности для последующего формирования оптимальной архитектоники полимерного материала.

Одним из способов перевода полимеров в вязкотекучее состояние является растворение. Следует отметить, что процесс растворения полимеров «развернут» во времени: проникновение молекул растворителя в полимерный субстрат происходит постепенно. Оно реализуется тем быстрее, чем более гибки макромолекулы и чем меньше плотность их упаковки. Диффузия растворителя в полимер приводит к постепенному разрыву межмолекулярных контактов между цепями, увеличивая их подвижность.

Вместе с тем равновесные свойства (термодинамические характеристики) образующихся растворов полимеров не зависят от способа их приготовления. Растворы высокомолекулярных соединений в большинстве случаев истинные. Однако на практике

встречается весь спектр взаимодействий растворителей с полимерами – от способности образовывать истинные растворы до образования коллоидных систем с различной степенью дисперсности частиц полимера.

3.1.1. Взаимодействие растворителей с полимерами

Растворы большинства высокомолекулярных соединений, как было сказано, являются истинными. Однако значительные молекулярные массы и полидисперсность обуславливают нарушение термодинамической обратимости их свойств уже при малых концентрациях. Отличительной особенностью процесса растворения является набухание, предшествующее собственно растворению. В зависимости от первичной структуры полимера (наличия и природы боковых заместителей в звеньях полимерной цепи, регулярности строения макромолекулы) набухание может быть ограниченным и неограниченным, т. е. завершающимся образованием раствора.

При смешении полимера и растворителя наблюдается изменение суммарного объема раствора (контракция) ΔV_k . Если v_n и v_p – парциальные мольные объемы полимера и растворителя соответственно, $\Delta V_k = V_T - V_3$, где V_T и V_3 – теоретический (расчетный) и экспериментально определенный (фактический) объемы смеси, то

$$\Delta V = V_T - V_3 = (v_n + v_p) - V_3;$$
$$\Delta V_k = \left[(v_n + v_p) - V_3 \right] / (v_n + v_p) \cdot 100. \quad (3.1)$$

Для полимеров специфично явление ограниченного набухания. Взаимодействие полимера и растворителя является диффузионно-контролируемым процессом: проникновение молекул растворителя в полимерный субстрат приводит к постепенному разрыву межмолекулярных связей между цепями и образованию новых, сольватационных контактов между растворителем и полимером.

Предельная растворимость может быть достигнута изменением температуры раствора и состава растворителя, в результате чего полимер может и терять растворимость, что визуально проявляется в помутнении раствора. Температура, при которой становится возможным визуальное определение мутности, называется температурой осаждения T_0 .

Температура осаждения данного полимера в определенном растворителе как функция объемной доли растворенного вещества может быть представлена фазовыми диаграммами (рис. 3.1).

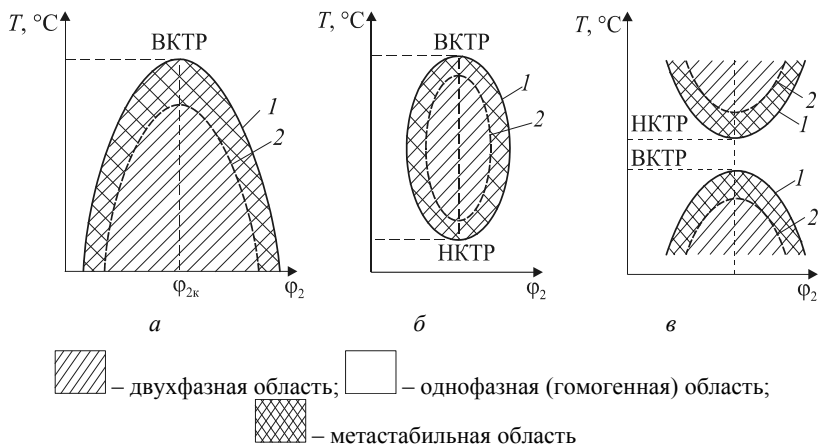


Рис. 3.1. Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров
состав – температура:

$a - \Delta H_{\text{см}} > 0; \Delta S_{\text{см}} > 0$; $b - \Delta H_{\text{см}} > 0; \Delta S_{\text{см}} < 0$; $c - \Delta H_{\text{см}} < 0; \Delta S_{\text{см}} < 0$;
1 – бинодаль; 2 – спинодаль

Область истинного раствора от области начала помутнения раствора (начала осаждения) отделяется кривой, называемой бинодалью. Но распад раствора на различные фазы происходит не скачкообразно, а постепенно. Эта переходная область называется областью метастабильного состояния и ограничивается переходом в двухфазное состояние. Кривая, условно разделяющая эти две области, называется спинодалью. Максимумы и минимумы на бинодалях называются соответственно верхняя (ВКТР) и нижняя (НКТР) критические температуры растворения.

Различные системы пленкообразующий полимер – растворитель могут иметь совершенно непохожие фазовые диаграммы.

Растворение протекает самопроизвольно лишь в тех случаях, когда процесс сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Изменение этого термодинамического параметра системы полимер – растворитель определяется вторым законом термодинамики:

$$-\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (3.2)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$, $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ – изменение свободной энергии, энтальпии и энтропии растворения соответственно (индекс «см» означает «смешение»).

Типы фазовых диаграмм определяются термодинамическими параметрами. При $\Delta H_{\text{см}} > 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ диаграмма состояния имеет вид,

показанный на рис. 3.1, *a*, и характеризуется ВКТР (например, система триацетат целлюлозы – хлороформ, полистирол – циклогексан). При $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} < 0$ на диаграмме состояния появляется точка НКТР (рис. 3.1, *в*). Такие диаграммы характерны для многих волокнообразующих полярных полимеров: полиакрилонитрил – диметилформамид, поливиниловый спирт – вода. В некоторых случаях фазовая диаграмма имеет вид, подобный приведенному на рис. 3.1, *б*.

Сольватационное взаимодействие макромолекул и молекул растворителя существенно изменяет способность полимерных цепей к конформационным переходам, т. е. влияет на их равновесную гибкость. По величине термодинамического сродства к полимеру все растворители делятся на «хорошие» и «плохие». Для термодинамически «хороших» растворителей характерно образование достаточно мощных сольватных оболочек вокруг макромолекул, что существенно уменьшает возможность их конформационных переходов, т. е. обуславливает снижение равновесной гибкости.

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 свернуться в сравнительно плотный клубок. Растворитель, в котором взаимное расположение элементарных звеньев полимерной цепи в статистическом клубке может быть описано вероятностной кривой Гаусса, называется тэта-растворителем (θ -растворитель). Вместе с тем температура, при которой взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует, называется тэта-температурой (θ -температура). Небольшое снижение температуры раствора ниже θ -температуры, а также незначительная добавка осадителя к раствору полимера в θ -растворителе вызывает начало разделения раствора на фазы, т. е. осаждение полимера. ВКТР соответствует θ -температуре раствора полимера, обладающего бесконечно большой молекулярной массой.

3.1.2. Расчет растворимости полимеров по Гильдебранду – Смоллу

При растворении высокомолекулярного соединения должны быть разорваны связи между однородными молекулами и образованы новые связи между полимером и растворителем. Таким образом,

$\Delta H_{\text{см}}$ является алгебраической суммой выделившегося и поглощенного при растворении тепла:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{п-п}} + \Delta H_{\text{р-р}} - \Delta H_{\text{п-р}}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{\text{п-п}}$ и $\Delta H_{\text{р-р}}$ – изменение энтальпии при разрыве молекулярных связей соответственно в полимере и растворителе; $\Delta H_{\text{п-р}}$ – изменение энтальпии при взаимодействии полимера с растворителем.

Энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$ для системы полимер – растворитель определяется по уравнению Гильдебранда – Скетчарда:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} \left[\left(\Delta E_1 / V_{\text{р}} \right)^{1/2} - \left(\Delta E_2 / V_{\text{п}} \right)^{1/2} \right]^2 v_{\text{р}} v_{\text{п}}, \quad (3.4)$$

где $V_{\text{см}}$ – общий объем смеси; ΔE_1 и ΔE_2 – энергии испарения растворителя и разрыва межмолекулярных связей соответственно; $V_{\text{р}}$ и $V_{\text{п}}$ – мольные объемные доли растворителя и полимера соответственно; $v_{\text{р}}$ и $v_{\text{п}}$ – объемные доли растворителя и полимера в растворе.

Отношение E_i / V_i называется плотностью энергии когезии и представляет собой меру количества энергии, необходимой для преодоления всех межмолекулярных сил в 1 см^3 вещества. Корень квадратный из плотности энергии когезии называется параметром растворимости δ :

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2}, \quad (3.5)$$

и, следовательно,

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} (\delta_{\text{р}} - \delta_{\text{п}})^2 v_{\text{р}} v_{\text{п}}, \quad (3.6)$$

где $\delta_{\text{р}}$ и $\delta_{\text{п}}$ – параметры растворимости растворителя и полимера.

Математический анализ показывает, что наилучшим растворителем для данного полимера является тот, параметр растворимости которого равен или близок параметру растворимости полимера, иначе говоря, если $\delta_{\text{р}} \approx \delta_{\text{п}}$, то $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и полимер может растворяться в данном растворителе.

Растворения может не произойти, если $\delta_{\text{р}} - \delta_{\text{п}} > \pm 4,1$ $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$. В этом случае $\Delta H_{\text{см}} \gg 0$ и больше $T\Delta S_{\text{см}}$. Поэтому $\Delta G_{\text{см}}$ принимает положительное значение. Величина $\delta_{\text{р}}$ связана с мольной скрытой теплотой парообразования L_e и мольным объемом $V_{\text{см}}$ соотношением

$$\delta_{\text{р}} = \left[(L_e - RT) / V_{\text{см}} \right]^{1/2}. \quad (3.7)$$

Величина L_e (Дж/моль) для многих жидкостей при 25°C может быть рассчитана по формуле Гильдебранда:

$$L_e = 99,2T_k + 0,08T_k^2 - 12\,351, \quad (3.8)$$

где T_k – температура кипения жидкости, К, или по формуле Уокера:

$$L_e = 21\,248 + 14\,415 \cdot 10^{-2} t_k + 9625 \cdot 10^{-5} t_k^2 + 5284 \cdot 10^{-7} t_k^3, \quad (3.9)$$

где t_k – температура кипения жидкости, °С.

Величину δ_n Смолл предложил вычислять, исходя из так называемых мольных констант взаимодействия (табл. 3.1), рассматривая параметр растворимости как аддитивную величину:

$$\delta_n = \sum \gamma \rho_n / M_0, \quad (3.10)$$

где $\sum \gamma$ – сумма мольных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в элементарное звено; M_0 – молекулярная масса мономерного звена.

Таблица 3.1

Мольные константы взаимодействия различных атомных группировок

Атомная группировка	γ , (МДж/м ³) ^{1/2}	Атомная группировка	γ , (МДж/м ³) ^{1/2}
–CH ₃	438	>C=O (в кетонах)	563
>CH ₂	272	–C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ – (в сложных эфирах)	634
>CH–	57	–C=N	839
$\begin{array}{c} \\ \text{—C—} \\ \end{array}$	–190	–Cl	552
=CH ₂	389	–Cl в >CCl ₂	532
–CH=	227	–Cl в >CCl ₃	512
=C=	39	–Br	696
–HC=CH–	454	–I	870
–CH=C<	583	>CF ₂ } только в <i>n</i> -углево-	307
–C ₆ H ₅	1504	–CF ₃ } дородах	561
>C ₆ H ₄	1346	–S–	460
–C ₁₀ H ₇	2345	–SH	445
–C ₅ H ₉ (пятичленное кольцо)	215–235	–O–NO ₂ (в нитратах)	900
–C ₆ H ₁₁ (шестичленное кольцо)	194–215	–NO ₂ (в алифатических нитросоединениях)	900
–Н (подвижный)	164–205	≡PO ₄	1023
–O– (в простых эфирах)	143	$\begin{array}{c} \\ \text{—S—} \\ \end{array}$ (в силиконах)	–78

3.1.3. Концепция трехмерного параметра растворимости

Поскольку энергия испарения для полимеров не имеет смысла, физическая сущность плотности энергии когезии заключается в энергонасыщенности единицы объема. Чтобы испарить жидкость, необходимо преодолеть межмолекулярное взаимодействие, которое осуществляется за счет сил трех типов.

Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят дисперсионные силы. Наличие дисперсионных связей является следствием согласованных флюктуаций атомных диполей, образованных положительно заряженными ядрами и вращающимися вокруг них электронами. Дисперсионные силы являются единственными, связывающими молекулы насыщенных углеводородов.

Второй вид взаимодействия – полярное – обусловлен наличием диполей – постоянных или наведенных (в слабополярных молекулах) постоянными диполями другого вещества.

Взаимодействие третьего типа осуществляется за счет водородных связей, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона. К таковым относятся группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $>\text{C}=\text{O}$ и др. Большинство органических растворителей, кроме алифатических углеводородов, способны в той или иной степени образовывать водородные связи.

Поскольку плотность энергии когезии складывается из взаимодействий трех различных типов, то не удивительно, что имеют место случаи взаимной нерастворимости двух компонентов при одинаковых значениях плотности энергии когезии. Это бывает, когда у одного из компонентов определенный вид взаимодействия сильно отличается от взаимодействия того же типа другого компонента при равенстве плотностей энергии когезии. Для того чтобы предсказать растворимость в таких случаях, необходимо разделить взаимодействие на три составляющие, т. е. найти показатели, отвечающие за каждый вид взаимодействия.

Если изобразить характеристики растворителей в трехмерном пространстве в виде точек с координатами x , y , z , соответствующих параметру растворимости, дипольному моменту и величине, которая определяет взаимодействие за счет водородных связей, то можно характеризовать растворимость полимеров в ряде растворителей областью, ограниченной в пространстве.

Хотя такая модель растворимости вполне удовлетворительно отражает реальное положение, она обладает существенным недостатком:

показатели, определяющие отдельные типы взаимодействий, выражаются в различных единицах.

Хансеном предложена трехмерная концепция параметра растворимости, в которой каждый из типов взаимодействия представлен в единой форме как компонент общего параметра растворимости δ ((Дж/м³)^{1/2}), т. е. в виде трех параметров растворимости, характеризующих каждый тип взаимодействия и выражающихся в одинаковых единицах:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{\delta_a^2 + \delta_a^2}; \quad (3.11)$$

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}, \quad (3.12)$$

где δ_d , δ_p , δ_h – параметры растворимости, соответствующие дисперсионному и полярному взаимодействию и взаимодействию за счет водородных связей; δ_a – ассоциативный параметр растворимости.

В настоящее время трехмерная концепция параметров растворимости является наиболее распространенной теорией, которая удобна для практического использования. Для оценки растворимости пленкообразователей в различных растворителях на практике сравнивают их параметры растворимости. При достаточно малой разнице этих величин полимер должен растворяться в данном растворителе. Хотя параметры растворимости растворителя и полимера выражаются вполне конкретными значениями, растворимость полимера характеризуется довольно широкой областью значений параметров растворимости с центром, имеющим координаты параметров растворимости полимера.

При использовании трехмерного параметра растворимости растворимость полимера выражается объемной областью. Хотя параметр растворимости можно получить расчетным путем, область растворимости полимера в настоящее время определяют только экспериментально, изучая его растворимость в растворителях с различными параметрами растворимости. Для этой цели используют объемные модели с осями координат, соответствующими тройным параметрам растворимости. Если число исследуемых растворителей достаточно велико, можно ограничить в пространстве область растворимости данного полимера.

Приняв масштаб оси дисперсионного параметра в 2 раза меньше, чем осей дипольного и водородного параметров, Хансен показал, что

область растворимости полимера может быть изображена в виде сферы радиуса R_0 . Им была исследована растворимость 32 полимеров, что дало возможность определить координаты центра растворимости с радиусом сферы R_0 (табл. 3.2). В табл. 3.3 представлены параметры растворимости некоторых растворителей. Исходя из этого, полимер должен растворяться в данном растворителе в том случае, если $R_0 > R_A$:

$$R_A = \sqrt{4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2}, \quad (3.13)$$

где R_A – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителей; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Таблица 3.2

Параметры растворимости пленкообразователей

Пленкообразователь	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}					Радиус сферы растворимости R_0 , (МДж/м ³) ^{1/2}
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a	
Алкид:						
тощий	21,4	18,8	9,2	5,3	10,6	10,2
жирный	19,2	17,3	5,1	6,1	8,0	11,2
Ацетат целлюлозы	25,9	19,0	12,2	12,2	16,9	8,8
Гексаметоксимеламин	23,9	19,4	8,2	11,2	13,9	14,3
Изоцианат, блокированный фенолом	24,7	19,0	12,6	9,6	15,9	8,6
Канифоль	22,8	19,2	6,5	6,3	12,2	10,2
Смола:						
кумароноинденовая	19,6	18,0	5,5	5,5	8,0	8,2
мочевиноформальдегидная	24,7	19,4	8,2	13,1	15,3	9,6
нефтеполимерная	18,0	16,9	3,1	3,7	4,7	5,3
фенолоформальдегидная новолачная	23,1	18,4	8,2	11,2	13,9	13,1
фенолоформальдегидная резольная	26,7	19,2	10,8	15,1	18,6	10,8
эпоксидиановая	23,5	17,3	11,2	11,2	15,9	9,6
Нитрат целлюлозы	22,0	14,3	14,3	8,8	16,7	11,2
Отвердитель полиамидный	20,8	16,7	1,6	11,6	11,7	11,8
Пентаэритритовый эфир канифоли	20,6	18,2	6,1	7,8	9,8	9,2
Полибутадиен	18,8	18,0	5,1	2,4	5,7	7,8
Поливинилацетат	23,0	19,3	10,2	8,21	13,1	10,0
Поливинилбутираль	22,4	17,3	8,8	11,2	14,3	9,8
Поливинилхлорид	22,4	19,2	9,2	7,1	11,6	6,5
Полиизобутилен	17,5	15,9	2,0	7,1	7,3	8,2

Окончание табл. 3.2

Пленкообразователь	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}					Радиус сферы растворимости R_0 , (МДж/м ³) ^{1/2}
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a	
Полиизопрен	18,0	17,3	3,1	3,1	4,3	6,9
Полиметилметакрилат	23,1	18,8	10,2	8,6	13,3	8,2
Полистирол	20,0	17,5	6,1	4,1	7,3	7,1
Полиэтилен хлорированный	20,8	20,0	7,5	4,3	8,8	8,6
Полиэтилметакрилат	22,0	18,8	10,8	4,3	11,6	10,8
Полиэфир для полиуретанов	25,5	18,0	14,3	11,2	18,2	12,2
Сополимер винилхлорида с винилацетатом, частично омыленный	19,4	16,8	8,0	5,0	9,4	–
Эластомер:						
акрилонитрил-бутадиеновый	21,4	19,0	9,2	4,1	10,0	9,6
стирол-бутадиеновый	18,4	17,7	3,7	3,7	5,1	7,1

Хансен отмечает, что отклонения в ту или иную сторону от этого правила незначительные (около 2,5%).

Для наглядной иллюстрации области растворимости можно использовать проекции сферы растворимости на плоскости с осями $\delta_p - \delta_h$; $\delta_p - \delta_d$; $\delta_h - \delta_d$ (рис. 3.2).

Таблица 3.3

Параметры растворимости растворителей

Растворители	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}				
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a
Гексан	14,77	14,77	0	0	0
Гептан	15,14	15,14	0	0	0
Циклогексан	16,69	16,69	0	0	0
Бензол	18,67	18,42	1,02	2,86	3,03
Толуол	18,18	17,99	1,43	2,04	2,48
Этилбензол	17,95	17,75	0,60	1,43	15,40
<i>o</i> -Ксилол	18,36	17,56	–	–	–
<i>m</i> -Ксилол	17,95	17,36	–	–	–
<i>n</i> -Ксилол	17,85	17,24	–	–	–
Хлороформ	18,79	17,64	3,06	4,24	5,23
Метилхлорид	20,26	18,18	6,32	7,75	10,00
Хлорбензол	19,52	18,93	4,28	2,04	4,74
<i>o</i> -Дихлорбензол	20,36	19,07	6,32	3,26	7,11
Спирт:					
этиловый	26,36	15,78	8,80	19,40	21,30
пропиловый	24,42	15,81	6,70	17,30	18,60
бутиловый	23,05	15,93	5,70	15,70	16,70

Окончание табл. 3.3

Растворители	Параметры растворимости, $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$				
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a
Пропиленгликоль	30,19	16,81	9,40	23,30	25,10
Этиленгликоль	33,25	16,83	11,0	25,90	28,10
Глицерин	43,78	17,26	12,0	29,20	31,60
Циклогексанол	23,34	17,34	4,10	13,50	14,10
<i>m</i> -Крезол	22,66	17,99	5,10	12,90	13,90
Диэтиленгликоль	29,78	16,03	14,70	20,40	24,90
Дипропиленгликоль	31,66	15,85	20,20	18,40	27,30
Метилцеллозольв	24,6	16,12	9,20	16,30	18,70
Этилцеллозольв	24,07	16,01	9,20	14,30	17,40
Бутилцеллозольв	20,89	15,85	–	–	13,40
Эфир:					
диэтиловый	15,55	14,38	2,90	5,10	5,90
дибутиловый	15,85	15,18	–	–	–
Сероуглерод	20,34	20,34	0	0	0
Диметилсульфоксид	26,38	18,36	16,30	10,20	19,20
Ацетон	19,93	15,46	10,40	6,90	12,50
Циклогексанон	20,16	17,65	8,40	5,10	9,80
Метилацетат	19,36	15,42	–	–	11,70
Этилацетат	18,56	15,18	5,3	9,20	10,60
Пропилацетат	17,28	15,52	–	–	8,80
Бутилацетат	17,30	15,65	3,70	6,30	7,30
Изопропилацетат	17,24	14,36	–	–	9,60
Изобутилацетат	17,18	14,99	–	–	8,40
N, N-Диметилформамид	24,77	17,38	13,70	11,20	17,70
Ацетонитрил	24,28	15,30	17,90	6,10	18,90

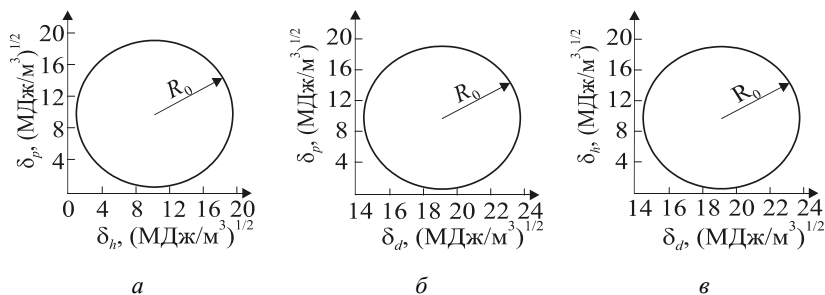


Рис. 3.2. Проекция сферы растворимости полиметилметакрилата на плоскости с координатами $\delta_p - \delta_h$ (а), $\delta_p - \delta_d$ (б), $\delta_h - \delta_d$ (в)

Такое изображение области растворимости не всегда представляется удобным, так как пространственное восприятие затруднено, а для отражения на плоскости требуется три проекции. Поэтому Тиз предложил использовать для этой цели тройную диаграмму (треугольник Гиббса). Перевод тройных параметров растворимости в координаты на тройной диаграмме заключается в нахождении доли каждого параметра от общего:

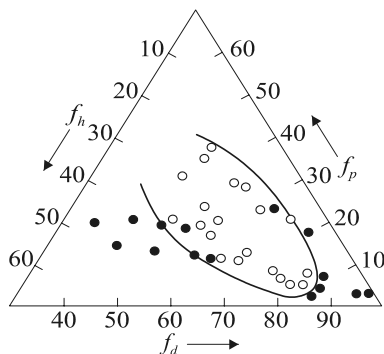


Рис. 3.3. Область растворимости смолы ПСХ-ЛС

$$\begin{aligned} f_d &= 100\delta_d / \sum \delta; \\ f_p &= 100\delta_p / \sum \delta; \\ f_h &= 100\delta_h / \sum \delta. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Выраженные таким образом параметры дисперсионного, полярного и водородного взаимодействия в сумме дают 100, а каждый растворитель может быть изображен точкой на плоскости треугольника. Пример изображения области растворимости полимера представлен на рис. 3.3.

3.1.4. Параметры растворимости смесевых растворителей

На практике очень редко используются индивидуальные растворители. Это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями.

Для расчета параметра растворимости смеси растворителей применяется следующая формула:

$$\delta_{см} = \frac{(x_1V_1\delta_1 + x_2V_2\delta_2 + \dots + x_iV_i\delta_i)}{(x_1V_1 + x_2V_2 + \dots + x_iV_i)}, \quad (3.15)$$

где x_i – мольные (или молярные) доли компонентов; V_i – мольные объемы компонентов; δ_i – параметры растворимости компонентов.

$$x_i = \frac{c_i / M_i}{c_1 / M_1 + c_2 / M_2 + \dots + c_i / M_i}, \quad (3.16)$$

где c_i – концентрация компонента, мас. %.

Из формулы видно, что при равных молярных объемах параметр растворимости – величина аддитивная. Даже при различных молярных объемах приблизительно можно считать, что на плоскости с координатами параметров растворимости точка, соответствующая параметру растворимости смеси, лежит на прямой, соединяющей точки с координатами двух компонентов. Это позволяет ориентировочно проводить выбор растворителей графическим методом, для чего на плоскость с координатами параметров растворимости, например на треугольную диаграмму, наносят область растворимости полимера, руководствуясь литературными и экспериментальными данными. На той же диаграмме отмечают координаты параметров предполагаемых для использования растворителей. Соединяя их прямыми линиями, подбирают смесь, параметр которой располагается на прямой возможно ближе к центру области растворимости.

При использовании смесей, состоящих из трех и более расширителей, задача графического нахождения параметров смеси усложняется. Однако можно приблизительно оценить координаты ее параметров. Для этого координаты параметров растворимости компонентов соединяют попарно, находят точки, соответствующие их соотношению, которые принимают за параметры растворимости бинарных смесей, условно считая их индивидуальными растворителями, и продельвают с этими координатами аналогичную операцию. При увеличении числа компонентов точность графического способа уменьшается. Очевидно, что для смесей, состоящих более чем из четырех компонентов, применять графический способ нецелесообразно.

При нахождении трехмерного параметра растворимости смеси растворителей рассчитывают отдельно дисперсионный, полярный и водородный параметры, а затем общий параметр как их векторную сумму.

3.1.5. Расчет растворимости полимеров по Аскадскому

Этот подход к оценке растворимости полимеров заключается в следующем. Структура полимеров определяется на молекулярном уровне конформациями, конфигурацией и способами взаимной упаковки макромолекул. Действующий объем атома каждого вида зависит от его окружения, т. е. от природы валентносвязанных с ним атомов и от коэффициентов упаковки молекул вещества, в которые входит данный атом.

Коэффициент молекулярной упаковки может быть оценен из соотношения

$$V_i = \Delta V_i / K, \quad (3.17)$$

где ΔV_i – ван-дер-ваальсовы объемы атомов i -го вида; K – коэффициент упаковки.

Для энергии когезии можно аналогично записать, что $K\Delta E_0 = \Delta E^*$.

Здесь ΔE^* представляет собой энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше мольного объема. Значение ΔE^* – величина аддитивная. Поэтому

$$\Delta E^* = \sum_{i=1}^n \Delta E_i^*, \quad (3.18)$$

где ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в ΔE^* .

Тогда

$$\delta^2 = \sum_{i=1}^n \Delta E_i^* / (N_A \sum \Delta V_i), \quad (3.19)$$

где N_A – число Авогадро.

Значения ΔE_i^* приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Значения ΔE_i^* для различных видов атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом и тип межмолекулярного взаимодействия	ΔE_i^* , Дж/моль	Особенности введения
Углерод С	2305,7	–
Водород Н	199,7	–
Кислород О	597,0	–
Азот N	5045,1	–
Фтор F	101,3	–
Сера S	7326,9	–
Хлор Cl	–932,4	–
Бром Br	2440,9	–
Иод I	7117,6	–
Двойная связь	–1352,3	При наличии двойных связей, не входящих в состав полярных групп
Ароматический цикл (скелет)	2985,2	При наличии ароматических ядер с числовым коэффициентом, соответствующим числу этих ядер

Окончание табл. 3.4

Атом и тип межмолекулярного взаимодействия	ΔE_i^* , Дж/моль	Особенности введения
Взаимодействие (ΔE_d^*): – диполь-дипольное	6795,2	При наличии полярной группы любого типа; в случае хлорированных соединений (при наличии двух и более атомов Cl, присоединенных к одному и тому же углероду) необходимо вводить $2\Delta E_d^*$
– диполь-дипольное в биполярных растворителях: амидного типа	6795,2	При расчете δ для биполярных апротонных растворителей амидного типа, при этом обычно диполь-дипольное взаимодействие за счет полярных групп учитывается введением соответствующего количества инкрементов ΔE_d^*
апротонных	10885,7	Для апротонных растворителей типа ДМСО
– специфическое: в присутствии группы =CCl ₂	10885,7	Учитывает специфическое взаимодействие группы =CCl ₂ , при этом ΔE_d^* не вводится
в напряженных 3–5-членных циклах в присутствии атома кислорода	10173,9	Учитывает проявление полярности в напряженных 3–5-членных циклах, содержащих атом O
Водородная связь	16449,9	При наличии водородной связи любого типа
Изомерия углеродного радикала	–1725,0	При переходе от нормальных углеводородов к разветвленным

Инкремент объема ΔV_i рассматриваемого атома вычисляется как объем сферы этого атома за вычетом объема шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами, т. е.

$$\Delta V_i = 4 / 3\pi R^3 - \sum (1 / 3\pi h_i^2 (3R - h_i)), \quad (3.20)$$

где R – ван-дер-ваальсов радиус рассматриваемого атома; h_i – высота сегмента, которая вычисляется по формуле

$$h_i = R - (R^2 + d_i^2 + R_i^2) / (2d_i), \quad (3.21)$$

где d_i – длина связей между двумя атомами; R_i – ван-дер-ваальсовы радиусы соседних с рассматриваемыми валентно-связанных атомов.

3.2. Свойства разбавленных растворов полимеров

3.2.1. Тэта-состояние растворов полимеров

Возможности приобретения макромолекулой, находящейся в растворе, наиболее вероятных конформаций могут быть реализованы лишь в том случае, если этому не будут препятствовать другие полимерные цепи.

Растворы полимеров, в которых взаимодействием сольватированных полимерных цепей можно пренебречь, называются разбавленными. На рис. 3.4 приведена схема, иллюстрирующая возможность конформационных переходов макромолекул в растворе; размеры звеньев и молекул растворителя условно приняты одинаковыми. Изменение конформации полимерной цепи становится возможным в том случае, когда имеется соответствующая «дырка» в структуре растворителя, находящаяся в пределах досягаемости звена полимера.

Движение молекул растворителя в системе полимер – растворитель также определяется наличием таких пустот, «дырок».

При случайных сближениях двух полимерных цепей звенья одной из них препятствуют звеньям другой проникать в занимаемую ими область раствора. Объем, который занят молекулярным клубком, образованным одной полимерной цепью, не может быть занят другим и называется исключенным. Этот постулат относится и к отдельным сегментам.

Для свободносочлененной цепи справедливо уравнение

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left[n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 (b/a) n_2 \varphi_2 \right], \quad (3.22)$$

где n_1 , φ_1 и n_2 , φ_2 – число молей и объемная доля растворителя и полимера в растворе соответственно; χ_1 – параметр взаимодействия полимер – растворитель (константа Флори); b/a – отношение короткой и длинной осей макромолекулярного клубка (степень асимметрии полимерной цепи в разбавленном растворе).

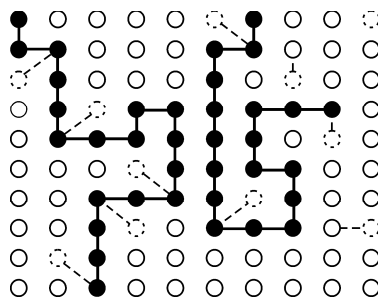


Рис. 3.4. Схема строения разбавленного раствора полимера; штриховыми кружками показаны «дырки»

Так как $\partial G_{\text{см}} / \partial n_i = \mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i$, то уменьшение химического потенциала растворителя в растворе по сравнению с его величиной для чистого растворителя составляет

$$\Delta\mu_i = -RT \left[(1/2 - \chi_1) v_2^2 + v_2^3 / 3 + \dots \right]. \quad (3.23)$$

Пусть $\Delta H_{\text{см}} / (RTv_2^2) = k_1$, $\Delta S_{\text{см}} / (Rv_2^2) = \psi$ и $\theta = k_1 T / \psi_1$; тогда

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = -RT\psi_1(1 - \theta/T)v_2^2. \quad (3.24)$$

В термодинамически плохом растворителе значения $\Delta H_{\text{см}}$ и θ велики, т. е. раствор полимера тогда устойчив, когда $\theta / T < 1$.

В термодинамически хороших растворителях $\Delta H_{\text{см}}$ и θ сравнительно малы. Вследствие этого при понижении температуры растворы замерзают раньше, чем достигается условие $T = \theta$. Так как при $T = \theta$ согласно уравнением (3.23) и (3.24) $k_1 = \psi_1$, то $1/2 - \chi_1 = 0$. Следовательно, при θ -температуре $\chi_1 = 0,5$. В этих условиях макромолекулы при случайных столкновениях не взаимодействуют.

Таким образом, тэта-состояние (при θ -температуре или в θ -растворителе) соответствует состоянию идеального раствора. На фазовых диаграммах (рис. 3.1) ВКТР соответствует θ -температуре раствора с бесконечно большой молекулярной массой.

Определить θ -температуру методом анализа фазового равновесия можно, оценив температуру распада T_0 для нескольких концентраций фракций полимера определенной молекулярной массы \overline{M}_n , используя уравнение Флори

$$1/T_0 = 1/\theta + v_p / (v_n \theta \Delta S_{\text{см}} \overline{M}_n^{-1/2}), \quad (3.25)$$

где v_p и v_n – парциальные удельные объемы растворителя и полимера соответственно; $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия растворения (смешения).

Такой метод оценки θ -температуры используется для систем полимер – растворитель, которые способны распадаться при осаждении на две фазы.

Тэта-состояние раствора может быть также оценено по результатам определения «чисел осаждения» (по определению точки помутнения), используя метод турбидиметрического титрования. Он основан на титровании осадителем растворов фракций полимера различной концентрации до помутнения.

На основании полученных результатов строят графики зависимости (в логарифмических координатах) добавки осадителя

от концентрации полимера и экстраполируют прямую на 100%-й полимер (рис. 3.5).

Соотношение растворителя и осадителя в этой точке соответствует θ -состоянию полимера. Важным преимуществом этого метода является малая зависимость результатов от молекулярной массы высокомолекулярного соединения.

Значения θ -температур для различных систем полимер – растворитель могут быть определены также по изменению угла наклона линейной зависимости плотности и показателя преломления растворов полимеров от температуры (табл. 3.5).

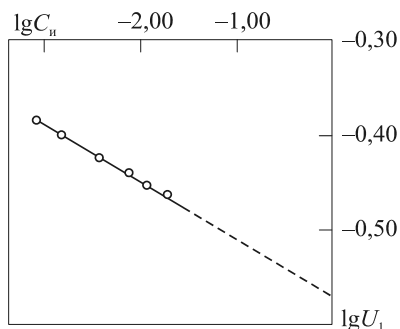


Рис. 3.5. Логарифмическая зависимость концентрации полимера в точке помутнения C_n от соотношения растворителя и осадителя U_1

Таблица 3.5

Значения θ -температур для некоторых систем

Полимер	Растворитель	θ -температура, К
Амилоза	0,33 н. раствор КСl в воде	298
Ацетилцеллюлоза (57,3% связанной CH_3COOH)	Ацетон	310
Триацетилцеллюлоза (61,2% связанной CH_3COOH)	Бензиловый спирт	376
Поливинилхлорид	ДМФ	309,5

Однако уравнение (3.22) справедливо при $b/a \rightarrow 1$, т. е. в случае, когда макромолекула моделируется идеально гибкой цепью.

Если же макромолекула волокнообразующего полимера характеризуется ограниченной гибкостью (например, целлюлоза и ее эфиры, полиакрилонитрил, поли-*n*-фенилентерефталамид и др.), то уравнение (3.2) должно быть записано в виде

$$-\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{об}};$$

$$\Delta S_{\text{об}} = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{\text{д}}, \quad (3.26)$$

где $\Delta S_{\text{об}}$ – общая энтропия; $\Delta S_{\text{см}}$ – изменение энтропии в результате смешения полимера и растворителя; $\Delta S_{\text{д}}$ – энтропия дезориентации макромолекул.

В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}} = RT \{ & n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 (b/a) n_2 \varphi_2 + n_2 \ln [0,5(b/a)z] + \\ & + n \ln (b/a - 1) + n(b/a - 2) [f_0 \ln f_0 + (1 - f_0) \ln (1 - f_0) - \\ & - f_0 \ln (z - 2) + f_0 (\varepsilon / kT)] \}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

где z – координационное число «квазирешетки» раствора; f_0 – параметр гибкости полимерной цепи; ε – энергетический параметр, характеризующий вероятность образования предельно распрямленных макромолекул, т. е. это величина, функционально связанная с U_0 ; k – константа Больцмана; T – температура, К.

Параметр гибкости полимерной цепи f_0 может быть математически описан с использованием следующей модели (рис. 3.4).

Представим раствор полимера как некоторую регулярную систему в виде лабильной решетки с координационным числом z . Стоит такая «квазирешетка» из n ячеек.

Пусть одна из $z - 1$ доступных для полимерной цепи ячеек, заполнение которой i -м сегментом макромолекулы не препятствует образованию предельно вытянутой конформации цепи (т. е. ее палочкообразной формы), характеризуется энергией, которая на величину ε меньше остальных $z - 2$ ячеек. Тогда равновесная гибкость макромолекул f_0 определяется из условия

$$\partial(\Delta G_{\text{см}}) / \partial f_0 = 0. \quad (3.28)$$

Следовательно, исходя из уравнения (3.27), получаем, что

$$f_0 = (z - 2) \exp(-\varepsilon / kT) [1 + (z - 2) \exp(-\varepsilon / kT)]^{-1}. \quad (3.29)$$

Очевидно, что f_0 не зависит от концентрации полимера в растворе. Для оценки f_0 могут служить все методы определения размеров цепей, в том числе и $(\overline{h_0^2})^{1/2}$, характеризующий скелетную гибкость. Пороговое значение $f_0 = 0,63$: все полимеры, макромолекулы которых характеризуются $f_0 > 0,63$, относятся к гибкоцепным, а $f_0 < 0,63$ – к жесткоцепным.

3.2.2. Коллигативные свойства реальных растворов полимеров

В реальных растворах взаимодействие между молекулами растворителя и полимера приводит к изменению равновесной гибкости полимерных цепей и, как результат, к изменению числа кинетически независимых сегментов макромолекул. Увеличение концентрации растворенного полимера обуславливает также возрастание вероятности столкновений сегментов соседних молекул, что соответствует интенсификации межмолекулярных взаимодействий в системе и характеризуется изменением химического потенциала $\Delta\mu_1$.

Как было отмечено ранее, уравнение (1.37) графически изображается прямой с тангенсом угла наклона $\text{tg}\alpha = RT/\overline{M}_n B$ (рис. 1.12).

Значения второго вириального коэффициента B обуславливаются величиной \overline{M}_n , разветвленностью и полидисперсностью полимера, гибкостью макромолекул. Иными словами, коэффициент B может служить мерой отклонения осмотических свойств реального раствора от идеального в результате «разбухания» молекулярных клубков. Этот процесс, обусловленный осмосом растворителя в молекулярный клубок, предполагает изменение конформаций макромолекул, переход их в новые энергетические состояния. Разница между обоими равновесными энергетическими уровнями соответствует работе упругих сил, стремящихся вернуть молекулу в первоначальное состояние. Разбухание клубков прекращается, когда осмотические силы уравновешиваются упругими.

Значение коэффициента B зависит от разветвленности макромолекул. Увеличение разветвленности при $\overline{M}_n = \text{const}$ приводит к уменьшению второго вириального коэффициента. Отношение $m = B_d / B_p$, где B_d и B_p – вторые вириальные коэффициенты линейного и разветвленного полимеров с одинаковой молекулярной массой соответственно, в данном растворителе может служить мерой разветвленности.

Значение B является также мерой сродства между растворителем и полимером. Растворение полимера – самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением химических потенциалов. Поэтому коллигативные характеристики, в том числе и осмотическое давление π_0 , являются мерой интенсивности взаимодействия между полимером и растворителем. В хорошем растворителе значения B велики. При растворении полимера в плохом растворителе происходит минимальное изменение коллигативных свойств.

Растворитель, в котором $B = 0$, соответствует θ -растворителю.

Для θ -растворителя зависимость $\pi_0 / C = f(C)$ выражается прямой 2 (рис. 1.12).

Ранее отмечалось, что расчетные размеры молекулярных клубков меньше реальных. Это связано с фактическими ограничениями свободы конформационных переходов потенциальным барьером U_0 . Дополнительные ограничения в изменении формы макромолекул возникают в результате взаимодействия полимера с растворителем.

Если $[\overline{h_0^2}]^{1/2}$ характеризует размеры молекулярного клубка, обусловленные скелетной гибкостью, а $[\overline{h^2}]^{1/2}$ – аналогичная характеристика для реальной макромолекулы в данном растворителе, то их отношение ζ служит мерой разбухания молекулярного клубка в данном растворителе. Коэффициент ζ показывает, во сколько раз изменяются размеры макромолекулы в результате внутримолекулярных взаимодействий соседних сольватированных сегментов.

Чем выше сродство растворителя к полимеру, тем больше ограничений возникает для свободного вращения звеньев макромолекулы относительно друг друга, тем сильнее разбухание молекулярного клубка:

$$\zeta = [\overline{h^2}]^{1/2} / [\overline{h_0^2}]^{1/2}, \quad (3.30)$$

где $[\overline{h^2}]^{1/2}$ и $[\overline{h_0^2}]^{1/2}$ – размеры молекулярного клубка в данном и θ -растворителе соответственно.

В θ -растворителе отсутствуют объемные эффекты, связанные с взаимным отталкиванием звеньев; при этом образуется невозмущенный клубок.

Коэффициент разбухания ζ зависит от температуры T . При $T = \theta$ $\zeta = 1$. Это справедливо для всех волокнообразующих полимеров. Зависимость этой характеристики от молекулярной массы для достаточно длинных полимерных цепей следующая: $\zeta = M_n^{0,1}$.

Разбухание молекулярных клубков в растворителе обуславливается изменением свободной энергии конформационных переходов и описывается уравнением Флори:

$$\zeta^5 - \zeta^3 = 2C_m \psi_1 (1 - \theta / T) \overline{M_n^{1/2}}. \quad (3.31)$$

Здесь ψ_1 – параметр, характеризующий энтропию смешения сегментов полимерной цепи с молекулами растворителя. Величина C_m определяется из соотношения

$$C_m = 27v_n / \left(\sqrt{32\pi^3 N_A v_p} \right) \left(\overline{M} / h^2 \right)^{3/2}, \quad (3.32)$$

где N_A – число Авогадро; v_n – объемная доля полимера; v_p – мольный объем растворителя.

Изменение химического потенциала, обусловленного взаимодействием сегментов и растворителя, становится при этом равным нулю [см. уравнение (3.24)].

В θ -условиях изменение конформации макромолекул определяется только скелетной гибкостью полимерных цепей.

Мерой равновесной гибкости макромолекул в растворе может служить величина статистического сегмента, оцениваемая по результатам осмометрических измерений. Для раствора конечной концентрации справедлива формула $\pi_0 = RTC / \overline{M}_c$, где \overline{M}_c – молекулярная масса сегмента.

С увеличением молекулярной массы полимера величина коэффициента B уменьшается во многих случаях в соответствии с уравнением

$$B = C_1 \overline{M}_n^{-\beta}, \quad (3.33)$$

где C_1 и β – постоянные.

Например, для системы полиакрилонитрил – диметилформамид при 25°C $C_1 = 2,43 \cdot 10^{-2}$, а $\beta = 0,22$. Значения коэффициента B для растворов некоторых волокнообразующих полимеров приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Значение второго вириального коэффициента B для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	$B \cdot 10^2$, $\text{дм}^3/(\text{г}^2 \cdot \text{моль})$
Поливинилхлорид	Циклогексанон	48	7,0	29,70
Поливинилацетат	Ацетон	30	20,0	6,00
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	5,2	19,00
Полистирол	Бензол	20	15,0	2,73
Полиэтиленоксид	Вода	25	7,0	1,01
Вторичный ацетат целлюлозы	Тетрахлорэтилен	25	5,9	2,40
Триацетат целлюлозы	Диметилсульфоксид	25	9,0	12,60
Карбоксиметилцеллюлоза	Вода	25	7,5	0,29
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	8,0	4,30

Изменение химического потенциала растворителя при разбавлении раствора описывается уравнением

$$-\Delta\mu_1 = (\mu_1 - \mu_1^0) = \pi_0 V_1 = RT C V_1 \left[1 / \overline{M}_n + \rho_1 / (\rho_n^2 M_0) (0,5 - \chi_1) C \right], \quad (3.34)$$

где V_1 – мольный объем раствора; ρ_1 – плотность растворителя; ρ_n – плотность полимера; M_0 – молекулярная масса растворителя; χ_1 – параметр взаимодействия, характерный для данной системы полимер – растворитель (параметр взаимодействия Флори).

Сопоставляя уравнения (1.35) и (3.34), легко видеть, что коэффициент B связан с χ_1 следующим соотношением:

$$B = \left[RT / (\rho_n^2 M_0) \right] (0,5 - \chi_1). \quad (3.35)$$

Второй вириальный коэффициент B может быть экспериментально оценен из данных осмотического давления π_0 при двух концентрациях:

$$B = [\pi_0'' / C_2 - \pi_0' / C_1] / [RT(C_2 - C_1) \overline{M}_n]. \quad (3.36)$$

Второй вириальный коэффициент B связан с молекулярными параметрами цепей, а также ζ [уравнение (3.30)] следующим соотношением:

$$B = 4\pi^{3/2} N_A \left(\left[\overline{h^2} \right] / \overline{M}_n \right)^{3/2} f(z_1), \quad (3.37)$$

где N_A – число Авогадро; $f(z_1)$ – убывающая функция z ; z_1 – параметр исключенного объема.

Для $z_1 \ll 1$ имеем $f(z_1) = 1 - 2,865 z_1 - 9,202 z_1^2 \dots$

При $z_1 = 0$ значение $f(z_1) = 1$.

Принимая во внимание величину разбухания молекулярного клубка [уравнение (3.31)], можно показать, что $\zeta^5 - \zeta^3 = 1,276 z_1$.

3.2.3. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров

Изменение термодинамического качества растворителя, молекулярной массы полимера или температуры раствора вызывает изменение размеров и формы молекулярных клубков. Это приводит к изменению гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров.

Согласно закону Стокса, сила сопротивления, которое испытывает сферическая частица при движении в вязкой среде с вязкостью η_0 , определяется по формуле

$$F = 6\pi\eta_0 r \bar{v}, \quad (3.38)$$

где \bar{v} – средняя скорость движения частиц в растворе.

Движение статистически свернутой в клубок макромолекулы в разбавленном растворе определяется коэффициентом поступательного трения f' :

$$f' = F / \bar{v}. \quad (3.39)$$

Для длинных гибких полимерных цепей установлено, что $f' \approx M_v^{1/2}$. В этом случае

$$f' = 5,11\eta_0 [\bar{h}^2]^{1/2}. \quad (3.40)$$

Для жестких макромолекул принимают

$$f' = 3\pi\eta_0 L / (\ln L + 0,57), \quad (3.41)$$

где L – «контурная длина» полимерной цепи.

Макромолекулы, находящиеся в растворе, испытывают гидродинамическое воздействие молекул растворителя, а те в свою очередь – кинетически активных участков полимерных цепей (рис. 3.4).

Влияние концентрации полимера на вязкостные свойства его растворов может быть описано некоторым степенным рядом:

$$\eta_{уд} = A_0 C + A_1 C^2 + A_2 C^3 + \dots \quad (3.42)$$

В первом приближении эта зависимость определяется как закон Эйнштейна:

$$\eta_{уд} = \phi \psi, \quad (3.43)$$

где ϕ – объемная доля полимера; ψ – коэффициент формы, для сферической частицы $\psi = 2,5$, для клубков анизотропной формы

$$\psi = 2,5 + 1/16(b/a)^2, \quad (3.44)$$

где a и b – большая и малая полуоси гипотетического эллипсоида вращения молекулярного клубка.

Закон Эйнштейна выполняется достаточно строго лишь до концентрации $C_k \leq [\eta]^{-1}$.

При содержании полимера в растворе большем, чем C_k , нарушается линейная зависимость $\eta_{уд}/C = f(C)$ вследствие интенсификации межмолекулярных взаимодействий.

Ч. Хаггинс показал, что $A_0 = [\eta]$, а $A_1 = k[\eta]^2$. Для большинства систем полимер – растворитель справедливо следующее уравнение:

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C + \dots \quad (3.45)$$

Соответствующее разложение в ряд аналогичной зависимости приведенной логарифмической вязкости дает следующее соотношение:

$$(\ln \eta_{\text{отн}})/C = [\eta] + \beta^0 [\eta]^2 C + \dots \quad (3.46)$$

Легко показать, что $k' = 0,5 + \beta^0$.

Величина k' – константа Хаггинса – зависит от молекулярной массы и свойств системы полимер – растворитель и может служить характеристикой интенсивности взаимодействия полимера с растворителем. Значение k' возрастает с ухудшением термодинамического качества растворителя и уменьшается с понижением температуры. Судить о степени разветвленности полимера по величине k' нельзя.

Изменение термодинамического качества растворителя обуславливает соответствующее увеличение или уменьшение коэффициентов разбухания молекулярного клубка ζ .

Как отмечалось ранее, в хороших растворителях $\zeta > 1$. Вычислить $[\eta^2]^{1/2}$ и η можно по уравнению Флори:

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{[h^2]^{3/2}}{M_n} = \Phi_0 \frac{[h_0^2]^{3/2}}{M_n} \zeta^3, \quad (3.47)$$

где Φ_0 – некоторая постоянная, уменьшающаяся от $2,84 \cdot 10^{21}$ в θ -растворителе до $1,60 \cdot 10^{21}$ в хороших растворителях (концентрация раствора выражена в граммах на 100 см^3).

Так как изменение второго вириального коэффициента B обусловлено теми же факторами, что и изменение ζ , то

$$B = \frac{\sqrt{32}\pi N_A}{9\Phi_0} \frac{[\eta]}{M_n} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\zeta^2 - 1) \right]. \quad (3.48)$$

Поэтому в θ -растворителе $\zeta = 1$ и $B = 0$.

Отметим, что для системы полиакрилонитрил – диметилформамид $\Phi_0 = 2,72 \cdot 10^{21}$.

Значения ζ могут быть вычислены из значений $[\eta]$ в данном и θ -растворителе:

$$\zeta^2 = ([\eta] / [\eta]_0)^{2/3}. \quad (3.49)$$

Изучение гидродинамических свойств и светорассеяния разбавленных растворов позволяет получить определенную информацию о размерах и форме молекулярных клубков в растворе. Лишь в θ -растворителе макромолекулы приобретают конформацию статистического клубка, в котором взаимное расположение звеньев и сегментов может быть описано вероятностной кривой Гаусса. Тэта-состояния раствора можно достигнуть, либо варьируя соотношение растворитель – осадитель, либо изменяя температуру. Ниже приводятся значения θ -температур (в градусах Цельсия) для растворов полиакрилонитрила в различных растворителях.

Диметилформамид	131
Диметилсульфоксид	96
Азотная кислота 60%-я	47
γ -Бутиролактон	107
Гидроксиацетонитрил	57

Например, подбор θ -растворителя методом изменения состава растворяющей смеси основан на определении значения постоянной α в уравнении Марка – Хаувинка – Флори в различных растворителях при изотермических условиях.

Размеры макромолекулярных клубков можно определить также по интенсивности рассеяния света частицами под одинаковыми углами θ для различных длин волн λ (по дисперсии светорассеяния), если воспользоваться следующим уравнением:

$$\frac{HC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} [\overline{h^2}] \sin^2 \frac{\theta}{2} \right). \quad (3.50)$$

Из сопоставления уравнений (3.48) и (1.71) становится очевидным, что величина HC / τ зависит от значений второго вириального коэффициента B . Если размер молекулярного клубка соизмерим с длиной волны падающего света или больше ее ($\geq (\lambda / 20)$), то возникает асимметрия рассеянного света (уравнение (3.49)).

Так, по графику двойной экстраполяции (по Зимму) можно, оценивая $\text{tg}\varphi$ (рис. 1.20), определить B , так как

$$2B = \text{tg}\varphi \overline{M_w} \quad (3.51)$$

Из этого же графика может быть определен и радиус инерции молекулярного клубка:

$$\left[\overline{r^2} \right] = \frac{3}{16\pi(n_0/\lambda)^2} \frac{\operatorname{tg}\omega}{h'}, \quad (3.52)$$

где n_0 – показатель преломления растворителя; h' – величина отрезка от начала координат.

Для свободносочлененной цепи $\left[\overline{r^2} \right] = \left[\overline{h^2} \right] / 6$, а для жесткой цепи (для $f_0 < 0,63$) $\left[\overline{r^2} \right] = L^2 / 12$.

Однако достоверная оценка размеров частиц этим способом возможна в двух случаях:

1) при получении на кривой $HC / R_0 = f \left[\sin^2(\theta/2) + KC \right]$ не менее 4–5 экспериментальных точек в области $(8/3)\pi^2 \left(\left[\overline{h^2} \right] / \lambda^2 \right) \sin^2(\theta/2) < 1$, что реализуется при $\left(\left[\overline{h^2} \right] / \lambda^2 \right)^{1/2} < 0,7$, т. е. при размерах молекулярных клубков < 120 нм;

2) при получении на кривой $HC / R_0 = f \left[\sin^2(\theta/2) + KC \right]$ не менее 4–5 экспериментальных точек в области, определяемой отношением $(8/3)\pi^2 \left(\left[\overline{h^2} \right] / \lambda^2 \right) \sin^2(\theta/2) > 6$, что реализуется при $\left(\left[\overline{h^2} \right] / \lambda^2 \right)^{1/2} > 0,7$, т. е. при размерах молекулярных клубков > 250 нм.

3.3. Концентрированные растворы и расплавы полимеров: структура, реологические свойства

В процессе производства полимерные материалы последовательно претерпевают ряд агрегатных переходов: от стеклообразного через высокоэластическое в вязкотекучее с последующими физическими превращениями полимерной системы в обратном направлении – от вязкотекучего через высокоэластическое в твердое с обретенным полимерным телом заданной формы.

Технология полимерных материалов требует значительных затрат энергии (механической, тепловой и др.), связанных с обязательным предварительным переводом системы в вязкотекучее со-

стояние. Это достигается либо растворением (в том числе и пластификацией), либо плавлением полимеров.

Естественно, что агрегатные переходы полимеров, осуществляемые в технологии, могут сопровождаться и фазовыми превращениями, ориентационными эффектами, а также разнообразными реакциями в цепях макромолекул (сшиванием, деструкцией и пр.).

Но основная цель перевода полимера в вязкотекучее состояние – ослабив межмолекулярные и межструктурные контакты, создать условия для целенаправленной перестройки структуры полимера. Свойства полимеров в вязкотекучем состоянии описываются реологическими соотношениями.

Реология – это раздел физической механики, посвященный изучению процесса течения. Однако в настоящее время она включает в себя почти все аспекты процесса деформирования материалов под влиянием приложенных внешних напряжений. По существу реология изучает особенности восприимчивости материалов (в том числе и полимерных), находящихся в различных агрегатных состояниях, к приложению внешнего поля сил. Если напряжение прикладывается к твердому телу, то начинается его деформирование. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не наступит равновесие между внешними и возникшими внутренними напряжениями. Такая деформация характерна для твердых тел ниже температуры хрупкости $T_{хр}$. После снятия приложенного напряжения первоначальная форма тела полностью восстанавливается. Это – твердое «гуковское» тело: деформация быстро и полностью восстанавливается, причем величина деформации пропорциональна приложенному напряжению.

При действии внешних сил на жидкость деформация развивается неограниченно. Скорость деформации при этом сдерживается только силами внутреннего трения и прямо пропорциональна приложенному напряжению. Так деформируются ньютоновские жидкости.

Деформирование полимеров не описывается ни одной из этих крайних схем. Поэтому концентрированные растворы и расплавы полимеров характеризуются различными комбинациями упругих и вязких свойств. В соответствии с этим говорят о вязкоупругих, или упруговязких, системах.

3.3.1 Ньютоновские и неньютоновские жидкости

3.3.1.1. Ньютоновские жидкости. Если в процессе деформирования полимерного материала вся энергия приложенного внешнего силового поля диссипирует, то реализуется процесс течения. При этом вся накопленная деформация оказывается необратимой, а достигнутое новое состояние жидкости – равновесным.

В процессе медленного течения под воздействием приложенных к жидкости сил происходит необратимое смещение соседних слоев ее, сопровождающееся преодолением сил, препятствующих сдвигу (рис. 3.6). Этот процесс описывается законом Ньютона:

$$\tau = \eta(d\varepsilon / dt)l / dx = \eta\dot{\gamma}, \quad (3.53)$$

где τ – напряжение сдвига; η – коэффициент вязкости (вязкость); $d\varepsilon / dt$ – скорость перемещения слоя жидкости относительно соседнего, находящегося на расстоянии dx ; $\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига.

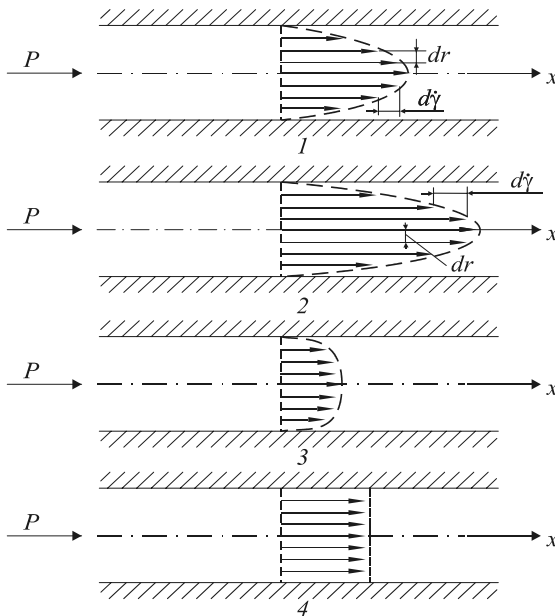


Рис. 3.6. Схемы течения жидкости в трубе (n – индекс течения):
 1 – ньютоновская жидкость; 2–4 – неньютоновские жидкости (2 – $n < 1$ (псевдопластичная жидкость); 3 – $n > 1$ (дилатантная жидкость);
 4 – $n \rightarrow \infty$ (бингамовская жидкость))

Этот закон течения справедлив в условиях ламинарного потока.

В интегральной форме он описывается уравнением Гагена – Пуазейля

$$\eta = \pi r^4 \Delta P t / (8 Q l), \quad (3.54)$$

где r и l – радиус и длина трубы (капилляра), по которой течет жидкость; ΔP – перепад давления на входе и выходе жидкости из трубы (капилляра); t – время истечения жидкости; Q – объемная скорость жидкости.

Сопоставление уравнений (3.53) и (3.54) показывает, что $\tau = \Delta P r / (2l)$ и $\dot{\gamma} = 4Q / (\pi r^3)$.

Распределение скоростей соседних гипотетических слоев в ньютоновской жидкости при установившемся потоке описывается квадратичной параболической зависимостью (см. рис. 3.6). Течение ньютоновских жидкостей характеризуется независимостью вязкости от напряжения сдвига τ , скорости $v = d\varepsilon / dt$ и скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Такое сдвиговое течение характерно для многих низкомолекулярных веществ, находящихся в жидком агрегатном состоянии.

3.3.1.2. Неньютоновские (аномально вязкие) жидкости. Необратимый сдвиг (течение) концентрированных растворов и расплавов полимеров в большинстве случаев описывается сложной функциональной зависимостью вязкости η как от приложенного напряжения сдвига τ , так и от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$. В этом случае такие жидкие системы характеризуются как аномально вязкие, неньютоновские.

Графическое описание такого процесса называется кривыми течения, или реограммами. На рис. 3.7 представлены различные варианты реограмм. Каждое значение η на этих графиках называется эффективной вязкостью и в дальнейшем будет обозначаться как $\eta_{\text{эф}}$. Эти реограммы характеризуются тремя участками: двумя прямолинейными – OA и BC и S -образным AZB с точкой перегиба Z (рис. 3.7). Величины $\eta_{\text{эф}}$ на прямолинейных участках являются материальными характеристиками неньютоновской жидкости: OA – η_0 (вязкость неразрушенной структуры, или максимальная ньютоновская вязкость, $\eta_0 = \text{ctg}\varphi_1$); BC – η (вязкость полностью разрушенной структуры, или минимальная ньютоновская вязкость, $\eta = \text{ctg}\varphi_2$).

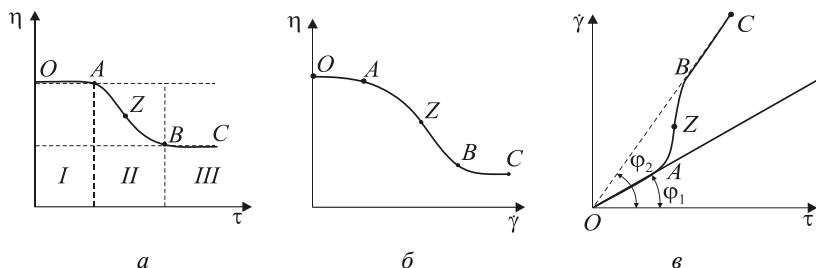


Рис. 3.7. Способы графического изображения реограмм:

$$a - \eta = f(\dot{\gamma}); \quad б - \eta = f(\dot{\gamma}); \quad в - \dot{\gamma} = f(\tau):$$

OA (зона *I*) – максимальная ньютоновская вязкость; AB (зона *II*) – переходная вязкость; BC (зона *III*) – вязкость полностью разрушенной структуры

Такие реограммы характерны для описания процесса течения концентрированных растворов и расплавов, относимых к так называемым «псевдопластичным жидкостям». Вместе с тем в зависимости от характера функции $\eta_{\text{эф}} = f(\tau)$ все неньютоновские жидкости можно условно разделить на три группы:

- 1) псевдопластичные;
- 2) бингамовские;
- 3) дилатантные.

Реограммы таких жидких систем представлены на рис. 3.8. Течение псевдопластичных жидкостей, к которым относятся концентрированные растворы и расплавы многих полимеров, характеризуется постоянным уменьшением $\eta_{\text{эф}}$ по мере повышения τ . Однако при сравнительно небольших τ (зона *I* на рис. 3.7, *a*) это снижение относительно невелико, и процесс течения с достаточной точностью может рассматриваться как течение высоковязкой ньютоновской жидкости. При достаточно высоких τ (зона *III* на рис. 3.7, *a*) снижение $\eta_{\text{эф}}$ также может быть охарактеризовано как ньютоновское.

К бингамовским жидкостям относят жидкие системы, имеющие в состоянии покоя достаточно прочную пространственную структурную сетку, которая может быть разрушена при приложении определенных значений напряжения сдвига τ (рис. 3.8, кривая 3).

В отличие от бингамовских дилатантные жидкости не имеют предела текучести, но их эффективная вязкость увеличивается при возрастании приложенных напряжений сдвига τ (рис. 3.8, кривая 4).

Для многих концентрированных растворов и расплавов полимеров функция $\tau = f(\dot{\gamma})$ существенно зависит от времени t (рис. 3.9).

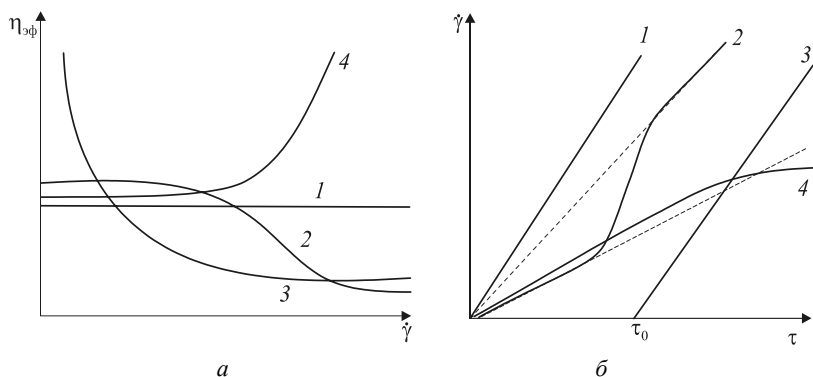


Рис. 3.8. Реограммы неньютоновских жидкостей:

$$a - \eta_{\text{эф}} = f(\dot{\gamma}); \quad б - \dot{\gamma} = f(\tau):$$

1 – ньютоновская жидкость; 2–4 – неньютоновские жидкости
(2 – псевдопластичная, 3 – бингамовская, 4 – дилатантная)

В зависимости от того, как изменяется во времени приложенное напряжение сдвига τ (если полимерный материал деформируется с постоянной скоростью сдвига), проявляются тиксотропные и анти-тиксотропные (реоспектические) свойства.

Происходящие при этом структурные изменения в жидкостях полностью обратимы. Различают два типа тиксотропных систем:

- истинно тиксотропные системы, для которых характерно наличие предела сдвиговой прочности;
- квазитиксотропные системы, в которых такой предел отсутствует.

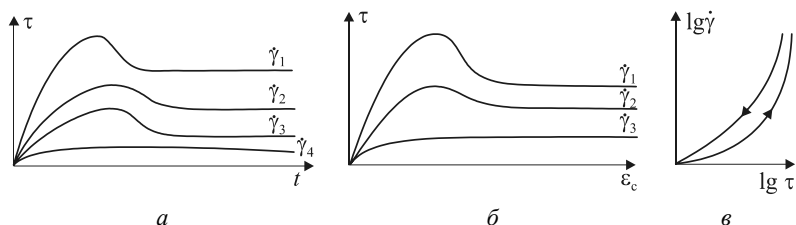


Рис. 3.9. Тиксотропные и гистерезисные эффекты в процессе течения anomalно вязких жидкостей:

a – динамика релаксации напряжений τ при различных градиентах скорости сдвига: $\dot{\gamma}_1 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_3 > \dot{\gamma}_4$; *б* – влияние деформации сдвига ϵ_c на напряжение сдвига τ при различных градиентах скорости сдвига:

$$\dot{\gamma}_1 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_3; \quad в - \text{гистерезис вязкостных свойств}$$

Структура истинно тиксотропных жидкостей характеризуется наличием сравнительно устойчивой пространственной сетки межмолекулярных связей. Очевидно, что такой структурный каркас обладает определенной сдвиговой прочностью.

При приложении внешних сил может наблюдаться 2–3-кратная высокоэластическая деформация, что приводит к накоплению в системе остаточных напряжений. При значениях τ , превосходящих предел текучести, происходит постепенное уменьшение $\eta_{\text{эф}}$, обусловленное дальнейшим обратимым разрушением структуры. Естественно, что восстановление первоначальной структуры жидкости после снятия внешних напряжений происходит в определенных временных интервалах (рис. 3.9). Характеристикой тиксотропных свойств (параметром тиксотропии $K_{\text{тих}}$) истинно тиксотропных жидкостей может служить отношение $\eta_{\text{эф}, t}$, определенной в данный момент времени (рис. 3.9, *a*), к $\eta_{\text{эф}, \text{ст}}$ для установившегося (стационарного) режима течения, т. е. $\eta_{\text{эф}, t} / \eta_{\text{эф}, \text{ст}} = K_{\text{тих}}$.

Особенностью квазитиксотропных систем является зависимость их вязкостных свойств как от скорости деформации, так и от абсолютной величины достигаемой деформации ϵ . К таким системам относятся многие расплавы волокнообразующих полимеров. В них отсутствует стабильная структурная сетка межмолекулярных связей.

В пределах области τ , где реализуется максимальная ньютоновская вязкость η_0 , т. е. в области практически неразрушенной структуры, никаких эффектов тиксотропии не наблюдается. При малых скоростях приложения внешних сил возникающие перенапряжения успевают релаксировать, и течение таких жидкостей происходит без существенных структурных изменений.

Степень разрушения структуры при больших $\dot{\gamma}$ определяется скоростью деформации, каждому значению которой соответствует свое значение τ . При мгновенном прекращении такой деформации и снятии нагрузки требуется достаточно длительное время для возвращения системы в первоначальное состояние.

Антитиксотропия характеризует влияние предшествующей деформации полимерных систем на возрастание $\eta_{\text{эф}}$. Структурирование жидкости при малых скоростях сдвига, сопровождающееся увеличением $\eta_{\text{эф}}$, получило название реопексии.

В общем виде

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (3.55)$$

где n – индекс течения, причем для псевдопластичных жидкостей $n < 1$, а для дилатантных – $n > 1$; k – эмпирическая постоянная (см. табл. 3.7).

3.3.2. Методы измерения вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов

Вязкостные свойства концентрированных растворов и расплавов полимеров – это проявление структурно-механических характеристик; они описываются зависимостью напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Необходимыми условиями измерения эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ являются: ламинарность потока; адгезия полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, к поверхности, относительно которой она течет; незначимость влияния инерционных сил текущей жидкости; исчезающе малая сжимаемость; изотермичность процесса течения.

Вязкость полимерных систем может быть определена следующими методами: капиллярной вискозиметрией, ротационной вискозиметрией, методом падающего шарика, методом сдвига параллельных плоскостей. Для реализации этих методов используются вискозиметры соответствующих конструкций.

3.3.2.1. Метод капиллярной вискозиметрии. Значения τ , оцененные из геометрических характеристик капилляра, а также перепада давления ΔP в процессе течения, должны быть скорректированы на так называемые «входные эффекты». Дело в том, что истечение жидкости из вискозиметрического резервуара 1 (рис. 3.10) сопровождается концентрированием линий тока у входа в капилляр 2 , что приводит к частичной потере напора ΔP . В самом капилляре происходит торможение потока жидкости в результате гашения скорости потока у стенки, в то время как формирование стабильного профиля скоростей (например, параболического) происходит на определенном расстоянии от входа в капилляр (рис. 3.10), называемом входным участком, длина которого $l_{\text{вх}}$. Гидродинамические эффекты в потоке требуют дополнительных затрат энергии.

Для проведения измерений вязкости используются капиллярные вискозиметры:

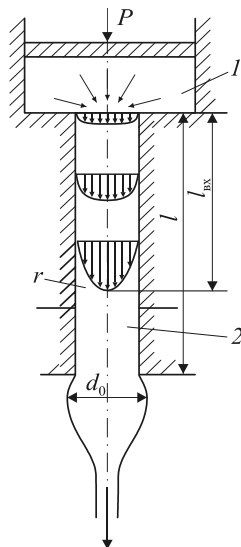


Рис. 3.10. Схема капиллярного вискозиметра: 1 – резервуар вискозиметра; 2 – капилляр вискозиметра

- с постоянным перепадом давления ($\Delta P = \text{const}$);
- с постоянным расходом ($Q = \text{const}$);
- с непрерывно изменяющимся режимом течения (при условии, что перестройка профиля скоростей при изменении режима течения происходит со скоростями, аналогичными скоростям изменения режимов течения).

3.3.2.2. Методы ротационной вискозиметрии. Распространение получили два метода:

- 1) метод коаксиальных цилиндров (метод Куэтта);
- 2) метод конус – плоскость.

Непосредственно измеряемыми величинами являются:

- крутящий момент M_k , действующий на одну из контактирующих с жидкостью рабочих поверхностей;
- угловая скорость одной из рабочих поверхностей ω ;
- геометрические размеры рабочих поверхностей.

Для цилиндрического кольцевого зазора (рис. 3.11, *a*) при малых значениях h и рабочей высоты H внутреннего цилиндра, погруженного в жидкость, вязкость которой измеряется, напряжение сдвига в слое радиусом r определяется по формуле

$$\tau = M_k / (2\pi r^2 H), \quad (3.56)$$

скорость сдвига –

$$\dot{\gamma} = 2d\omega / dr, \quad (3.57)$$

где ω – угловая скорость ламинарно перемещающихся слоев среды.

Для ньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{M_k}{4\pi H \eta} \int_{R_B}^{R_H} \frac{dr}{r^3}, \quad (3.58)$$

поэтому

$$\eta = \frac{M_k}{4\pi H \omega} \left(\frac{1}{R_B^2} - \frac{1}{R_H^2} \right). \quad (3.59)$$

Для неньютоновских жидкостей

$$\omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_B}^{\tau_H} f(\tau) \tau^{-1} d\tau. \quad (3.60)$$

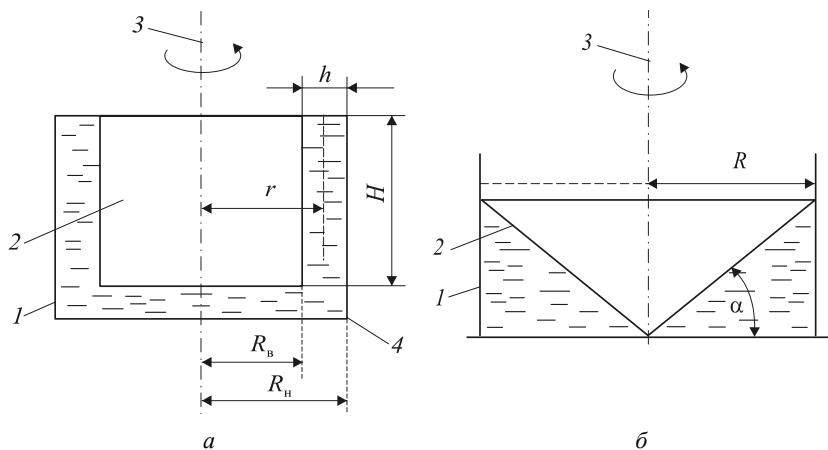


Рис. 3.11. Схемы ротационных вискозиметров:
 а – системы концентрических цилиндров (1 – наружный цилиндр радиусом R_n ; 2 – внутренний цилиндр радиусом R_b ; 3 – центрирующая ось; 4 – дно рабочего цилиндра); б – системы конус – плоскость (1 – цилиндр; 2 – конус; 3 – ось)

В случае малых значений $h = R_n - R_b$ в условиях ламинарного потока можно принять, что

$$\dot{\gamma} \approx \omega R_b / h. \quad (3.61)$$

В связи с тем что существенное влияние на результаты измерений $\eta_{\text{эф}}$ оказывает дно прибора, в расчеты вносят поправку в виде некоторой величины H_0 , которую суммируют с рабочей высотой H . Поэтому при вычислении $\eta_{\text{эф}}$ и τ учитывают величину $H' = H + H_0$. Значения H_0 находят, проведя ряд измерений M_k и ω при различных H и экстраполируя эту зависимость к $M_k / \omega \rightarrow 0$.

В вискозиметрах типа конус – плоскость (рис. 3.11, б) угол между образующей конуса и плоскостью α составляет лишь несколько градусов, и поэтому силовое поле в зазоре между ними достаточно однородно.

Значения $\dot{\gamma} = \omega / \alpha$ и $\tau = 3M_k \pi R^3 / 2$, поэтому

$$\eta = 3\alpha M_k / (2\pi R^3 \omega). \quad (3.62)$$

3.3.2.3. Метод падающего шарика. Метод пригоден для измерения вязкости жидкостей (рис. 3.12, а).

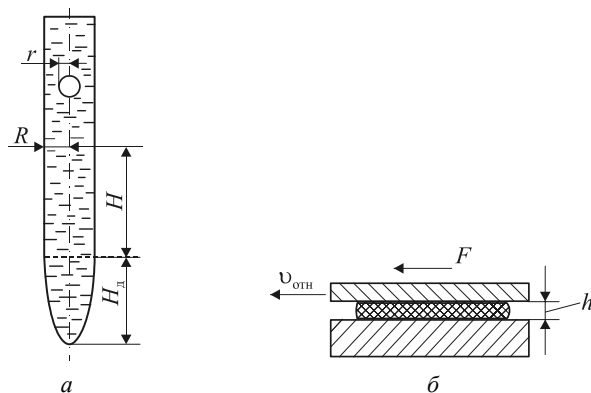


Рис. 3.12. Схемы шарикового (а) и плоскостного (б) вискозиметров: R – радиус цилиндра; r – радиус шарика; H – высота падения шарика со скоростью v ; H_n – расстояние от нижней метки до дна цилиндра; $v_{отн}$ – относительная скорость смещения плоскостей; F – приложенная сила; h – зазор

Вязкость жидкости (плотность которой ρ_0) определяют по установившейся скорости v падения шарика радиусом r из материала плотностью ρ . При падении шарика по оси цилиндра в соответствии с формулой Стокса – Ладенбурга имеем

$$\eta = \eta' \left[1 + 2,104(r/R) + 2,09(r/R)^2 - 0,95(r/R^5) \right] K^{-1}, \quad (3.63)$$

где $\eta = 2(\rho - \rho_0)gR^2 / (9v)$; $K = 1 + 3,3R/H$.

Это уравнение справедливо при $r/R \leq 0,32$.

Максимальная скорость падения шарика должна удовлетворять требованию $Re = 2rV\rho / \eta \leq 1$, где Re – критерий Рейнольдса.

Вместо оценки времени падения тарированного шарика на определенном пути можно вычислять время подъема пузырька газа через жидкость.

3.3.2.4. Метод сдвига параллельных плоскостей. Метод применяется для определения $\eta_{эф}$ в диапазоне 10^n Па·с, где $n = 1-10$ при малых значениях $\dot{\gamma}$ (рис. 3.12, б).

При движении плоских пластин относительно друг друга осуществляется простой сдвиг полимерного материала. При этом

$$\eta = (h/S_{11})(F/v_{отн}), \quad (3.64)$$

где h – зазор между рабочими поверхностями; S_{11} – площадь контакта образца и рабочей поверхности; F – приложенная сила; $v_{\text{отн}}$ – относительная скорость движения пластин.

Определение значений $\eta_{\text{эф}}$ концентрированных растворов и расплавов полимеров различными методами в изотермических условиях приводит к аналогичным результатам, если выбраны идентичные области τ и $\dot{\gamma}$.

3.3.3. Особенности течения псевдопластичных аномально вязких жидкостей

3.3.3.1. Структура концентрированных растворов и расплавов полимеров. При концентрации растворенного полимера, большей $[\eta]^{-1}$, в растворах существенно возрастает вероятность взаимных контактов макромолекул, обуславливающая интенсификацию межмолекулярных взаимодействий и, как результат, возникновение аномалии вязкостных свойств. Характерной особенностью таких растворов является существенное подавление термодинамической гибкости сольватированных макромолекул и все более отчетливое проявление кооперативного характера изменений структуры растворов при тепловых и (или) механических воздействиях: изменение конформации индивидуальной цепи определяется возможностями, которые обеспечивают ей соседние сольватированные макромолекулы. Полимеры в вязкотекучем состоянии представляют собой псевдопластичные аномально вязкие жидкости.

Следует учитывать, что концентрированные растворы и расплавы гибко- и полужесткоцепных полимеров представляют собой истинные системы. Структурно-механические свойства (в том числе и реологические) таких систем зависят от термодинамической гибкости и молекулярной массы полимера. Структура таких жидкостей может быть обусловлена балансом внутри- и межцепных взаимодействий, приводящих к возникновению «зацеплений» статистических клубков макромолекул, а также способами ассоциации макромолекул в лабильные флуктуационные образования. Реологические свойства концентрированных растворов и расплавов полимеров могут быть описаны исходя из представлений о структуре этих жидкостей:

– как о системе перепутанных, находящихся во взаимном зацеплении молекулярных клубков. Приложение сдвиговых усилий

приводит к постепенному деформированию, распрямлению и распутыванию элементов структуры такого «молекулярного войлока»;

– как о сложной системе, образованной взаимодействием элементов структуры, возникших в результате реализации ближнего порядка во взаимном расположении макромолекул.

Структурной единицей в такой системе является кинетический сегмент полимерной цепи. В результате теплового движения в концентрированном растворе сольватированные макромолекулы ассоциируются в лабильные флуктуационные образования (пачки, пучки макромолекул), время жизни которых невелико: они постоянно возникают и постоянно разрушаются в результате теплового движения, но благодаря большим молекулярным массам имеют конечные времена жизни (10^{-1} – 10^{-4} с). Такие пачки сольватированных макромолекул включают в себя статистически организованные участки взаимоупорядоченных сегментов полимерных цепей (домены), аналогично тому, как это имеет место в твердом состоянии полимеров. Между собой эти пачки контактируют в результате включения проходных цепей и за счет поверхностных контактов. При плавном приложении к концентрированному раствору или расплаву полимера сдвигового усилия происходит частичное разрушение наиболее слабых межструктурных связей. Однако время, необходимое для восстановления частично разрушенной структуры (время релаксации), оказывается соизмеримым со временем деформирования системы, и это предопределяет проявление процесса деформации как течения высоковязкой жидкости η_0 (рис. 3.7). При больших напряжениях сдвига τ происходят разукрупнение флуктуационных элементов структуры (ассоциатов, пачек сольватированных молекул), частичный распад их, а также ориентация структурных элементов в потоке. Это проявляется в возникновении на реограмме переходной зоны *AZB* (рис. 3.7), обусловленной снижением $\eta_{эф}$ при возрастании τ . При достаточно больших τ происходят разрушение всех лабильных надмолекулярных образований в растворе или расплаве, а также максимальное распрямление и ориентация полимерных цепей в сдвиговом поле. Среднестатистические размеры кинетических единиц уменьшаются до размеров кинетического сегмента, а вязкость раствора снижается до своего нижнего стационарного уровня η . Прекращение течения (снятие внешних сил) приводит к восстановлению первоначальной структуры жидкости со скоростями, определяемыми скоростью релаксации.

Таким образом, явление аномалии вязкостных свойств обусловлено изменением структуры жидкости, вызванным постепенным разрушением ее лабильной пространственной сетки.

Эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}}$ определяется степенью разрушения структуры жидкости в приложенном поле сил. Степень разрушения структуры, или степень структурообразования, может быть выражена для данной системы полимер – растворитель или расплава полимера в изотермических условиях как

$$\kappa_1 = (\eta_0 - \eta_{\text{эф}}) / (\eta_0 - \eta_{\infty}), \quad (3.65)$$

где η_0 и η_{∞} – наибольшая и наименьшая ньютоновская вязкость жидкости соответственно; $\eta_{\text{эф}}$ – эффективная вязкость при напряжении сдвига τ .

3.3.3.2. Реологические уравнения состояния полимеров в условиях вязкого течения. Простейший случай течения псевдопластичной жидкости (расплава или концентрированного раствора полимера) – это стационарный поток со сформировавшимся профилем скоростей. При этом объемный расход жидкости, протекающей через поперечное сечение трубы (или капилляра), составляет

$$Q = \pi \int_0^R v(r) r dr = \frac{\pi R^2 v (n+1)}{3+n} = \frac{\pi R^{3+n}}{(3+n)\eta_0^n} \left(0,5 \frac{\partial P}{\partial x}\right)^n, \quad (3.66)$$

где v – линейная скорость жидкости вдоль оси трубы; $\partial P / \partial x$ – потеря напора вдоль оси трубы;

$$v = \frac{R}{2^n \eta_0^n (1+n)} \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^n, \quad (3.67)$$

где n – индекс течения.

Для ньютоновской жидкости ($n=1$) эпюра скоростей установившегося течения имеет форму параболы второй степени (рис. 3.6).

Величина градиента скорости у стенки трубы (капилляра) составляет

$$\dot{\gamma} R = \frac{Q}{\pi R^3} (n+3). \quad (3.68)$$

В общем случае $\partial P / \partial x \approx \Delta P / L$, где L_T – длина трубы, а ΔP – разность давлений полимерной жидкости на входе и выходе из трубы, т. е. $\Delta P = P_1 - P_2$.

Существующие гипотезы и теории аномалии вязкостных свойств являются в большинстве случаев полуколичественными. В табл. 3.7 приводятся эмпирические формулы, связывающие эффективную вязкость $\eta_{эф}$ с τ , $\dot{\gamma}$, а также с модулем сдвига G .

Таблица 3.7

Варианты эмпирического описания реограмм

Номер варианта	Формула
1	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + \tau G^{-1})^{-1}$
2	$\eta_{эф} = \eta_0 [1 + (\tau G^{-1})^2]^{-1}$
3	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k\dot{\gamma}^{1/2})^{-1}$
4	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k\dot{\gamma}^{2/3})^{-1}$
5	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k\dot{\gamma}^{3/4})^{-1}$
6	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + C_1^0 \dot{\gamma}^{0,355} + C_2^0 \dot{\gamma}^{0,710})^{-1}$
7	$\eta_{эф} = \eta_0 (1 + k'\tau^v)^{-1}$
8	$\eta_{эф} = k'\tau^{(n-1)/n}$; $\eta_{эф} = k'\dot{\gamma}^{n-1}$
9	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a\tau^{-1})$
10	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a\tau^{-2})$
11	$\eta_{эф} = \eta_0 \exp(-a\dot{\gamma}^{-1})$
12	$\eta_{эф} = \eta_0 (\eta_{эф} / \eta_0 - a) \ln(1 + k\dot{\gamma}^b)$

В приведенных формулах a , b , k , C_1^0 , C_2^0 и v – эмпирические постоянные.

Эти эмпирические формулы удовлетворительно описывают реограммы в диапазоне практически реализуемых τ и $\dot{\gamma}$.

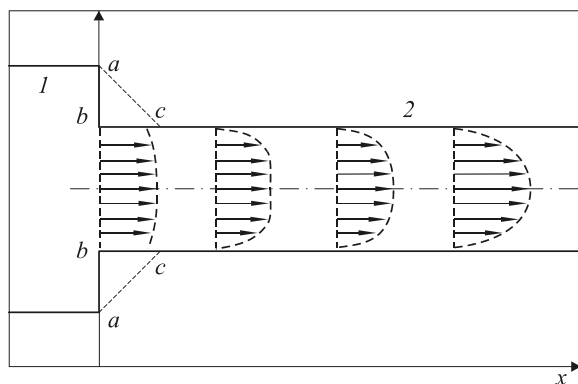
Определение значений производной $d(\lg \dot{\gamma}) / d(\lg \tau)$ (рис. 3.7) позволяет оценить индекс течения n . Наиболее удобно для практических целей реологическое уравнение (3.55). Согласно этому уравнению имеем

$$\lg \dot{\gamma} = n(\lg \tau - \lg \eta_{эф}). \quad (3.69)$$

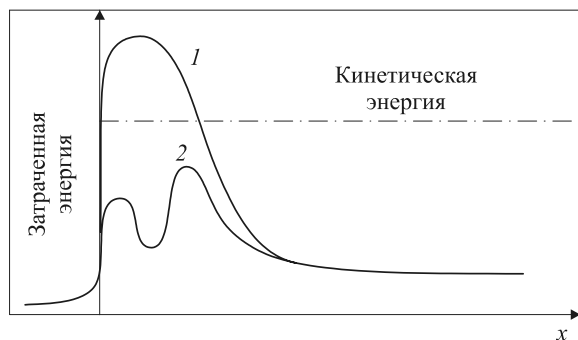
Следовательно,

$$d(\lg \dot{\gamma}) / d(\lg \tau) = n. \quad (3.70)$$

3.3.3.3. Входные эффекты. При истечении жидкости из резервуара *1* через трубу (капилляр) *2* (рис. 3.10 и 3.13) происходит существенная перестройка структуры потока, связанная с формированием профиля скоростей.



а



б

Рис. 3.13. Схемы формирования профиля скоростей:
а – при течении концентрированных расплавов и растворов полимеров
(*1* – входное отверстие кольцевое (*ab*); *2* – входное отверстие в виде конуса (*ac*));
б – изменения энергозатрат (*1* – резервуар; *2* – труба)

При входе в трубу профиль скоростей имеет практически прямоугольную форму ($\dot{\gamma} \approx 0$). Лишь у самой стенки трубы (капилляра) скорость пристенного слоя полимерной жидкости приближается

к нулю. Постепенно скорость слоев жидкости, близких к оси трубы (капилляра), возрастает. Такое изменение распределения скоростей по сечению потока продолжается до тех пор, пока профиль скоростей не приобретет формы, соответствующей режиму течения. Для ньютоновских жидкостей эпюра скоростей описывается квадратичной параболой. Для неньютоновских псевдопластичных жидкостей скорость потока, в данном случае жидкости, связана со средней скоростью течения зависимостью

$$v = \bar{v} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right], \quad (3.71)$$

где r – радиус рассматриваемого слоя (расстояние его от оси потока жидкости).

Торможение потока при входе в трубу меньшего диаметра приводит к резкому возрастанию энергозатрат (рис. 3.13, б). Они существенно уменьшаются, если входное отверстие оформлено в виде конуса (ac на рис. 3.13, а и кривая 2 на рис. 3.13, б). При этом формирование профиля скоростей происходит более плавно. Естественно, что возникающие в полимерной жидкости перенапряжения релаксируют в процессе течения в трубе (капилляре). Для ньютоновских жидкостей длина участка формирования стабильного профиля скоростей составляет

$$l_{\text{вх}} = (0,05-0,16) \text{Re} D_{\text{т}}, \quad (3.72)$$

где Re – критерий Рейнольдса; $D_{\text{т}}$ – диаметр трубы.

Обычно для полимерных жидкостей этот путь значительно больше: $l_{\text{вх}} \approx (5-12) D_{\text{т}}$.

При экструзии концентрированных растворов и расплавов полимеров через капилляры высокоэластическая деформация (рис. 2.7) существенно влияет на динамику формирования стабильного профиля скоростей, приводя к росту $l_{\text{вх}}$. Это обуславливает значительную потерю напора $\Delta P_{\text{вх}}$ уже на входе. Эти потери напора на входе в трубу (капилляр) могут быть приравнены к дополнительному перепаду давления в гипотетическом капилляре (трубе) такого же диаметра $D_{\text{т}}$, как и тот, по которому экструдирована жидкость, но с длиной, большей на mR . В связи с этим суммарное напряжение сдвига τ_c с учетом входового эффекта может быть вычислено по формуле

$$\tau_c = r \Delta P / [2(l + mR)]. \quad (3.73)$$

Значение t при этом численно равно тангенсу угла наклона прямой, характеризующей зависимость изменения давления вдоль капилляра как функции отношения l/R . Оно равно угловому коэффициенту в уравнении, описывающем эту прямолинейную зависимость: $\Delta P = a + bl/R$. Величина τ_c может быть также вычислена по значениям ΔP_i на капиллярах различной длины при условии постоянства объемной скорости (расхода) жидкости:

$$\tau_c = (R/2)[(\Delta P_1 - \Delta P_2)/(l_1 - l_2)]. \quad (3.74)$$

Существенная зависимость вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров от геометрических размеров капилляров (длины l и радиуса R) иллюстрируется рис. 3.14.

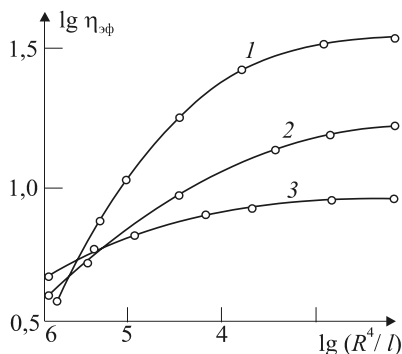


Рис. 3.14. Влияние геометрических размеров капилляров на $\eta_{\text{эф}}$ некоторых растворов полимеров:

1 – 30%-й (мас.) раствор хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) в ацетоне; 2 – 30%-й (мас.) раствор ХПВХ в диметилформамиде (ДМФ); 3 – 15%-й (мас.) раствор полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФ

Влияние этого фактора, а также входных эффектов на энергетический баланс процесса течения псевдопластичных жидкостей весьма существенно. Расход энергии (в 10^{-7} Дж·с⁻¹), необходимый для обеспечения постоянной объемной скорости (расхода) $Q = 5,09 \cdot 10^{-10}$ м³·с⁻¹ при экструзии через капилляр диаметром 0,03 мм 8%-го раствора целлюлозы в реактиве Швейцера при 303 К, иллюстрируется следующими данными (при lD_r , равном 0,5 и 20), приведенными в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Влияние геометрических размеров капилляров на энергетический баланс процесса течения псевдопластичных жидкостей

Параметр	$lD_t = 0,5$	$lD_t = 20$
Подведенная мощность, необходимая для стабильности Q	150	1823
Затраты:		
на формирование профиля скоростей	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
трение	43	1716
изменение кинетической энергии	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
обратимую деформацию	107	107
в том числе на рассеяние энергии:		
при релаксации напряжений	21,5	76,6
при выходе струи из капилляра	85,5	30,4

Таким образом, основными факторами, определяющими величину ΔP , являются: потери на трение, возрастающие с увеличением длины трубы (капилляра) l , потери на релаксацию деформаций (и напряжений), также повышающиеся при увеличении l . На параметры течения полимеров в вязкотекучем состоянии влияют и эффекты выхода. Типичной особенностью течения полимеров из капилляра является увеличение диаметра струи по сравнению с диаметром отверстия (расширение струи).

3.3.3.4. Выходные эффекты (эффекты Барруса и Вайссенберга).

При значительных деформациях упругих тел простой сдвиг сопровождается возникновением нормальных напряжений. Движение растворов и расплавов полимеров в капиллярах (трубах) также приводит к проявлению нормальных напряжений как в радиальном, так и в аксиальном направлениях (эффект Вайссенберга). При выходе струи за пределы капилляра нормальные напряжения диссипируют и наблюдается расширение струи. Это явление получило название эффекта Барруса; оно характеризуется безразмерным параметром ζ_1 (рис. 3.15):

$$\zeta_1 = (D_c / D_t)(\rho_{T_1} / \rho_{T_2})^{1/3}, \quad (3.75)$$

где D_c – диаметр струи в месте ее наибольшего расширения; D_t – диаметр выходного отверстия капилляра (трубы); ρ_{T_1} и ρ_{T_2} – плотности жидкости при комнатной температуре и температуре жидкости соответственно.

Эффект Барруса обуславливается:

- переходом профиля скоростей от параболического к плоскому (рис. 3.15);
- влиянием изменения сил поверхностного натяжения на границе жидкость – материал капилляра, жидкость – воздух и смещением равновесия струя – капля, обусловленным минимизацией поверхностной энергии;
- влиянием остаточных входных напряжений, не успевших полностью отрелаксировать за время течения по капилляру;
- дезориентацией структурных элементов текущего полимера при прекращении действия сдвигового поля.

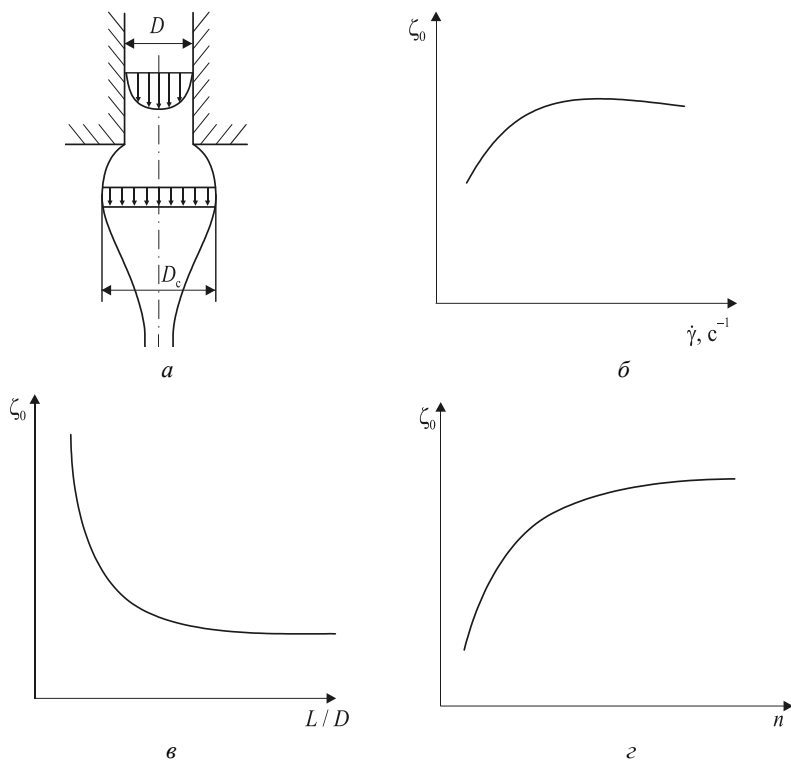


Рис. 3.15. Эффект Барруса:

a – изменение профиля скоростей при выходе жидкости из капилляра;
б – влияние градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ на ζ_0 ; *в* – влияние геометрических размеров капилляра на ζ_0 ; *z* – зависимость ζ_0 от индекса течения n

При пренебрежении влиянием на эффект Барруса сил поверхностного натяжения можно полагать, что

$$\zeta_0 = [(n+2)/(n+3)]^{1/2}. \quad (3.76)$$

Таким образом, по степени увеличения диаметра струи жидкости, экструдированной из капилляра, можно оценить индекс течения n .

Величина ζ_0 снижается при следующих условиях:

- уменьшении $\eta_{\text{эф}}$ полимерной жидкости;
- увеличении длины капилляра;
- уменьшении градиента скорости сдвига;
- увеличении вязкости среды, в которую экструдировается полимерная жидкость.

Средняя скорость движения струи, в которой полностью завершился процесс релаксации и выравнивания поля скоростей, может быть вычислена по формуле

$$\bar{V} = 4Q / (\zeta_0^2 \pi D_T^2). \quad (3.77)$$

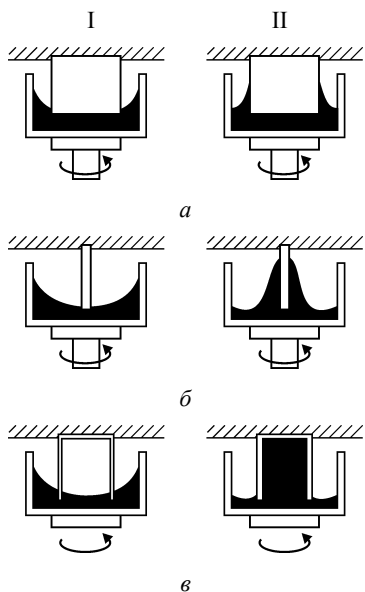


Рис. 3.16. Эффект Вайссенберга:

- I – ньютоновские жидкости;
II – неньютоновские жидкости

В сдвиговом поле реализуются достаточно большие высокоэластические деформации, обуславливающие возникновение аксиальных растягивающих напряжений (эффект Вайссенберга). В условиях кругового течения, например в зазоре между коаксиальными цилиндрами, раствор или расплав полимера как бы стягивается силами, возникающими при появлении нормальных напряжений. Они противодействуют как силе тяжести, так и центробежной силе (рис. 3.16).

Например, если раствор полимера или расплав помещены в зазор между двумя коаксиальными цилиндрами, причем внутренний цилиндр (или стержень) неподвижен, то при вращении внешнего цилиндра жидкость подни-

мается по стенкам внутреннего неподвижного цилиндра (рис. 3.16, аII) или по неподвижному стержню (рис. 3.16, бII). Она может собираться внутри неподвижной, открытой снизу трубы (рис. 3.16, вII). Подобные эффекты отсутствуют при идентичных условиях деформирования ньютоновских жидкостей (рис. 3.16, аI–вI).

Естественно, что величина нормальных напряжений зависит от величины гидростатического давления, а нормальные напряжения проявляются только на периферии струи.

3.3.3.5. Эластическая турбулентность. В процессе экструзии концентрированных растворов и расплавов волокнообразующих полимеров через капилляры (отверстия фильеры и пр.) наблюдаются как расширение диаметра истекающей струи, так и другие изменения ее формы. При увеличении скорости сдвига струя теряет цилиндрическую форму, а на ее поверхности появляются шероховатости. Данное явление обусловлено началом неустойчивой экструзии полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии. В зависимости от интенсивности проявления этого эффекта используют различные термины.

Если такие поверхностные дефекты струи выражены слабо, то их определяют как «матовость», «апельсиновая кожура», «акулья кожа». При возникновении достаточно отчетливых периодически проявляющихся дефектов говорят о «спирали», «штопоре», «винте», «поверхности бамбука». Очень резко выраженную нестабильность потока определяют как «разрушение струи», «дробление поверхности» струи и пр.

В соответствии с этими определениями различают четыре степени нестабильности истечения струи:

- первая, характеризующаяся появлением матовости, вызванной возникновением макрошероховатости поверхности струи раствора или расплава полимера;
- вторая, обусловленная появлением мелких периодических искажений в виде винтообразных, спиральных выступов на поверхности струи;
- третья, определяемая возникновением крупных периодических искажений, сопровождающихся закручиванием струи в спираль;
- четвертая, характеризующаяся дроблением на капли, распадом струи.

Нестабильность струи вызвана развитием в потоке больших эластических деформаций в результате периодических (пульсирующих) изменений в объемном расходе полимерной жидкости Q или ориен-

тации структурных элементов текущего полимера в пристенных слоях, вследствие чего происходят уменьшение кинетической подвижности макромолекул и локальное проявление эффекта механического стеклования.

Структурные изменения в пристенном слое существенно отличаются от тех, которые происходят в процессе течения в основной массе струи. Возникающие напряжения могут приводить к периодическому проскальзыванию пристенных слоев, что влечет за собой проявление неустойчивости потока. В большинстве случаев такая неустойчивость проявляется по причине 5–6-кратной деформации, развивающейся в результате сдвига, и возникающих при этом нормальных напряжений. Необходимо отметить, что увеличение длины капилляра l ослабляет неустойчивость процесса истечения концентрированных растворов и расплавов полимеров. Нарушение установившегося течения и профиля скоростей, которое выражается в искажении формы струи жидкости, вытекающей из капилляра, определяется как эффект эластической турбулентности. Область проявления эластической турбулентности соответствует увеличению эффективной скорости сдвига. Эта область смещается в сторону больших τ и $\dot{\gamma}$ при ослаблении входных эффектов, удлинении капилляра, снижении $\eta_{\text{эф}}$.

Область появления эластической турбулентности определяется:

1) числом Вайссенберга $R_W = \tau_r / 8G$, являющимся характеристикой отношения высокоэластических сил к силам вязкости и служащим мерой обратимой деформации сдвига (здесь τ_r – напряжение сдвига на стенке капилляра).

Величину высокоэластической деформации $\epsilon_{\text{вз}}$ (рис. 2.7) необходимо учитывать при анализе течения растворов и расплавов. С увеличением молекулярной массы полимера возрастает R_W

$$20R_W \rho RT = \overline{M}_w \tau_r, \quad (3.78)$$

где ρ – плотность полимера в вязкотекучем состоянии; R – универсальная газовая постоянная;

2) эластическим критерием Рейнольдса, предложенным А. Малкиным и Г. Виноградовым:

$$\text{Re}_3 = \dot{\gamma} \eta / G = \tau / G = \epsilon_{06}. \quad (3.79)$$

Распад струи жидкости начинается при $\text{Re}_3 \geq 5$. Так, неустойчивое истечение вискозы из капиллярных отверстий фильеры диаметром 0,07–0,08 мм наблюдается при $\eta_0 \geq 30$ Па·с и линейной скорости истечения более $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.3.4. Действующий объем

При рассмотрении процесса течения концентрированных растворов и расплавов полимеров необходимо учитывать те же основные реологические факторы, что и для простых жидкостей, но с учетом ограничений, обусловленных гибкостью макромолекул, а также межмолекулярного взаимодействия между ними.

В соответствии с формулой Эйнштейна (уравнение (3.43)), вязкость жидкости обусловлена объемом растворенного (диспергированного) вещества $\psi\varphi$, который может быть определен как действующий объем V_d^* .

Ранее отмечалось, что критерием подвижности отдельной макромолекулы в приложенном силовом поле является кинетический сегмент. Для реализации возможности перемещения макромолекулы в концентрированном растворе или расплаве полимера должны возникать пустоты («дырки»), объем которых соизмерим с объемом кинетического сегмента (рис. 3.4). Суммарный объем таких «дырок», имеющих флуктуационную природу, составляет свободный объем жидкости V_f . Очевидно, что величина свободного объема, необходимого для перемещения одиночной макромолекулы в жидкости, должна соответствовать действующему объему V_d^* кинетического сегмента.

Минимальный объем текущей жидкости, который подвергается сдвиговому усилию, соответствует объему, необходимому для обеспечения сегментального движения макромолекулы. Улучшение термодинамических свойств растворителя (в концентрированных растворах полимеров), а также повышение температуры обуславливают увеличение подвижности макромолекул (или же способствуют уменьшению среднестатистических размеров кинетического сегмента). Так как под влиянием сдвиговых усилий происходит не только относительное смещение слоев жидкости, но и вращение ее элементарных объемов (рис. 2.3), то взаимное расположение кинетических сегментов полимерных цепей изменяется. При достаточно больших τ происходит распрямление макромолекул в потоке, а также их преимущественная ориентация вдоль его оси. Прекращение действия внешних сил обуславливает возвращение системы в первоначальное изотропное состояние в результате релаксационных процессов.

Выше отмечалось, что структура полимерных жидкостей (концентрированных растворов и расплавов полимеров) моделируется

системой взаимодействующих агрегатов, пачек макромолекул, имеющих флуктуационный характер: под влиянием теплового движения полимерные цепи постоянно ассоциируются в более или менее упорядоченные флуктуирующие рои, которые в свою очередь под влиянием теплового движения распадаются.

Среднестатистический объем таких структурных образований в полимерной жидкости тем больше, чем хуже термодинамические качества растворителя, интенсивней межмолекулярное взаимодействие, меньше гибкость макромолекул, ниже температура системы.

Очевидно, что с увеличением размеров флуктуирующих надмолекулярных структур в полимерной жидкости возрастает их среднестатистический действующий объем V_d^* .

Среднестатистический действующий объем полимерной жидкости V_d^* может быть оценен по тангенсу угла наклона касательной к кривой $\ln \eta_{эф}$ при выбранных τ и T (рис. 3.17, а):

$$|V_d^*| = RT \left(\frac{\partial \ln \eta_{эф}}{\partial \tau} \right)_T. \quad (3.80)$$

При приложении небольших напряжений сдвига τ происходит соответствующая деформация элементарного среднестатистического объема жидкости, сопровождающаяся относительным перемещением преимущественно надмолекулярных ассоциатов. Существенного разрушения элементов структуры концентрированных растворов (или расплавов) полимеров при этом не происходит.

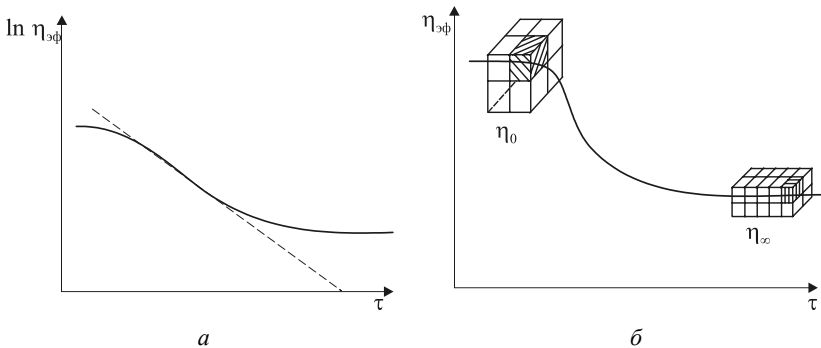


Рис. 3.17. Оценка действующего объема по зависимости $\ln \eta_{эф} = f(\tau)$ для полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии в переходной области (а), и изменение V_d^* (б). Заштрихованный кубик – элементарный действующий объем

При больших τ начинается уменьшение V_d^* , обусловленное разрушением надмолекулярной структуры жидкости, характерной для состояния покоя. В результате деформирования и поворотов элементарных объемов жидкости в сдвиговом поле и нарушения равновесных сольватных слоев (в растворах полимеров) происходит уменьшение значений V_d^* , свидетельствующее о разукрупнении надмолекулярных структур, что приводит к снижению $\eta_{эф}$ (рис. 3.17, б). С ростом τ величина V_d^* снижается, а при достаточно больших напряжениях становится соизмеримой с V_d^* кинетического сегмента макромолекулы в потоке.

3.3.5. Влияние температуры на вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров

3.3.5.1. Концепция свободного объема по Эйрингу – Френкелю.

Любая жидкость может быть рассмотрена как система, состоящая из отдельных частиц, каждая из которых движется в некотором объеме V_f в потенциальном поле, создаваемом соседними частицами. Очевидно, что V_f соответствует объему «дырки», необходимой для движения частиц (рис. 3.18).

Величина V_f называется свободным объемом. В простейшем случае кубической упаковки шарообразных частиц жидкости каждая из них находится на расстоянии $V^{1/3}$ от центра соседней частицы при условии, что положение их является равновесным. Следовательно, перемещение любой частицы по любой нормальной координатной оси возможно на расстояние, равное $2V^{1/3} - 2d$, где d – диаметр частицы.

В связи с этим для перемещения частицы из одного равновесного состояния в другое под действием сдвигающей силы необходим свободный объем, составляющий

$$V_f = 8(V^{1/3} - d)^3,$$

или в общем виде

$$V_f = v(V^{1/3} - d)^3. \quad (3.81)$$

Таким образом, свободный объем V_f при любой температуре >0 К равен разности удельных объемов вещества при данной температуре (V_T) и при 0 К (V_0), т. е. $V_f = V_T - V_0$.

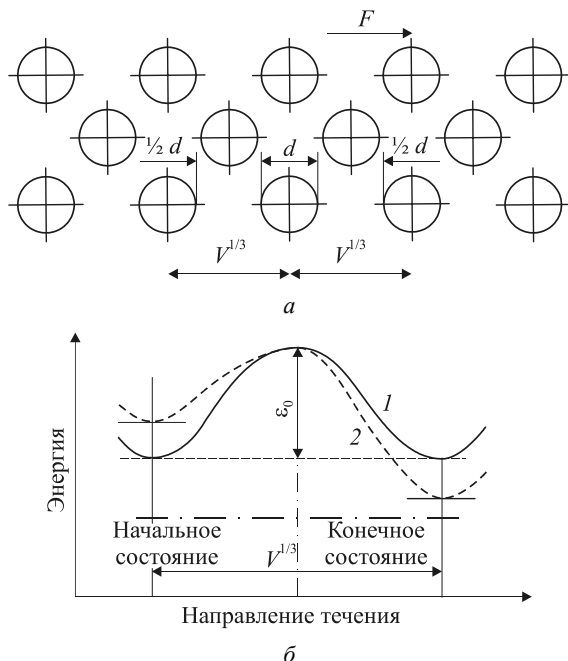


Рис. 3.18. Схема процесса течения:

- a – структура идеальной жидкости (d – диаметр частицы жидкости;
 $V^{1/3}$ – эффективное расстояние между центрами частиц, равное расстоянию
 между соседними положениями равновесия в процессе вязкого течения);
 b – барьер потенциальной энергии ε_0
 (1 – в покое; 2 – при течении под действием силы F)

Величина V_f может быть приближенно оценена из данных по скрытой теплоте парообразования жидкости, отношению скоростей распространения звука в газе и жидкости, а также другими методами.

Так, величину свободного объема V_f можно вычислить из результатов опытов по определению скорости распространения звука:

$$C = (V_m / V_f)^{1/3} (RT^{\kappa} / \overline{M}_c)^{1/2}, \quad (3.82)$$

где C – скорость звука, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; V_m – мольный объем полимерной жидкости, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; κ – показатель адиабаты, равный c_p / c_v (c_p и c_v – теплоемкости жидкости при постоянном давлении и объеме соответственно); \overline{M}_c – масса сегмента макромолекул;

$$\kappa = 1 + \left[T(\alpha_T C)^2 / (Jc_p) \right],$$

где T – температура, К; α_T – коэффициент термического расширения жидкости; J – механический эквивалент тепла.

Суммарный свободный объем соответствует объему «дырок» в жидкостях. Согласно Эйрингу,

$$\eta = (hN_A / V_m) e^{\Delta E_p / RT}, \quad (3.83)$$

где h – постоянная Планка; N_A – число Авогадро; V_m – мольный объем; ΔE_p – кажущаяся энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная.

Течение жидкости под влиянием приложенной силы F (эффект сдвига) может быть рассмотрено как некоторая последовательность перескоков частиц жидкости из одного положения равновесия в другое (рис. 3.18), для чего необходимо преодолеть потенциальный энергетический барьер высотой соответственно ϵ_0 для одной частицы и ΔE_p – для одного моля частиц.

3.3.5.2. Кажущаяся энергия активации вязкого течения. Согласно Дулитлу,

$$\ln \eta = \ln A' + B' f_c^{-1}, \quad (3.84)$$

где A' и B' – постоянные.

Очевидно, что увеличение доли свободного объема f_c в расплаве или растворе полимера приводит к снижению вязкости. Увеличение f_c происходит при нагревании полимера, т. е. увеличение удельного (мольного) объема полимерного субстрата обусловлено в основном за счет f_c .

Аналогично уравнению (3.76), температурная зависимость эффективной вязкости описывается как экспоненциальная функция:

$$\eta = A \exp(\Delta E_p / RT), \quad (3.85)$$

где A – коэффициент, имеющий размерность вязкости и зависящий от молекулярной природы жидкости; ΔE_p – кажущаяся энергия активации вязкого течения.

Величина ΔE_p имеет смысл энергии активации процесса течения только при условии полной идентичности всех частиц по форме, размеру и другим характеристикам.

При сопоставлении уравнения (3.85) с уравнением Дулитла становится очевидным, что $\Delta E_p = f(f_c^{-1})$, т. е. кажущаяся энергия

активации вязкого течения существенно зависит от доли свободного объема.

Если в некотором температурном диапазоне (30–50°C) плотность раствора или расплава изменяется незначительно, то

$$\lg a_T = \frac{\Delta E_p}{2,303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (3.86)$$

Температурная зависимость $\eta_{\text{эф}}$, определенная $\tau = \text{const}$ или $\dot{\gamma} = \text{const}$, проявляется количественно различно. Значения ΔE_p зависят от температурно-силовых условий определения.

Взаимосвязь между $(\Delta E_p)_{\tau = \text{const}}$ и $(\Delta E_p)_{\dot{\gamma} = \text{const}}$ была описана Бес-тулан – Бергером:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\tau} / \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\dot{\gamma}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right)_T. \quad (3.87)$$

Так как $\partial \eta / \partial T = \Delta E_p$, то

$$\frac{(\Delta E_p)_{\tau}}{(\Delta E_p)_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau} \right)_T. \quad (3.88)$$

Отметим, что $\partial \eta / \partial \tau = [(n-1)/n](\eta/\tau)$. Таким образом, по отношению $(\Delta E_p)_{\tau} / (\Delta E_p)_{\dot{\gamma}} = n^{-1}$ можно вычислить индекс течения n .

Для большинства растворов и расплавов полимеров переход от ньютоновского к неньютоновскому течению характеризуется отношением

$$1 \leq \frac{(\Delta E_p)_{\tau}}{(\Delta E_p)_{\dot{\gamma}}} \leq 3,5.$$

Определение ΔE_p может быть проведено как графически, так и расчетными методами.

Рассматривая вязкое течение полимерных жидкостей как активационный процесс, можно записать:

$$\text{для изобарных условий} \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta E_p}{RT^2};$$

$$\text{для изохорных условий} \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial T} \right)_V = - \frac{\Delta E_V}{RT^2}.$$

Для характеристики интенсивности межмолекулярного взаимодействия в текущем полимере существенный интерес представ-

ляет ΔE_V . Однако оценить эту величину прямым экспериментом не представляется возможным. Б. Геллером было показано, что значения ΔE_V могут быть вычислены из соответствующих величин ΔE_P :

$$\Delta E_V = \Delta E_P - P_i V_d^*, \quad (3.89)$$

где V_d^* – действующий объем; P_i – внутреннее давление, определяемое по формуле

$$P_i \approx T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (3.90)$$

здесь P – внешнее (гидростатическое) давление.

Таким образом, определяя значения ΔE_P , P_i и V_d^* , можно подойти к оценке интенсивности межмолекулярного взаимодействия и среднестатистических размеров действующего объема в растворах и расплавах полимеров. Течение – это релаксационный процесс. Температурная зависимость вязкости описывается также уравнением ВЛФ (уравнение (2.21)):

$$\lg \frac{\eta}{\eta_c} = - \frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + (T - T_c)}. \quad (3.91)$$

При T_c наибольшая ньютоновская вязкость аморфных полимеров близка к некоторой стабильной величине: $\eta \approx 10^{12}$ Па·с. Повышение гидростатического давления P обуславливает снижение f_c расплавов полимеров и ведет к возрастанию η_0 (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Влияние внешнего давления на η_0 расплавов некоторых пленкообразующих полимеров

Полимер	Температура расплава, К	Значение η_0 , Па·с, при давлении P , МПа				
		0,1	35	70	105	140
Полиэтилен высокой плотности	443	400	480	640	800	950
Полипропилен	463	30	54	90	150	260
Поликарбонат (полидиметил(<i>n</i> -фенил)диметан)	530	5	10	25	50	170
Полисulfид (полиди(<i>n</i> -фенил)диоксид)	573	60	240	1 900	13 000	54 000

В табл. 3.10 приведены значения ΔE_P расплавов ряда волокнообразующих полимеров.

Таблица 3.10

**Кажущаяся энергия активации вязкого течения расплавов ΔE_p
пленкообразующих полимеров**

Полимер	Температурный интервал, К	ΔE_p , кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	440–550	25–30
Полипропилен	480–560	45–75
Поливинилхлорид	425–490	105–205
Поликапроамид	543–553	62–68
Полигексаметиленадипамид	543–553	64–86
Полиэтилентерефталат	543–573	65–86
Триацетат целлюлозы	533–553	250–280

Если учесть, что прочность химической связи $-C-C-$ составляет 260–350 кДж/моль, то очевидно, что с увеличением жесткости макромолекул (рис. 3.19) возрастание ΔE_p может привести к термическому распаду полимерных цепей при достаточно высоких температурах.

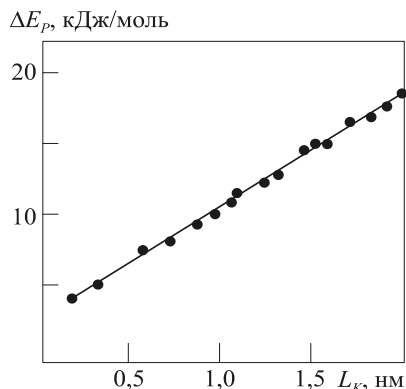


Рис. 3.19. Влияние термодинамической гибкости макромолекул
(L_K – статистический сегмент Куна)
на энергию активации вязкого течения полимеров ΔE_p

Действительно, триацетат целлюлозы может находиться в расплавленном состоянии (даже при условии достаточно полного удаления кислорода) лишь несколько секунд. Температурная зависимость вязкости ПЭТФ может быть описана следующим соотношением:

$$\lg a_T = \lg(\eta_T / \eta_c) = 900(T_H - T) \{ [51,5 + (T - T_c)] (51,6 + T_H + T_c) \}^{-1}. \quad (3.92)$$

Температурный коэффициент вязкости (кажущаяся энергия активации вязкого течения) расплавов пленкообразующих полимеров существенно зависит от степени аномалии вязкостных свойств: с уменьшением доли эластической деформации в процессе сдвигового течения снижаются значения ΔE_p . Так, для расплавов ПКА в области температур 543–553 К величина $\Delta E_p = 63\text{--}64$ кДж/моль, а в диапазоне 553–573 К она возрастает до 120–125 кДж/моль, т. е. почти вдвое. С увеличением молекулярной массы полимера значения ΔE_p существенно изменяются (рис. 3.20, а).

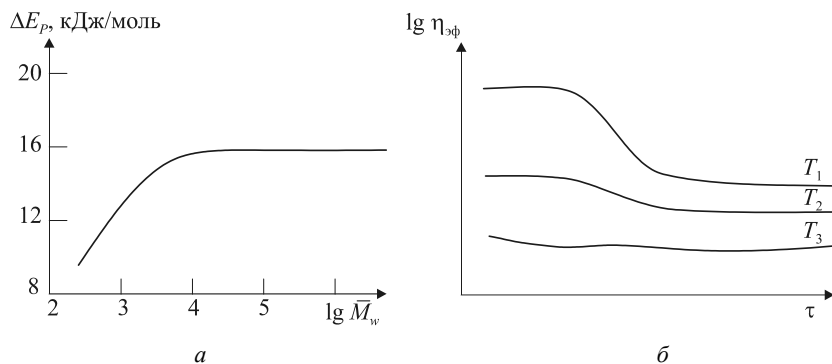


Рис. 3.20. Температурная зависимость вязкости растворов и расплавов полимеров:

а – влияние молекулярной массы на кажущуюся энергию активации вязкого течения; б – влияние температуры концентрированного раствора полимера на процесс течения ($\overline{M}_w = \text{const}$; $T_1 < T_2 < T_3$)

Температурная зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров (рис. 3.20, б) определяется физико-химическими свойствами системы полимер – растворитель (в частности, термодинамическим качеством растворителя, концентрацией полимера, гибкостью макромолекул), а также напряжением сдвига τ (табл. 3.11).

С ростом напряжений сдвига τ происходит асимптотическое снижение ΔE_p . Ухудшение термодинамического качества растворителя, повышение термодинамической жесткости макромолекул волокнообразующих полимеров, обуславливая возрастание ΔE_p , приводят к увеличению значений τ , при которых ΔE_p приобретают постоянные значения.

Таблица 3.11

**Кажущаяся энергия активации вязкого течения ΔE_p
при различных напряжениях сдвига τ концентрированных растворов
волоконнообразующих полимеров**

Напряжение сдвига τ , Па	ΔE_p полимера, кДж/моль			
	хлорированный поливинилхлорид, 64% Cl*		полиакрилонитрил **	
	в ацетоне	в ДМФ	в ДМФ	в 51,5%-м водном растворе NaCNS
0	15,1	13,1	14,8	24,1
100	14,7	10,3	12,1	23,2
500	10,2	8,5	10,6	15,7
1 000	7,6	5,7	10,1	15,2
5 000	5,8	4,8	9,5	14,1
10 000	5,6	4,3	7,3	12,6
50 000	5,7	4,2	7,8	12,3

* Концентрация раствора полимера – 30 мас. %.

** Концентрация раствора полимера – 15 мас. %.

По мере увеличения температуры аномалия вязкостных свойств ослабевает. Изменение аномалии вязкостных свойств жидкостей можно оценить различными методами:

1) сопоставляя реограммы полимерной жидкости при различных температурах. Определив по формуле (3.65) κ_2 при температуре T_2 и κ_1 – при T_1 , где $T_2 > T_1$, вычислить степень структурирования, равную

$$S_a = \kappa_1 / \kappa_2; \quad (3.93)$$

2) по различию в температурных коэффициентах вязкости. Если при одинаковом повышении температуры η_0 снижается в меньшей степени, то аномалия вязкостных свойств такой полимерной жидкости ниже.

3.3.6. Влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров

Смешение линейного или разветвленного полимера с низкомолекулярной жидкостью может привести либо к растворению, либо к образованию коллоидной системы (в зависимости от достигаемой степени дисперсности). При достижении молекулярной степени дисперсности образуются истинные растворы, для которых характерны

самопроизвольность образования, равновесность, гомогенность, стабильность.

Системы полимер – растворитель, концентрация полимера в которых такова, что взаимодействием между растворенными макромолекулами можно пренебречь, называются разбавленными растворами. Концентрационной границей является величина $[\eta]^{-1}$. Макромолекулы в разбавленном растворе представляют собой более или менее анизотропные по форме статистические клубки, способные удерживать в результате сольватации или иммобилизации некоторое количество молекул растворителя. Свободное движение таких молекулярных клубков может быть уподоблено движению сферической частицы, радиус которой соответствует большой полуоси гипотетического эллипсоида вращения, а объем ее равен объему статистического клубка. Вязкость таких растворов описывается уравнением Эйнштейна (уравнение (3.43)). Однако асимметрия молекулярных клубков является причиной проявления аномалии вязкостных свойств даже в разбавленных растворах синтетических и природных полимеров вследствие ориентации таких частиц в потоке при достаточно больших τ , а также из-за гидродинамического взаимодействия. При небольших и средних τ разбавленные растворы полимеров являются ньютоновскими жидкостями.

Растворы полимеров, в которых отсутствует линейность концентрационной зависимости вязкости, называются концентрированными.

Следует отметить неопределенность понятия «концентрированный раствор полимера», тем более что граничное условие $C_k \approx [\eta]^{-1}$ (где C_k – критическая концентрация) тоже приблизительно.

Например, Дж. Ферри относит к концентрированным также растворы полимеров, в которых отношение вязкости раствора к вязкости растворителя, т. е. $\eta_{\text{отн}}$, больше 100. В зависимости от термодинамической гибкости макромолекул область перехода от разбавленных к концентрированным растворам составляет от долей массового процента – для жесткоцепных до 8–10 мас. % – для гибкоцепных полимеров.

Условно принимают, что к среднеконцентрированным растворам можно отнести растворы, содержащие до 0,3 объемных долей полимера к высококонцентрированным с большим содержанием полимера. Влияние концентрации полимеров на вязкость неразрушенной структуры растворов полимеров различной гибкости иллюстрируется рис. 3.21. Возрастание η_0 при увеличении концентрации происходит тем интенсивней, чем более жестки макромолекулы.

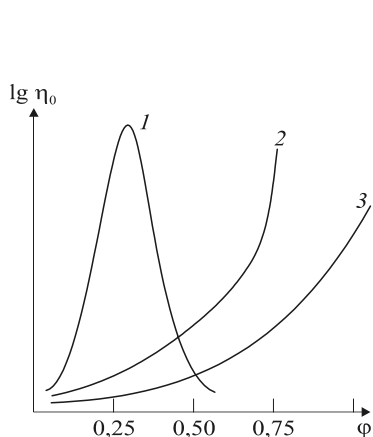


Рис. 3.21. Влияние концентрации полимеров (φ – объемная доля полимера) на эффективную вязкость концентрированных растворов полимеров:

- 1 – жесткоцепные полимеры ($f_0 < 0,63$);
 2 – полужесткоцепные полимеры;
 3 – гибкоцепные полимеры ($f_0 \gg 0,63$)

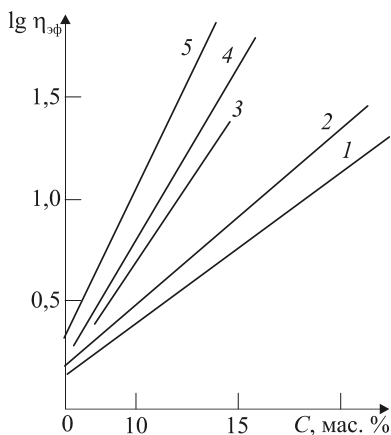


Рис. 3.22. Влияние природы растворителя на эффективную вязкость концентрированных растворов полиакрилонитрила (C – концентрация полимера) при 298 К и $\tau = 5$ Па.

- Растворители: 1 – диметилформамид;
 2 – диметилсульфоксид; 3 – 90%-й водный раствор этиленкарбоната;
 4 – 51,5%-й водный раствор NaCNS;
 5 – 60%-й водный раствор $ZnCl_2$

Концентрационная зависимость η_0 существенно зависит от доли свободного объема системы. Согласно Фуджитте – Касимото,

$$-(\ln a_c)^{-1} = f(T, \varphi_1^*) + \frac{f(T, \varphi_1^*)}{\beta'(T)} \frac{1}{\varphi - \varphi^*}, \quad (3.94)$$

где $f(T, \varphi_1^*)$ – доля свободного объема стандартного раствора; $\beta'(T)$ – функция взаимодействия полимера с растворителем;

$$a_c = \frac{\eta(T, \varphi_1)(1 - \varphi_1^*)}{\eta(T, \varphi_1^*)(1 - \varphi_1)},$$

где $\eta(T, \varphi_1)$ и $\eta(T, \varphi_1^*)$ – вязкость растворов с объемными долями растворителя $\varphi_1 = \varphi_1^* = 1 - \varphi$ (φ_1^* при температуре T), причем второй раствор (φ_1^*) выбран в качестве стандартного.

Зависимость $\eta = f(C)$ или $\eta = f(\varphi_2)$ описывается также уравнением Келли – Бики:

$$B_S^{-1} \lg \eta = 4 \lg \rho \left\{ \varphi_2 \left[0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c) \right] + (1 - \varphi_2) \left[0,025 + \alpha_T (T - T_c') \right] \right\}, \quad (3.95)$$

где B_S – параметр, включающий молекулярную массу полимера; ρ – плотность раствора; φ_2 – объемная доля полимера в растворе; T – температура раствора; T_c и T_c' – температуры стеклования полимера в твердом состоянии и растворе соответственно; α_T – температурный коэффициент свободного объема V_f .

Для полимеров обычно принимают $\alpha_T = 4,8 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, т. е. $f = 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4} (T - T_c)$, так как $f = f_c = 0,025$ при T_c .

Для раствора $f_c = 0,025 + \alpha_T (T - T_c)$, причем $\alpha_T \approx 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров в первом приближении может быть описана следующими соотношениями:

1) по Я. Френкелю –

$$\lg \eta_0 = A + BC^{1/2}; \quad (3.96)$$

2) по С. Папкову –

$$\lg(\lg \eta_0) = A + B \lg C, \quad (3.97)$$

где A и B – постоянные для данной системы полимер – растворитель; C – концентрация полимера (по массе).

Для ряда волокнообразующих полимеров (ХПВХ, ПАН, АЦ) может быть принято полулогарифмическое соотношение в области средних концентраций:

$$\lg \eta_0 = A + BC. \quad (3.98)$$

В этом случае значения постоянных A и B существенно зависят от термодинамического качества растворителя (рис. 3.22): его ухудшение обуславливает более резкое увеличение η_0 . Эти результаты свидетельствуют о том, что вязкость изоконцентрированных растворов тем ниже, чем лучше термодинамические качества растворителя. Очевидно, что уравнения (3.97) и (3.98) описывают соответствующие прямолинейные зависимости, что позволяет проводить расчетную оценку вязкостных свойств при различных концентрациях полимеров.

3.3.7. Влияние молекулярной массы, разветвленности макромолекул и полидисперсности на эффективную вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров

При обсуждении концентрационной зависимости эффективной вязкости растворов полимеров уже отмечалось существенное влияние молекулярной массы на реологические характеристики. Они могут быть описаны в первом приближении в соответствии с эмпирическим правилом А. Малкина и Г. Виноградова логарифмической аддитивности вклада каждого из перечисленных факторов, т. е.

$$\eta_{\text{эф}} = f(T, \overline{M}_w, \tau, \dot{\gamma}, \dots) = f_1(T) f_2(\overline{M}_w) f_3(\tau) f_4(\dot{\gamma}) \dots \quad (3.99)$$

При измерении вязкости при $\tau \rightarrow 0$ значения $\eta_{\text{эф}} \rightarrow \eta_0$. Поэтому наибольшая ньютоновская вязкость (вязкость неразрушенной структуры) расплавов полимеров определяется как функция молекулярной массы при $T = \text{const}$. Для многих волокнообразующих полимеров справедливо соотношение

$$\eta_0 = K_0' \overline{M}_w^\omega, \quad (3.100)$$

где K_0' и ω – постоянные, значения которых приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Значения параметров уравнения (3.100)

Полимер	T, K	$-\lg K_0'$	ω	Диапазон $\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$
Полиэтилен высокой плотности	423	10,42	3,52	6,1–102,0
Полипропилен	513	10,63	3,52	81,0–203,0
Поликапроамид	523	6,01	2,83	17,0–25,0
Полигексаметилендиамид	533	5,97	3,37	18,0–22,0
Полиэтилентерефталат	573	10,27	3,42	22,0–27,4

Следует отметить, что возрастание η_0 при увеличении \overline{M}_w происходит неравномерно (рис. 3.23).

На участке *I* эта зависимость \overline{M}_w проявляется слабее, нежели на участке *II*. Переходная область \overline{M}_k смещается к большим величинам \overline{M}_w по мере роста термодинамической гибкости макромолекул. Согласно Г. Шурцу и А. Малкину,

$$\lg \eta_0 = \lg K_0' + (3,40 - 3,45) \lg \overline{M}_w. \quad (3.101)$$

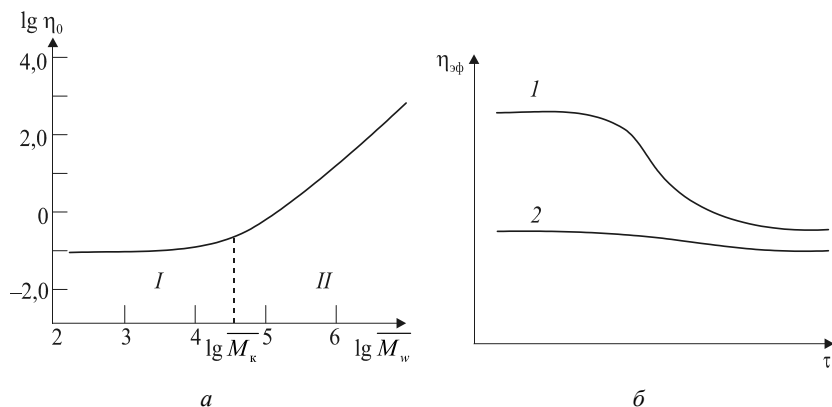


Рис. 3.23. Влияние молекулярной массы \overline{M}_w на η_0 и аномалию вязкостных свойств:
a – влияние \overline{M}_w на η_0 полиэтилена при 200°C (области *I* и *II*);
б – реограмма расплавов поликапроамида при 260°C и \overline{M}_w ,
равном $3,5 \cdot 10^4$ (*1*) и $1,8 \cdot 10^4$ (*2*)

Это уравнение справедливо как для расплавов, так и для концентрированных растворов полимеров.

Зависимость вязкости концентрированных растворов полимеров от концентрации и молекулярной массы может быть выражена различными соотношениями: уравнением Келли – Бики (3.95), уравнением Трайбера – Рэнетрема (для характеристики вязкости растворов кантогената целлюлозы в водных растворах едкого натра – вискозы):

$$12,38\eta_c / \eta_p = (K_p \overline{M}_w C / 8 + 1)^8, \quad (3.102)$$

где $K_p = 35 \cdot 10^{-6}$; η_c – вязкость вискозы «по шарикку», т. е. время падения стального шарика диаметром 3 мм через вискозу на пути 20 см; C – концентрация водных растворов едкого натра.

Ниже приведены значения η_p для некоторых значений C .

C , мас. %	4	5	6	7	8
$\eta_p \cdot 10^3$ Па·с	1,234	1,309	1,396	1,490	1,595

При увеличении $\overline{M}_w > \overline{M}_k$ (рис. 3.23) расплавы и концентрированные растворы полимеров в процессе течения начинают проявлять аномалию вязкостных свойств, возрастающую при повышении \overline{M}_w .

С увеличением молекулярной массы полимера возрастает аномалия вязкостных свойств жидкостей. Изменение степени структурирования (аномалии вязкостных свойств) при изменении молекулярной массы полимера можно оценить следующими методами:

1) сопоставляя реограммы полимерных жидкостей в изотермических условиях. Мерой степени структурирования будет $S_1 = \kappa_1 / \kappa_2$, где κ_1 и κ_2 – степени разрушения структуры для полимерных жидкостей с большей и меньшей молекулярными массами соответственно (уравнение (3.64));

2) сопоставляя отношения эффективных вязкостей полимерной жидкости в изотермических условиях при малых τ , т. е. η_0 , к молекулярным массам полимера (определяемым значениями $[\eta]$, $\eta_{уд}$ или другими вязкостными характеристиками разбавленных растворов полимеров), т. е. $S_2 = (\eta_0' / \eta_{уд}') : (\eta_0'' / \eta_{уд}'')$. При достаточно высоких τ значения $\eta_{эф} = \eta_\infty$ оказываются практически линейно зависящими от M_w .

Разветвленность макромолекул влияет на η_0 и величину аномалии вязкостных свойств. При одинаковых значениях M_w значения η_0 концентрированных растворов (или расплавов) разветвленных полимеров оказываются меньшими, чем линейных. В некоторых случаях эти различия достигают десятичного порядка. У разветвленных полимеров увеличение η_0 при повышении M_w происходит в большей мере, чем у линейных. С увеличением τ и $\dot{\gamma}$ влияние разветвленности на $\eta_{эф}$ ослабевает и при достаточно больших их значениях становится пренебрежимо малым.

При идентичных значениях τ значения ΔE_p увеличиваются по мере роста разветвленности макромолекул. Например, для линейного полиэтилентерефталата $\Delta E_p = 65\text{--}86$ кДж/моль, а для разветвленного полимера той же молекулярной массы ($M_w = 27 \cdot 10^3$) $\Delta E_p = 77\text{--}92$ кДж/моль.

Реограммы расплавов разветвленного и линейного ПЭТФ приведены на рис. 3.24, а. Согласно Аджролди, эффективная вязкость $\eta_{эф}$ и степень разветвленности (индекс разветвленности макромолекул) λ связаны соотношением

$$\eta_{0p} / \eta_{0л} = (1 - \lambda)^{3,5} f(\lambda) / [f(\lambda_0)]^{3,5}; \quad (3.103)$$

$$f(\lambda) = \int_0^\infty g(x) x W(x) dx, \quad (3.104)$$

где $g(x)$ – параметр Зимма – Штокмайера, обусловленный разветвленностью макромолекул; x – степень полимеризации; $W(x)$ – массовая доля фракции со степенью полимеризации x ; индекс λ_0 относится к линейному полимеру.

Зависимость отношения наибольших ньютоновских вязкостей расплавов разветвленного и линейного ПЭТФ от степени разветвленности приведена на рис. 3.24, б.

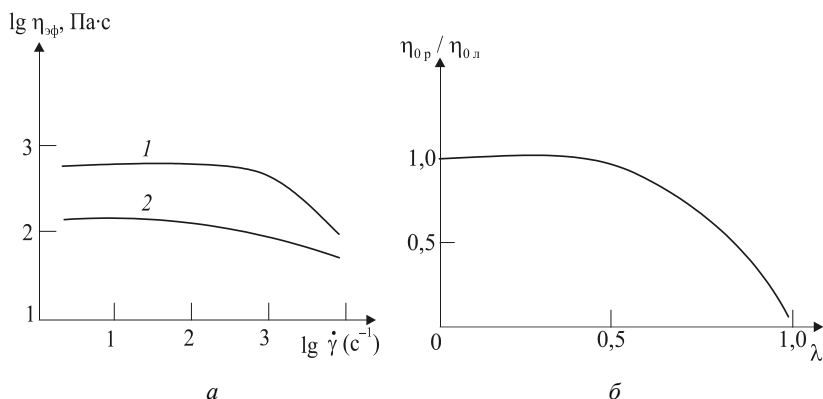


Рис. 3.24. Влияние разветвленности макромолекул λ полиэтилентерефталата на реологические свойства его расплавов (температура 280°C; $[\eta] = 0,64$ в смеси фенолтетрахлорэтан (6 : 4) при 25°C:

a – реограмма разветвленного (1) и линейного (2) полимеров;
б – отношение наибольших ньютоновских вязкостей расплавов разветвленного ($\eta_{0р}$) и линейного ($\eta_{0л}$) полиэтилентерефталата

Влияние полидисперсности полимеров (молекулярно-массового распределения – ММР) на реологические свойства полимерных жидкостей существенно. Это обусловлено тем, что аномалия вязкостных свойств по сути своей – релаксационный эффект. Расширение ММР волокнообразующих полимеров обуславливает усиление аномалии вязкостных свойств. Как отмечалось ранее, аномалия вязкостных свойств растворов и расплавов полимеров определяется несколькими факторами:

1) протеканием релаксационных процессов, вызванных тепловым движением структурных единиц: от кинетического сегмента

до флуктуационных образований (пачек, ассоциатов полимерных цепей). Скорость протекания этих процессов определяется жесткостью макромолекул и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий;

2) асимметрией структурных образований в жидкости; большими обратимыми деформациями, обусловленными высокоэластической составляющей $\epsilon_{вз}$.

С увеличением M_w и повышением сегментальной подвижности макромолекул высокоэластичность системы возрастает. Вследствие этого наличие высокомолекулярных фракций в полимере при увеличении τ и $\dot{\gamma}$ приводит к заметному проявлению эффектов, обусловленных большими (более 100%) высокоэластическими деформациями, т. е. эффектов Барруса и Вайссенберга. По мере повышения τ и $\dot{\gamma}$ высокоэластичность проявляется у фракций с меньшей молекулярной массой. Связь между формой реограммы и полидисперсностью иллюстрируется уравнением С. Мидлмана:

$$\eta_{эф} = (\overline{M_w M_n})^{-1} \int_0^{\infty} M^2 F[\dot{\gamma}, \theta(M_i)] f(M_i) dM_i, \quad (3.105)$$

где $F[\dot{\gamma}, \theta(M_i)]$ – функция, описывающая влияние скорости сдвига на вязкость монодисперсного полимера с молекулярной массой M_i ; $\theta(M_i)$ – параметр, зависящий от молекулярной массы, имеющий физический смысл характерного времени релаксации.

Для монодисперсного полимера

$$\theta = 12\eta_0 M_i^{3/4} / (\pi^2 \rho RT); \quad F[\dot{\gamma}, \theta(M_i)] = \eta_{эф} / \eta_0. \quad (3.106)$$

Вклад каждой фракции полимера в значение эффективной вязкости пропорционален $f(M_i) dM_i$.

Вместе с тем форма реограмм может характеризоваться критическим напряжением τ_k , при котором начинает проявляться аномалия вязкостных свойств.

Важной характеристикой реограмм является наряду с величинами η_0 и η крутизна переходной области AZB (рис. 3.7). Мерой ее является тангенс угла наклона касательной в точке перегиба Z , т. е. значение $d\eta_{эф} / dt$.

Напряжение, которому соответствует положение точки перегиба реограммы, называется критическим.

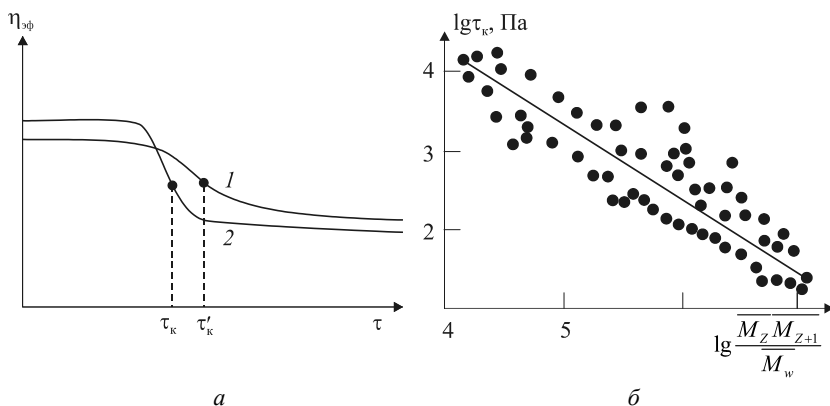


Рис. 3.25. Влияние полидисперсности волокнообразующих полимеров на реологические свойства их растворов и расплавов:
a – реограммы эквiconцентрированных растворов полимеров с узким (1) и широким (2) молекулярно-массовым распределением;
б – влияние полидисперсности на критическое напряжение сдвига τ_k

При одинаковых средних молекулярных массах полимеров увеличение полидисперсности приводит к более резкому проявлению аномалии вязкостных свойств (рис. 3.25, *a*). Если принять за меру полидисперсности величину $\overline{M_z M_{z+1}} / \overline{M_w}$, то с увеличением полидисперсности точка перегиба реограммы τ_k смещается в сторону меньших значений τ (см. рис. 3.25, *a*). Для расплавов линейных полиэтиленов было показано, что

$$\partial(\lg \eta_{\text{эф}}) / \partial(\lg \tau) = 1,0 - 0,78 \overline{M_w} / \overline{M_n}. \quad (3.107)$$

Влияние полидисперсности волокнообразующих полимеров на $\eta_{\text{эф}}$ проявляется лишь в области сравнительно малых τ , а также в переходной области. При достаточно больших τ и $\dot{\gamma}$ значения $\eta_{\text{эф}}$ определяются преимущественно $\overline{M_w}$. При одинаковых средних молекулярных массах полимеров значения $\eta_{\text{эф}}$ одинаковы.

3.3.8. Обобщенная характеристика вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров

Влияние на $\eta_{\text{эф}}$ большого числа физико-химических и энергетических факторов позволяет получать весьма важную информацию

об их влиянии на гидродинамику процессов течения. Однако при этом осложняется использование гидродинамических параметров для инженерных расчетов: оценки потребляемой мощности на приготовление и транспортирование высоковязких неньютоновских жидкостей, расчета геометрии технологических трубопроводов и др.

Естественно, что для обобщения вязкостных свойств полимерных жидкостей в широком диапазоне молекулярных масс и полидисперсности, температур, концентраций, режимов течения (τ и $\dot{\gamma}$) целесообразно использовать параметры приведения, характеризующие соотношение скоростей сдвига и протекания релаксационных процессов: ведь $\eta_{\text{эф}}$ представляет собой итоговую характеристику.

Каждый релаксационный процесс в реальных системах характеризуется не дискретными значениями τ_p , а определенным набором («спектром») времен релаксаций, в котором дискретные величины однозначно связаны между собой. Поэтому удобнее всего описывать релаксационные характеристики через наибольшее время релаксации $\tau_{p, \text{max}}$. Эта величина может быть вычислена по формуле

$$\tau_{p, \text{max}} = \eta_0 \overline{M_w^a} / (T^b C^k), \quad (3.108)$$

где C – концентрация полимера в растворе; $0 \leq a \leq 1$; $b = 1$; $1 \leq k \leq 2$.

В первом приближении можно принять в соответствии с уравнением (2.18), что $\tau_{p, \text{max}} = f(\eta_0)$. В связи с этим изменение эффективной вязкости полимерных систем в процессе течения можно оценивать как $\eta_{\text{эф}} / \eta_0$. Это отношение количественно характеризует отклонение реологических свойств жидкости от исходного состояния. Аналогично вычисляется «приведенный градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}\eta_0$.

Очевидно, что $\dot{\gamma}\eta_0 = (\tau / \eta_{\text{эф}})\eta_0 = \tau / (\eta_{\text{эф}} / \eta_0)$. Функция $\eta_{\text{эф}} / \eta_0 = f(\dot{\gamma}\eta_0)$ описывается одной криволинейной зависимостью (рис. 3.26) и поэтому может быть определена как инварианта. Г. Виноградов и А. Малкин полагают возможным количественно описать эту зависимость как

$$\eta_{\text{эф}} / \eta_0 = \left[1 + 0,4(\dot{\gamma}\eta_0 / 1,32 \cdot 10^4)^{0,355} + (\dot{\gamma}\eta_0 / 1,32 \cdot 10^4)^{0,71} \right]^{-1}. \quad (3.109)$$

Таким образом, определяя значения $\eta_{\text{эф}}$ при выбранных τ и $\dot{\gamma}$, можно с достаточной надежностью определить важную физическую характеристику полимерной жидкости – η_0 .

Возможность использования приведенных координат $\eta_{\text{эф}} / \eta_0 - \dot{\gamma}\eta_0$ позволяет при определении вязкостных свойств расплавов полимеров

провести отдельную оценку влияния на них τ , T , \overline{M}_w , а также гибкости макромолекул, используя правило логарифмической аддитивности, впервые сформулированное А. Малкиным и Г. Виноградовым:

$$\eta_{\text{эф}} = f_1(T) f_2(\overline{M}_w) f_3(\tau). \quad (3.110)$$

Характеристика каждой элементарной функции, входящей в это соотношение, приведена ранее.

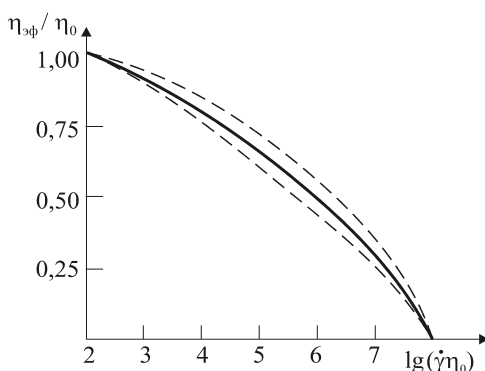


Рис. 3.26. Обобщенная характеристика вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров (по А. Малкину и Г. Виноградову)

С учетом этого имеем

$$\lg \eta_{\text{эф}} = A(T - T_c) / [B + (T - T_c)] + 3,41 \lg(\overline{M}_w / \overline{M}_c) + \lg[f(\tau)] + \lg \eta_c, \quad (3.111)$$

где \overline{M}_c — молекулярная масса сегмента; $\eta_c \approx 10^{12}$ Па·с.

Однако приведенные соотношения носят в лучшем случае пологолинейный характер.

3.4. Основные характеристики пленкообразователей, определяющие их взаимодействие с растворителями

В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов используются многие органические вещества, способные после нанесения на поверхность образовывать пленочное покрытие.

Пленкообразователи могут иметь различное агрегатное и фазовое состояние, разный химический состав, в зависимости от этого растворители для них выполняют всеразличные роли, отличается и характер взаимодействия растворителя и пленкообразователя. Известно, что пленкообразователь может быть нанесен из жидкого и твердого состояния, возможно также нанесение его из газообразного состояния, например в результате полимеризации мономера на подложке из газовой фазы. Последний способ пока не нашел широкого практического применения.

Для лакокрасочных материалов могут использоваться пленкообразователи, находящиеся как в аморфном, так и кристаллическом состоянии. Во втором случае можно говорить об определенной степени фазовой неоднородности. К тому же пленкообразователь может применяться в виде дисперсии в органической жидкости, воде или газе, т. е. в виде двухфазной системы. В этом случае следует говорить о многокомпонентной пленкообразующей системе на основе пленкообразователя. Если пленкообразующая система – раствор пленкообразователя, то она однофазна.

Наиболее сильное влияние на характер взаимодействия растворителей с пленкообразователем оказывает его молекулярная масса. Молекулярная масса полимеров зависит от степени полимеризации, т. е. от числа мономерных звеньев повторяющихся в полимерной цепи. В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов используют вещества со степенью полимеризации от 1 до 10^4 и гораздо реже до 10^6 . Полимеры со степенью полимеризации от 1 до 10 и с молекулярной массой до 1000 – олигомеры – являются традиционными пленкообразователями для лакокрасочных материалов, в частности для систем, содержащих растворители.

Предпочтительность использования олигомеров для лакокрасочных материалов обусловлена влиянием молекулярной массы на одно из основных свойств растворов полимеров – вязкость. Чем выше молекулярная масса полимера, тем выше вязкость его растворов при одинаковой концентрации, для получения рабочей (малярной) вязкости растворов необходимо добавлять большее количество растворителя, что экономически и экологически не выгодно. Если для олигомеров влияние молекулярной массы практически не заметно, то для полимеров с молекулярной массой порядка 10^4 – 10^5 оно весьма существенно. Так, если перхлорвинил марки ПСХ-ЛН имеет вязкость 20%-го раствора 0,05–0,15 Па·с, то вязкость раствора

той же концентрации для более высокомолекулярной марки ПСХ-ЛС составляет 0,5–1,0 Па·с. Поэтому для растворных пленкообразующих систем полимеры с молекулярной массой более 50 000 применяются редко.

Необходимо отметить также, что с увеличением молекулярной массы полимера уменьшается совместимость его с различными веществами, в том числе и органическими растворителями. Следовательно, чем меньше молекулярная масса полимера, тем шире круг растворителей, в которых он растворяется.

Роль молекулярной массы пленкообразователей при взаимодействии их с растворителями проявляется не только в вязкости растворов, но отражается и на других технологических свойствах лакокрасочных материалов, например на технологичности нанесения их методами распыления. При распылении лакокрасочных материалов на основе полимеров с высокой молекулярной массой может возникнуть нитеобразование, затрудняющее процесс нанесения и ухудшающее качество покрытий.

Молекулярная масса оказывает значительное влияние на удержание остаточных растворителей в покрытиях.

Растворимость полимеров зависит и от их строения (структуры). Это понятие включает в себя как химическое строение макромолекул, их геометрические параметры, так и их взаимное расположение в массе – надмолекулярную структуру.

Основными характеристиками химического строения макромолекул является строение основной цепи и боковых заместителей. Если основная цепь составлена из углеродных атомов, то такие полимеры называются карбоцепными (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, акрилаты и т. д.). При включении в основную цепь атомов других элементов (кислорода, азота, фосфора и т. д.) полимеры называются гетероцепными (полиэферы, карбамидные смолы, полиуретаны и т. д.). Если основная цепь не содержит атомов углерода, то такие полимеры относятся к классу элементарноорганических (например, кремнийорганические).

Большое влияние на все свойства полимеров, в том числе на их растворимость и свойства растворов, оказывают боковые заместители, их размеры, строение и, главное, полярность. Боковые заместители могут быть неполярными углеводородными радикалами, а могут быть полярными группами – гидроксильными, карбоксильными, аминными и т. д.

Как боковые заместители, так и основная цепь вносят свой вклад во внутри- и межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, в подвижность макромолекул, физико-механические свойства полимеров и их взаимодействие с растворителями. Примером этого может служить полибутилметакрилат, который имеет температуру стеклования около 10°C , весьма эластичен при нормальной температуре и растворяется в алифатических углеводородах с небольшой добавкой ароматических. Сополимеризацией бутилметакрилата с 5% метакриловой кислоты получают жесткий полимер, растворимый только в полярных растворителях. Таким образом, введение даже незначительного количества карбоксильных групп в качестве боковых заместителей увеличивает внутри- и межмолекулярное взаимодействие и существенно изменяет свойства полимера.

На растворимость полимеров большое влияние оказывает геометрическая структура макромолекул. Линейные полимеры растворяются лучше, чем разветвленные, причем частые короткие ответвления мало влияют на растворимость полимеров, но придают им жесткость и повышают вязкость растворов, длинные же ответвления значительно ухудшают растворимость полимеров и разрыхляют их структуру.

Полимеры с поперечными связями между макромолекулами называются пространственными или трехмерными (сшитыми). Такие полимеры практически нерастворимы. На их свойства существенное влияние оказывает частота сетки, образованной поперечными связями. Она выражается средним значением молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки. Если в массе полимера остаются молекулы, не охваченные общей сеткой, они вымываются при экстракции. Содержание остатка при этом характеризует содержание гель-фракции. Если основная масса полимера растворима, а поперечными связями охвачены лишь отдельные участки объема полимера, то содержание последних характеризует золь-фракцию.

Пространственные полимеры не используются в качестве пленкообразователей, однако их часто стремятся получить в процессе пленкообразования; это значительно улучшает свойства покрытий. Известны случаи применения пространственных полимеров в виде водных и органических дисперсий.

Свойства сшитых полимеров, в частности реологические, зависят не только от плотности сшивок, но и регулярности их распределения. На регулярность сетки поперечных связей в гелях полимеров

существенное влияние оказывают растворители. Повышение содержания растворителя в исходных растворах приводит к увеличению дефектности сеток. Это в свою очередь отражается на механических свойствах конечных гелей, в частности приводит к росту модуля упругости. Путем регулирования топологии сеток можно достигать высокоэластичности, несмотря на высокую плотность сшивок.

Большое значение имеет регулярность построения макромолекул, в частности расположение боковых заместителей. Регулярность в построении макромолекул создает условия для плотного расположения макромолекул и способствует кристаллизации. В отличие от низкомолекулярных веществ полностью кристаллические полимеры практически не существуют, однако степень их кристалличности может достигать 90–95%. Плотно упакованные макромолекулы с регулярной структурой образуют кристаллическую фазу, называемую кристаллитами. Кристаллиты окружены макромолекулами, не способными кристаллизоваться и образующими аморфную фазу.

Наличие кристалличности существенно влияет на все свойства полимеров, в том числе и на растворимость. Кристаллические полимеры практически нерастворимы в органических растворителях ниже температуры плавления кристаллической фазы. Поэтому в лакокрасочной промышленности их можно использовать только в виде органо- и аэродисперсий. Из растворов такие пленкообразователи могут наноситься только при нагревании.

Для аморфных полимеров с нерегулярной структурой также характерно образование надмолекулярных структур, хотя и не столь упорядоченных, как для кристаллических полимеров. Наиболее мелкими элементарными надмолекулярными образованиями принято считать пачки, которые образуются сложением макромолекул. Из всего многообразия надмолекулярных структур аморфных полимеров наиболее общими можно считать глобулярные и фибриллярные. Глобулярные надмолекулярные образования – микросферические или близкие к сферическим частицы – свойственны для гибкоцепных полимеров в стеклообразном состоянии. Они могут состоять из нескольких или даже из одной макромолекулы, фибриллярные надмолекулярные образования – частицы вытянутой формы – чаще всего состоят из пачек или отдельных молекул аморфных или частично кристаллизующихся полимеров. Пачки могут укладываться в ленты, которые образуют фибриллы или даже разветвленные структуры – дендриты.

Вид структуры зависит от природы полимера, способа его получения и выделения из реакционной массы.

Надмолекулярная структура полимеров влияет на их свойства, в том числе на диффузию растворителя в полимер и скорость растворения. Образование плотных структур затрудняет проникновение растворителя и тем самым замедляет растворение.

При получении концентрированных растворов полимеров, каковыми и являются растворы для лакокрасочных материалов, в мягких условиях надмолекулярные образования переходят в раствор и оказывают существенное влияние на его свойства. Структура концентрированных растворов в основном определяется наличием надмолекулярных образований, которые как переходят в раствор из твердого полимера, так и образуются непосредственно в растворе. За счет межмолекулярного взаимодействия возможно также образование пространственной сетки, охватывающей всю массу раствора.

Надмолекулярные образования в растворах могут быть флуктуационного и нефлуктуационного характера. Первые постоянно образуются и распадаются в результате теплового движения. Последние постоянно присутствуют в растворах. Флуктуационные образования имеют место в разбавленных растворах. По мере увеличения концентрации и ухудшения качества растворителя скорость распада флуктуационных образований снижается, продолжительность их существования увеличивается, и они становятся необратимыми агрегатами.

Важным отличием полимеров от низкомолекулярных веществ является то, что в деформационных процессах могут участвовать не целые макромолекулы, а их участки – сегменты.

Сегментарная подвижность реализуется в физическом состоянии, которое присуще только полимерам, – в высокоэластическом. При низкой температуре сегментарная подвижность затруднена – полимер находится в стеклообразном состоянии. В стеклообразном состоянии обратимая деформация невелика – полимер твердый и хрупкий. При достижении определенной температуры, называемой температурой стеклования, полимер переходит в высокоэластическое состояние, характеризующееся большой обратимой деформацией.

В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов обычно используют полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, т. е. с температурой стеклования 50°C и выше. Полимеры с низкой температурой стеклования (ниже 0°C), при нормальной

температуре пребывающие в высокоэластическом состоянии, называются эластомерами. Это чаще всего каучуки, которые в лакокрасочных материалах используются реже. Итак, физическое состояние полимера, его температура стеклования оказывают существенное влияние на растворение полимера и формирование покрытия из раствора.

В заключение необходимо рассмотреть выпускные формы пленкообразователей, лакокрасочных полупродуктов и материалов, для которых используют растворители.

Изготавливаемые промышленностью пленкообразователи в зависимости от их вида, способа получения и транспортировки имеют различные выпускные формы.

Олигомеры, в зависимости от того, жидкие они или твердые, могут поставляться в чистом виде (100%-й продукт) или в виде растворов (лаков). Жидкие олигомеры могут выпускаться в виде 100%-х продуктов только в том случае, если они имеют не слишком высокую вязкость (например, жидкие эпоксидные смолы). Жидкие олигомеры с высокой вязкостью (например, алкиды) растворяются уже на стадии производства в горячем состоянии, их выпускной формой служат лаки.

Твердые олигомеры также чаще всего выпускаются в виде лаков. Однако известны их 100%-е выпускные формы в виде кусков или гранул. Гранулы – наиболее прогрессивная выпускная форма, поскольку она удобней для внутрицеховой транспортировки, загрузки и растворения. Вместо гранул олигомеры иногда выпускаются в виде чешуек («чипсов»).

Для изготовителей лакокрасочных материалов наиболее удобной формой поставки пленкообразователя является 100%-й продукт. Ограничением для этой выпускной формы является температура его размягчения. При температуре размягчения ниже 80°C возможно слипание олигомера, особенно в летнее время.

Выпускные формы полимеров также зависят от способа их изготовления и назначения.

При эмульсионной полимеризации получают водные дисперсии полимеров, которые поставляются для изготовления воднодисперсионных лакокрасочных материалов. Для лакокрасочных материалов других типов из водных дисперсий выделяют 100%-й полимер и поставляют его в виде мелкого порошка: первичных частиц размером порядка 0,1 мкм и их агрегатов. При необходимости поставки лаков на основе таких полимеров их растворяют в соответствующих растворителях.

При суспензионной полимеризации получают порошкообразные полимеры с частицами размером 0,1–1,0 мкм. Благодаря сравнительно большим размерам частицы порошка не образуют агрегатов и не комкуются при контакте с растворителем, поэтому суспензионные полимеры растворяются лучше, чем полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией. Это не исключает возможности поставки суспензионных пленкообразователей в виде лаков.

Менее распространенный в промышленности способ полимеризации – полимеризация в растворе – дает возможность получать лаки. Однако не всегда растворитель, оптимальный с точки зрения применения в лакокрасочных материалах, является оптимальным для процесса полимеризации. В этом случае полимер выделяют из раствора тем или иным способом (осаждение, распылительная сушка и т. д.) и поставляют в виде порошка или вновь растворяют, но уже в растворителе, пригодном для лакокрасочных материалов.

Еще одним видом выпускной формы пленкообразователей вместе с пигментами являются суховальцованные пасты. Суховальцованные пасты получают путем обработки пигмента с пленкообразователем и пластификатором на вальцах. В результате обработки пигмент диспергируется и смачивается пленкообразователем. Суховальцованные пасты имеют вид чешуек («чипсов»). При их использовании отпадает необходимость в применении диспергирующего оборудования. Приготовление лакокрасочных материалов заключается в растворении «чипсов» с добавкой пленкообразователя в соответствующем растворителе. Эта технология чаще всего применяется при изготовлении лакокрасочных материалов на основе нитрата целлюлозы, реже – в производстве перхлорвиниловых эмалей.

3.5. Влияние растворителей на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий

Поскольку пластифицирующее действие остаточных растворителей снижается по мере их удаления из покрытия, при выдержке покрытия растет его прочность и падает эластичность (рис. 3.27). При этом основное изменение свойств наблюдается в первый месяц, дальнейшая выдержка мало влияет на прочность покрытия. Это подтверждается и данными по кинетике удаления остаточного

растворителя из пленки (рис. 3.28). Из рис. 3.28 следует, что через 2 месяца удаление растворителя практически прекращается. Однако это не совсем так.

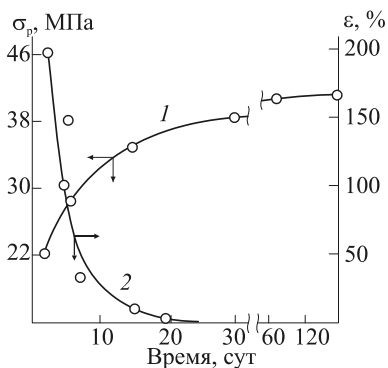


Рис. 3.27. Влияние продолжительности выдержки пленок сополимера винилхлорида с винилацетатом на их прочность при разрыве (1) и относительное удлинение (2)

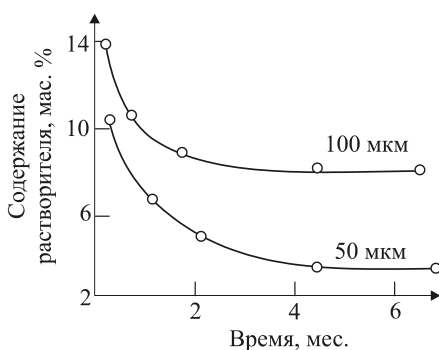


Рис. 3.28. Изменение содержания остаточного растворителя в пленках различной толщины сополимера винилхлорида с винилацетатом во времени

Изменение содержания остаточного растворителя подчиняется экспоненциальному закону и в логарифмических координатах выражается прямой линией. Считают, что в непластифицированных пленках жесткоцепных полимеров содержание остаточного растворителя через определенное время практически достигает равновесного значения. Уменьшить содержание остаточных растворителей можно, только повысив температуру. Причем температура сушки должна превышать температуру стеклования полимера.

Влияние остаточных растворителей на паропроницаемость пленки приводит к увеличению проницаемости с ростом толщины пленки (рис. 3.29). В действительности повышение толщины пленок компенсируется усилением диффузии в результате роста содержания остаточных растворителей.

Особенно опасно повышенное содержание гидрофильных остаточных растворителей в противокоррозионных покрытиях. В этом случае пленка под воздействием воды работает как полупроницаемая мембрана, и в результате осмотических процессов происходит

образование пузырей, что приводит к отслаиванию покрытия. Такое явление характерно для покрытий на эпоксидной и уретановой основе, содержащих гликолевые эфиры, поэтому в данной ситуации следует использовать этилацетат. Повышенное содержание водорастворимых спиртов и особенно малолетучего этилцеллольва в эпоксидно-полиамидных пленках приводит к росту водопоглощения и ухудшению водостойкости покрытий.

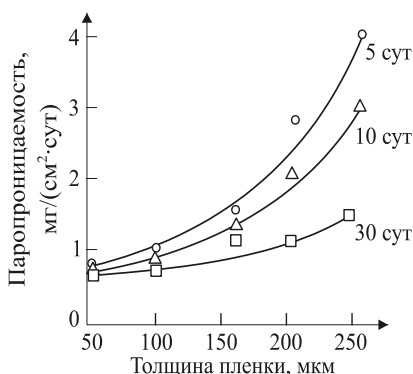


Рис. 3.29. Влияние толщины пленки и продолжительности выдержки на проницаемость покрытия на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом

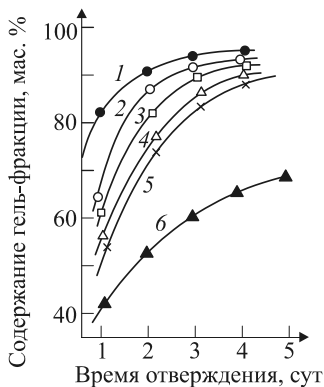


Рис. 3.30. Влияние природы растворителя на отверждение эпоксидной смолы Э-40:

1 – диметилкарбитол; 2 – этилцеллольва; 3 – диэтиленгликоль; 4 – бутилацетат; 5 – бутиловый спирт; 6 – ацетон

Растворители могут оказывать влияние на свойства пленок за счет изменения скорости и глубины образования пространственной сетки. Так, при отверждении смолы Э-40 *m*-фенилендиамином лучшие результаты были получены при использовании следующих растворителей: диметилового эфира диэтиленгликоля (диметилкарбитола), этилцеллольва и диэтиленгликоля (рис. 3.30). В присутствии бутилового спирта и бутилацетата скорость процесса заметно снижается, однако это не влияет на глубину отверждения покрытия. В ацетоне максимальная степень отверждения не превышает 60–70%.

Структура покрытий определяется надмолекулярной структурой полимера, которая частично остается при растворении, а затем переходит в пленку покрытия. С другой стороны, взаимодействие полимера с растворителем сказывается на структуре раствора.

В настоящее время представления о растворах полимеров как о беспорядочно перепутанных макромолекулах устарели. По современным данным, структура растворов полимеров зависит от наличия ассоциатов или агрегатов с той или иной степенью упорядоченности. Характер структуры может быть флуктуационным и нефлуктуационным. Реализация той или иной структуры определяется термодинамическими параметрами: температурой, концентрацией раствора и качеством растворителя. При низких концентрациях и повышенной температуре образовавшиеся ассоциаты находятся в равновесии с макромолекулами в растворе. При повышении концентрации, понижении температуры равновесие сдвигается в сторону ассоциации. В результате образуются необратимые агрегаты, которые являются зародышами новой фазы; дальнейшее ухудшение термодинамического сродства растворителя к полимеру (или повышение концентрации, или снижение температуры) приводит к фазовому расслоению.

Таким образом, изменение структуры растворов достигается изменением качества растворителя. До последнего времени в литературе высказываются противоречивые мнения о том, из какого растворителя получают пленки с лучшими эксплуатационными показателями – из плохого или из хорошего.

Изменение качества растворителя, вызывающее искажение структуры растворов, выражается в изменении реологических свойств – происходит структурирование растворов. При изучении связи структурированности растворов полиуретанов с физико-механическими свойствами покрытий было установлено, что оптимальные свойства покрытий достигаются при вполне определенной степени структурирования. В случае предельного структурирования с фазовым превращением прочность пленок не увеличивается.

Исследование пленок, полученных из растворов сополимера винилхлорида с винилацетатом в растворителях с различными параметрами растворимости, показало, что пленки оптимальной структуры с наименьшей пористостью образуются при близких значениях параметров растворимости растворителя и полимера. Однако наименьшая пористость и наибольшая плотность упаковки структуры достигаются при образовании пленки с разделением системы на две фазы, т. е. при использовании плохого растворителя.

Хорошие растворители разрыхляют структуру в результате проникновения внутрь надмолекулярных образований. Добавка

до 10% нерастворителя к растворам полимера в хорошем растворителе повышает межцепное взаимодействие внутри структурных элементов, наряду с этим увеличивается деформируемость их пограничных участков. При деформации таких пленок образуются трещины в местах дефектов структуры, тем самым снимая в пленке опасные напряжения. Благодаря этому пленки, сформированные из композиций, содержащих полимер и бинарный растворитель, один из компонентов которого является осадителем для полимера, обладают лучшими физико-механическими свойствами, чем пленки, полученные при использовании только хорошего растворителя.

На рис. 3.31 показано, как при введении в раствор сополимера винилхлорида с винилацетатом в бутилацетате осадителя – гептана – повышается прочность и эластичность сформированных пленок. Такие системы являются по сути лиофильными дисперсиями, однако благодаря большой летучести гептана при пленкообразовании система обогащается хорошим растворителем и становится однофазной. Фазовая неоднородность в определенной степени сохраняется и переходит в пленке в структурную неоднородность, положительно сказывающуюся на свойствах покрытия. При высоком содержании осадителя фазовый переход совершается при больших концентрациях полимера, но если эта концентрация приближается к той, при которой система теряет текучесть, коалесценция частиц не происходит в достаточной степени, и пленки обладают худшими свойствами.

Для более гибких полимеров возможно применение осадителя с меньшей летучестью, чем у хорошего растворителя, так как концентрация, при которой система теряет текучесть, значительно выше, чем для жесткоцепных полимеров. Поэтому пленки, формируемые из растворов полибутилметакрилата ($T_c = 8^\circ\text{C}$) в толуоле, обладают хорошими физико-механическими свойствами даже при содержании нонана (осадителя) 70%, хотя при пленкообразовании и происходит фазовое расслоение. Причем, как видно из рис. 3.32, паропроницаемость уменьшается с увеличением содержания нонана.

Если использовать для жесткоцепных полимеров бинарный растворитель с тяжелолетучим осадителем, выделяющаяся при пленкообразовании жидкая микрофаза в дальнейшем испаряется, образуя микропустоты, которые обладают сильной способностью рассеивать свет. Такой эффект называется «пигмент» и используется для получения беспигментных белых покрытий.

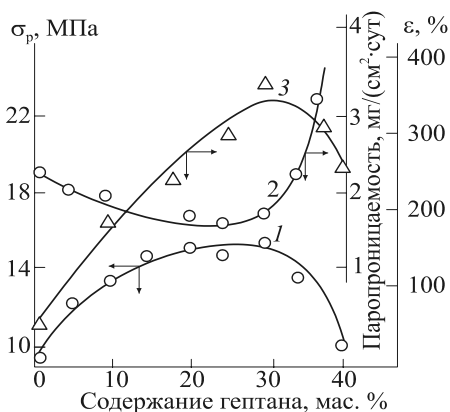


Рис. 3.31. Влияние состава дисперсионной среды (бутилацетат + гептан) на свойства пленок, сформированных из органодисперсий сополимера винилхлорида с винилацетатом:

1 – прочность при разрыве;

2 – паропроницаемость;

3 – относительное удлинение

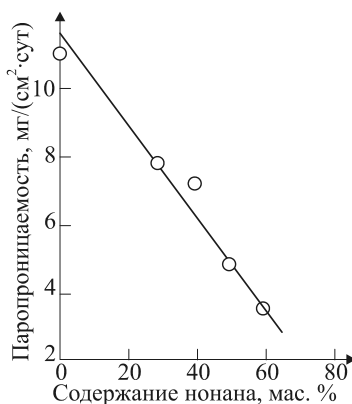


Рис. 3.32. Зависимость паропроницаемости пленок полибутилметакрилата, сформированных из раствора в смеси толуол – нонан, от содержания нонана

Микропустотные пленки за счет наличия в структуре мельчайших пузырьков характеризуются сравнительно плохими физико-механическими и диффузионными свойствами.

Состав растворителя оказывает влияние на оптические свойства покрытий, полученных и без фазового перехода, за счет изменения структуры пленки. Изменение термодинамического сродства сополимера стирола с акрилонитрилом к растворителю при замене этилацетата на хлороформ приводит к уменьшению коэффициента светопропускания пленок в области 400–800 нм от 90,2 до 84%. При изменении содержания этилового спирта в бинарном растворителе метилэтилкетон – этиловый спирт от 12 до 35%, сопровождающемся ростом структурных образований в пленке сополимера А-15-0, коэффициент яркости изменяется в 25 раз.

Состав растворителя оказывает влияние на внутренние напряжения и теплопроводность пленок. Так, замена ксилола в растворах полистирола на четыреххлористый углерод снижает внутренние напряжения и теплопроводность пленок, полученных из растворов. Причем нарастание внутренних напряжений в более летучем

четырёххлористом углероде происходит медленнее, чем в ксилоле. Это говорит о том, что на внутренние напряжения оказывает влияние не только содержание остаточных растворителей, но и их природа.

Поскольку характер надмолекулярных образований зависит от концентрации растворов, то и на структуру и свойства пленок оказывает влияние концентрация исходного раствора. Обнаруженные в растворах полистирола глобулярные образования имеют тенденцию к укрупнению с повышением концентрации до 30%. Дальнейшее увеличение концентрации исходного раствора не оказывает существенного влияния на размеры структурных элементов. Изменение свойств пленок при изменении концентрации исходного раствора аналогично их изменению в процессе пленкообразования: внутренние напряжения в пленках возрастают, а теплопроводность падает.

Таким образом, состав растворителя полностью определяет структуру и свойства формируемых из растворов пленок.

В заключение можно привести классификацию структур пленок в зависимости от наличия или отсутствия фазовых переходов при пленкообразовании:

1) *изотропная структура*, получаемая в отсутствие фазового перехода из раствора в растворителях с высоким термодинамическим сродством к полимеру; в такой структуре могут различаться надмолекулярные образования размером 10–100 нм; она определяет высокую прозрачность покрытий, глянец, хорошие физико-механические свойства;

2) *ячеистая структура*, формируемая при пленкообразовании из концентрированных растворов с фазовым переходом; элементы ячеистой структуры имеют размеры порядка нескольких микрометров; покрытия отличаются высокой прочностью, эластичностью (даже в отсутствие пластификатора) и низкой проницаемостью;

3) *глобулярная структура*, возникающая при пленкообразовании с фазовым переходом из разбавленных растворов полимеров; пленки обладают низкими физико-механическими свойствами, высокими внутренними напряжениями и большой проницаемостью, поэтому мало пригодны для лакокрасочных покрытий.

Глава 4

ФИЗИКОХИМИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ

Способность к пленкообразованию – формированию твердого покрытия – одно из основных требований к лакокрасочным материалам. Физико-химическая сущность процессов, протекающих при пленкообразовании, зависит от природы пленкообразующего вещества; неодинаково формируют покрытия и материалы, относящиеся к различным пленкообразующим системам: растворам, водным и органическим дисперсиям, безрастворительным жидким и порошковым составам. Изменяя характер и кинетику этих процессов, можно существенно влиять на скорость формирования покрытий, их структуру и свойства.

4.1. Общие сведения о пленкообразовании

Под пленкообразованием понимают процесс перехода материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое на поверхности подложки с образованием адгезированной пленки.

Пленкообразование значительной части лакокрасочных материалов осуществляется в результате физических процессов: испарения растворителей, астабилизации и обезвоживания латексов, охлаждения расплавов. Возможно, хотя и менее распространено, формирование покрытий коагуляцией пленкообразователей из растворов. Другая часть материалов в основном олигомерного и мономерного типа, образует покрытия в результате либо химических процессов полимеризации или поликонденсации, либо одновременного (а часто последовательного) протекания физических и химических процессов.

Так как эксплуатационно-способными считаются покрытия, в которых пленкообразователь (полимер) находится в кристаллическом, стеклообразном или высокоэластическом состоянии, пленкообразование связано с фазовыми или физическими переходами, т. е. с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.

Независимо от того, какие процессы лежат в основе пленкообразования, внешним их проявлением служит постепенное или скачкообразное увеличение вязкости материала. Если исходный материал был жидким, то на определенной стадии процесса он становится вязкотекучим, потом высокоэластическим и, наконец, приобретает свойства твердого стеклообразного тела.

Стеклование полимеров, как и низкомолекулярных пленкообразователей, определяется соотношением энергий взаимодействия и теплового движения звеньев цепей. Последнее резко уменьшается по мере увеличения длины молекулярных цепей и понижения температуры и при определенных значениях молекулярной массы или температуры пленки становится недостаточным для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к уменьшению интенсивности теплового движения макромолекулярных звеньев, повышению жесткости цепей и соответственно росту вязкости, твердости и прочности материала.

Причиной отверждения олигомерных пленкообразователей могут быть и полимераналогичные реакции в их цепях, например окисление, сульфирование и другие, приводящие к накоплению полярных функциональных групп и в результате к снижению подвижности макромолекул, повышению температуры стеклования полимера.

Стеклование сопровождается скачкообразным изменением удельного объема (приближением к минимуму свободного объема) и резким замедлением релаксационных процессов в полимерах. Одновременно происходит и формирование структуры (в основном неравновесной), свойственной твердому состоянию вещества.

В случае кристаллических полимеров образование твердой пленки связано с фазовым переходом I рода, которому свойственны резкое изменение энтропии, энтальпии и удельного объема материала. Термодинамический потенциал системы при этом изменяется непрерывно, а его первые производные по температуре и давлению $(\partial G / \partial T)_P = -S$ и $(\partial G / \partial P)_T = V$ – скачкообразно.

Кристаллизация предопределяет многообразие форм надмолекулярной организации в полимерах, которая зависит не только от состояния исходного материала – расплава или раствора, но и в большой мере от условий формирования покрытия. Существенное влияние на структурные характеристики покрытий, а также на их строение и состав оказывают растворители, разбавители и другие компоненты лакокрасочного материала. Несмотря на одинаковую направленность процессов, а именно, установление и упрочнение внутри- и межмолекулярных связей в исходном материале, пленкообразование из различных лакокрасочных систем – олигомеров, растворов, дисперсий и расплавов полимеров – имеет свои характерные особенности.

4.2. Пленкообразование, осуществляемое без химических превращений

Пленкообразование, при котором отсутствуют химические превращения, предопределяет получение обратимых (термопластичных и растворимых) покрытий. При этом свойства материала пленки во многом соответствуют свойствам исходных пленкообразователей, которыми служат преимущественно полимеры аморфного или кристаллического строения: виниловые, акриловые, полиолефины, полиамиды, полифторолефины, пентапласт, эфиры целлюлозы и др. Находят применение и олигомеры: фенолоальдегидные новолачного типа, шеллак, канифоль, копалы.

В зависимости от химической природы пленкообразующего вещества, его растворимости, термопластичности покрытия получают из растворов, расплавов, водных и органических дисперсий, аэродисперсий (порошковых систем). В большинстве случаев покрытия отличаются хорошими механическими и изолирующими свойствами, однако имеют невысокую адгезионную прочность.

4.2.1. Формирование покрытий из растворов полимеров и олигомеров

Более 90% промышленных лаков и красок содержат растворители, поэтому пленкообразование из растворов, связанное с удалением из них растворителей, крайне распространено в технологии

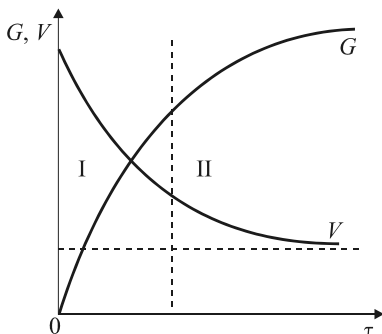


Рис. 4.1. Кинетика испарения растворителей G и изменения объема V лакокрасочного материала при пленкообразовании

лакокрасочных покрытий. Растворители удаляют обычно испарением.

При использовании сорбционноактивных подложек (бумага, картон, древесина) не исключается, однако, возможность удаления малых количеств растворителей за счет впитывания. Этот принцип используется, в частности, при закреплении на бумаге некоторых печатных красок.

Характеристика процесса.

С кинетической точки зрения процесс испарения растворителей можно разделить на две стадии (рис. 4.1): I – испарение растворителей из жидкой пленки, контролируемое поверхностными явлениями; II – испарение из сформировавшейся твердой пленки, определяемое диффузионными процессами в массе полимерного материала.

Первую стадию из-за низкой вязкости и наличия конвективного перемешивания раствора можно рассматривать как испарение растворителей со свободной поверхности. Скорость испарения W при этом может быть вычислена по уравнению Лангмюра – Кнудсена:

$$W = -F^{-1}dG / d\tau = \varepsilon P_0 [M / (2\pi RT)]^{1/2}, \quad (4.1)$$

где F – поверхность испарения; G – масса испарившегося растворителя; τ – время испарения; ε – постоянная, $\varepsilon \leq 1$; P_0 – парциальное давление насыщенного пара над раствором; M – молекулярная масса; R – газовая постоянная; T – температура.

По Дальтону, скорость испарения пропорциональна разности парциальных давлений насыщенного пара над раствором P_0 и в окружающей среде P_s :

$$W = AF(P_0 - P_s), \quad (4.2)$$

где A – постоянная.

Парциальное давление насыщенного пара над раствором понижается с ростом концентрации пленкообразователя незначительно,

поэтому скорость испарения растворителя на этой стадии близка к постоянной; она может быть вычислена по тангенсу угла наклона прямой.

Вторая стадия испарения обычно начинается при содержании растворителя в пленке 5–15%, когда вязкость раствора становится высокой и вследствие этого не происходит его конвективного перемешивания. Скорость улетучивания растворителей на этой стадии контролируется внутренней диффузией, при этом коэффициент диффузии D изменяется с концентрацией растворителя C по экспоненциальному закону:

$$D = D_0 e^{aC}, \quad (4.3)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при $C \rightarrow 0$; a – постоянная, зависящая от природы полимера и растворителя.

При отвердевании пленки (переходе в стеклообразное состояние) вязкость пленкообразователей достигает 10^{11} – 10^{12} Па·с. В этих условиях коэффициент диффузии растворителей крайне мал, обычно не превышает 10^{-7} см²/с. Это затрудняет диффузионный перенос растворителей особенно на последних стадиях формирования покрытий. Вследствие односторонней диффузии в пленке всегда имеет место определенный градиент концентрации растворителя по толщине: его содержание возрастает от периферии к подложке.

При использовании смеси растворителей их испарение зависит от парциального давления и мольного содержания в смеси каждого компонента x :

$$G_{\text{см}} = \sum g_i x, \quad (4.4)$$

где g_i – скорость испарения отдельных компонентов.

Пигментирование пленкообразующих систем замедляет испарение растворителей, особенно если используются пигменты и наполнители чешуйчатого строения (алюминиевая пудра, микрослюда и др.). Испарение ускоряется с увеличением скорости движения воздуха v над слоем лакокрасочного материала:

$$G = \beta G_0 v^n, \quad (4.5)$$

где G и G_0 – количество испарившегося растворителя в единицу времени в токе воздуха и в неподвижной среде; β – коэффициент, зависящий от концентрации пленкообразователя в растворе, обычно

$\beta < 1$; n – показатель, зависящий от эффективности движения воздуха, при ламинарном режиме $n = 0,5$, при турбулентном – $n = 0,8$.

Влияние условий пленкообразования на свойства покрытий.

Испарение растворителей сопровождается изменением многих параметров системы: уменьшается объем материала (рис. 4.1), в основном за счет толщины слоя, увеличивается поверхностное натяжение, понижается температура пленки вследствие затраты теплоты на парообразование. Эти изменения сказываются на структуре и свойствах образующихся покрытий. Особенно сильно влияют на структурные характеристики природа растворителя, его термодинамическое «качество» по отношению к пленкообразователю, поверхностное натяжение и летучесть (скорость испарения из пленки). Наиболее качественные покрытия получаются из стабильных растворов, пленкообразование из которых не связано с фазовыми превращениями системы.

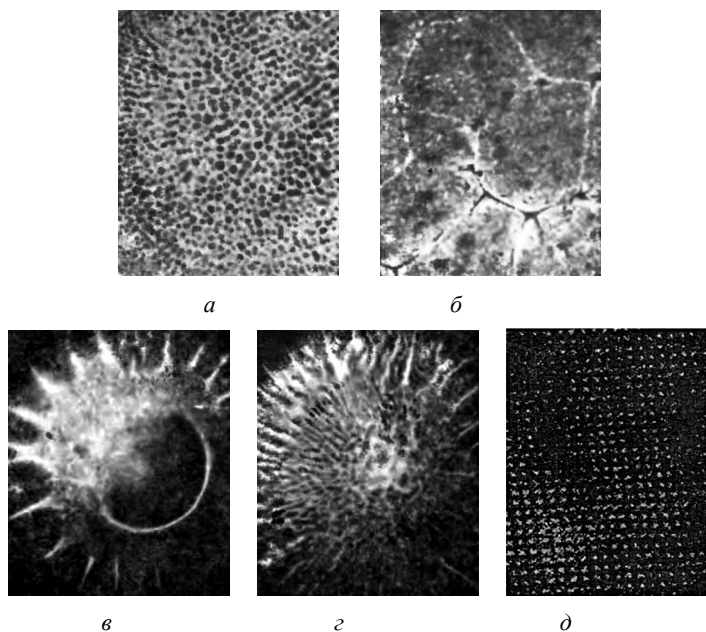


Рис. 4.2. Разновидность поверхностной структуры (рельефа) пленок, получаемых из растворов пленкообразователей:
 a – шагрень; $б$ – соты; $в, г$ – лучевые разводы;
 $д$ – бесструктурная поверхность

Напротив, часто встречающиеся дефекты пленок – наличие шагрени («апельсиновой корки»), лучевидных разводов, сотовой структуры (образование так называемых ячеек Бенарда), кратеры (рис. 4.2) – обычно возникают при применении недостаточно хороших в термодинамическом отношении растворителей с высоким давлением паров и низким поверхностным натяжением.

Механизм поверхностного структурообразования заключается в следующем. При улетучивании растворителей вследствие его неодинаковой концентрации в поверхностном C_2 и глубинном C_1 слоях создается градиент поверхностного натяжения по толщине пленки: $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ (рис. 4.3). Его значение тем больше, чем больше разность $C_1 - C_2$ и чем сильнее различаются поверхностные натяжения пленкообразователя и растворителя.

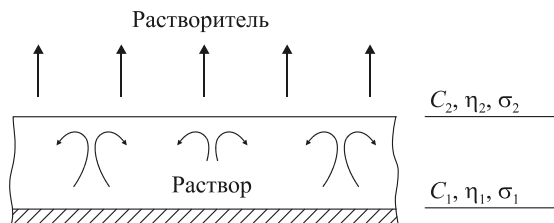


Рис. 4.3. Схема движения растворителя и раствора при пленкообразовании ($C_1 < C_2$; $\eta_2 > \eta_1$; $\sigma_2 > \sigma_1$)

Наличие градиента $\Delta\sigma$ вызывает образование турбулентных потоков в растворе, которые и создают соответствующий рельеф его поверхности. При достижении высокой вязкости лакокрасочного материала в поверхностном слое этот рельеф фиксируется в пленке в виде соответствующего рисунка, образование которого нежелательно, так как снижается блеск и ухудшается внешний вид покрытия. Так, растворы полистирола и поливинилацетата в бутилацетате и метилизобутилкетоне ($\sigma = 25\text{--}26 \text{ мДж/м}^2$) формируют покрытия со структурами типа *a*, *b*, *в*, *г* (рис. 4.2). Напротив, при использовании менее летучего растворителя – циклогексанона ($\sigma = 34,5 \text{ мДж/м}^2$) образуются ровные, лишенные какого-либо рельефа пленки (рис. 4.2, *з*). Аналогичное явление имеет место и при получении нитратцеллюлозных, перхлорвиниловых и других покрытий.

Качество растворителей влияет на многие другие свойства покрытий: механические, адгезионные, стойкость к старению и т. д. Это

влияние может быть непосредственным (каталитическое или стабилизирующее действие остаточного растворителя на полимер) или косвенным, т. е. проявляться через структуру материала пленки (глобулярная, фибриллярная, ячеистая и т. п.). Так, наблюдаются существенные различия в физико-механических свойствах и стойкости к тепловому и световому старению перхлорвиниловых покрытий, полученных с применением различных растворителей: лучшими являются пленки из лаков, в которых растворителями служат ароматические углеводороды (кислол, бензол), худшими – из лаков с хлорированными углеводородами (трихлорэтилен, хлорбензол), промежуточные свойства имеют покрытия, полученные из растворов в ацетоне.

Образование кратеров – результат локальной концентрации градиента поверхностного натяжения, вызванного присутствием в пленке инородных включений (микрокапель воды и других примесей). Для исключения кратеров в состав красок вводят противократерные добавки – вещества, снижающие поверхностное натяжение пленкообразователя (кремнийорганическая жидкость ПЭС-С-1, состав БИК-344 и др.).

При использовании гидрофильных (смешивающихся с водой) и одновременно быстро испаряющихся растворителей (низшие спирты, ацетон, метилэтилкетон и др.) часто возникает дефект покрытий – побеление (образование белесых пятен). Это явление – результат необратимой коагуляции пленкообразователя при действии воды, сконденсированной из воздуха вследствие охлаждения пленки до температуры рособразования. Побеления не наблюдается при получении покрытий в атмосфере с низкой влажностью, а также при применении растворителей с низким давлением паров.

Особенности формирования покрытий из водных растворов пленкообразователей связаны со специфическими свойствами воды как растворителя: ее низкой температурой кипения и одновременно низким давлением паров (2,38 кПа при 20°C), большим поверхностным натяжением (72,7 мДж/м²) и высокой теплотой парообразования (2,47 МДж/кг). Водные краски, например, характеризуются резким нарастанием вязкости по мере испарения воды. Это затрудняет ее диффузию из внутренних слоев и замедляет пленкообразование. Оптимальным является ступенчатый режим формирования таких покрытий: удаление большей части воды при температурах до 100°C и окончательное обезвоживание и отверждение при более высоких температурах.

При формировании покрытий из растворов, как и из любых жидких лакокрасочных материалов, различают два состояния пленок: высыхание «от пыли», когда пленка утрачивает липкость, и практическое высыхание, когда покрытие приобретает твердость, необходимую для последующей обработки изделий. Время высыхания «от пыли» обычно коррелируется с продолжительностью испарения из пленки примерно 60% растворителей, растекание же лакокрасочного материала на поверхности прекращается уже при испарении 25–30% растворителей.

О завершенности процесса формирования покрытий обычно судят по их твердости, липкости, электрическим параметрам. В исследовательской практике также пользуются спектрофотометрическим, хроматографическим и изотопным методами.

Следует учитывать, что сформированные в естественных условиях покрытия всегда содержат некоторое количество (0,1–2%) остаточных растворителей, которые нередко сохраняются длительное время, отрицательно сказываясь на свойствах покрытий и ухудшая гигиенические условия эксплуатации окрашенных помещений.

4.2.2. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров

Водно-дисперсионные краски (поливинилацетатные, бутадиенстирольные, полиакрилатные и др.) представляют большую группу лакокрасочных материалов широкого назначения. В связи с тенденцией сокращения органических растворителей масштабы их производства и применения существенно возрастают, расширяется и ассортимент.

Лакокрасочные материалы водно-дисперсионного типа характеризуются наличием двух фаз: дисперсной фазой служит полимер, олигомер, пигменты и другие добавки, дисперсионной средой – вода. Водные дисперсии относятся к лиофобным коллоидным системам; размер частиц (глобул) 0,01–0,25 мкм. Дисперсии имеют поверхностное натяжение порядка 35–55 мДж/м², что выше критического поверхностного натяжения на межфазной границе полимер – среда (2–10 мДж/м² при степени адсорбционной насыщенности эмульгатором 60–90%), и характеризуются избытком поверхностной энергии: $\Delta G_{\text{пов}} > 0$.

Характеристика процесса. Пленкообразование из водных дисперсий (латексов) полимеров – процесс ликвидации межфазной границы полимер – среда на поверхности подложки при одновременном

удалении дисперсионной среды. Оно сопровождается уменьшением ΔG ($\Delta G \rightarrow 0$). Внешними признаками процесса являются уменьшение объема и оптической плотности пленок (для непигментированных образцов) и увеличение их объемного электрического сопротивления.

Пленкообразование связано с золь-гель-переходом (стабилизацией латекса) и последующим самопроизвольным сжатием (контракцией) образованного промежуточного геля до состояния монолитной пленки. Стабилизация в реальных условиях обычно достигается за счет концентрирования дисперсий (испарения воды).

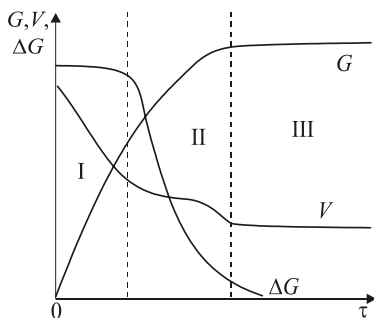


Рис. 4.4. Потеря воды G , изменение объема V и поверхностной энергии ΔG латексной системы при пленкообразовании

Однако известны и другие варианты ее осуществления: введение электролитов, нагревание, воздействие электрическим полем (переход частиц в электронейтральное состояние). На этих принципах разработаны и нашли практическое применение такие технологические процессы получения покрытий, как ионное осаждение, термоосаждение, электроосаждение.

При формировании покрытий посредством испарения воды различают три стадии (рис. 4.4).

I стадия – стадия образования промежуточного геля – характеризуется сближением частиц и усилением взаимодействия между ними. Вязкость материала резко повышается, он становится пастообразным; содержание жидкой фазы в нем не превышает 30%. Этот процесс носит обратимый характер. Скорость испарения воды на этой стадии примерно постоянна и близка к скорости испарения ее со свободной поверхности.

II стадия – синерезис (сжатие) промежуточного геля. При этом происходит дальнейшее удаление воды из пленки и разрушение имеющихся на поверхности глобул адсорбционно-гидратных оболочек. Коагуляционные контакты между частицами заменяются на конденсационные. Частицы деформируются: теряют шарообразную форму и принимают вид плотно уложенных многогранников (рис. 4.5). Образуется так называемая псевдопленка.

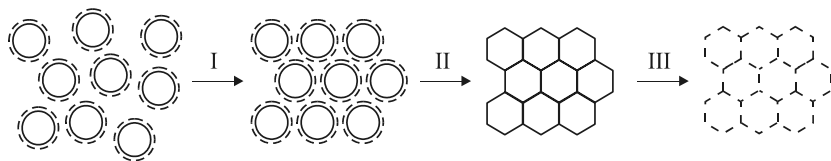


Рис. 4.5. Схема структурных превращений в латексной системе при образовании пленки

III стадию составляют аутогезионные процессы, заключающиеся в ликвидации межфазной границы, т. е. слиянии глобул. При этом содержащиеся на их поверхности ПАВ либо растворяются в полимере, либо вытесняются из межглобулярного пространства, образуя самостоятельную фазу.

Условия пленкообразования. Слияние глобул при пленкообразовании происходит под влиянием многих действующих сил: капиллярного давления жидкости, поверхностного натяжения на границе полимер – вода, межмолекулярного взаимодействия, сил тяжести частиц. Определяющая роль, однако, отводится капиллярному, или межчастичному, давлению.

Капиллярное давление F может быть определено как

$$F = 2\sigma_{12} / r_k, \quad (4.6)$$

где σ_{12} – поверхностное натяжение на границе водная фаза – воздух; r_k – радиус капилляра, образованного частицами, он находится в прямой зависимости от радиуса частиц R .

Пленкообразование происходит тогда, когда капиллярное давление в системе превышает сопротивление деформации полимерных частиц (глобул). Отсюда условием пленкообразования можно приближенно считать

$$K\sigma_{12} / R \geq E_\infty, \quad (4.7)$$

где K – постоянная; E_∞ – условно-равновесный модуль упругости полимера.

Практика показывает, что пленкообразующими свойствами обладают дисперсии лишь тех полимеров, E_∞ которых не превышает 3–5 МПа, иначе говоря, в условиях пленкообразования полимер должен находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. Таким образом, критерием оценки температуры формирования покрытий, так называемой *минимальной температуры пленкообразования* (МТП),

ориентировочно может служить температура стеклования T_c полимера. Ниже приведены значения этих показателей для ряда полимеров (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Температура стеклования и минимальная температура пленкообразования полимеров

Полимеры и их соотношение	$T_c, ^\circ\text{C}$	МТП, $^\circ\text{C}$
Полиметилакрилат	2	4
Сополимер бутадиена со стиролом (35 : 65)	15	15
Сополимер бутилацетата со стиролом (45 : 55)	17	23
Полистирол	81	82
Поливинилацетат + дибутилфталат (100 : 4)	10	8
Поливинилхлорид	80	85
Поливинилхлорид + трикрезилфосфат (100 : 50)	14	15

Пленкообразующая способность дисперсий улучшается (МТП снижается) с повышением дисперсности частиц и при введении в латексы небольших количеств (до 5%) коалесцирующих добавок (пластификаторы, растворители). Пигменты замедляют пленкообразование и приводят к увеличению МТП. Обеспечение пленкообразования некоалесцирующих латексов (поливинилхлоридного, полистирольного) нередко достигается их сочетанием с латексами эластомеров (хлоропреновым, бутадиен-стирольным и др.). Водные дисперсии кристаллических полимеров также способны формировать покрытия, однако их МТП лежит значительно выше $T_{пл}$, например, для дисперсии полиэтилена она равна около 160°C , полипропилена 180°C .

Свойства покрытий. На свойства покрытий влияют состав композиций и условия пленкообразования. Так, пленки, полученные из поливинилацетатного латекса при комнатной температуре, характеризуются наличием нескоалесцированных глобул; они имеют большое водопоглощение и относительно низкие значения разрушающего напряжения при растяжении. В отличие от них пленкам, полученным при 130°C , свойственна однородная структура (рис. 4.6), и соответственно, значительно более высокие прочностные показатели, лучшая водостойкость.

На свойства покрытий существенно влияют также характер взаимного распределения несовместимых компонентов, строение и

структуры исходных латексных частиц. Как правило, глобулярная и фибриллярная структуры частиц определяют и формирование соответствующей структуры пленок. Латексные пленки фибриллярной структуры по механическим свойствам нередко приближаются к пленкам, полученным из растворов тех же полимеров, однако они уступают последним по водостойкости из-за наличия в их составе эмульгаторов.

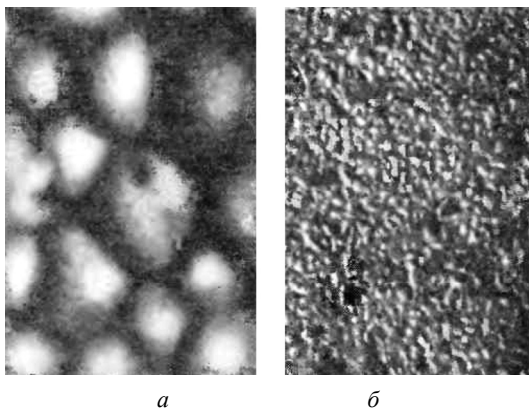


Рис. 4.6. Электронные микрофотографии поливинилацетатных пленок, полученных при 20°C (*a*) и 130°C (*б*)

Улучшение свойств покрытий может быть достигнуто структурированием полимеров, которое проводят как на стадии пленкообразования, так и путем последующей термической или физической обработки пленок.

4.2.3. Формирование покрытий из органодисперсий полимеров

Применяемые для получения покрытий органодисперсионные материалы изготавливают как на аморфных, так и кристаллических полимерах. Это двухфазные системы, занимающие промежуточное положение между коллоидными системами и грубыми дисперсиями. Размер частиц дисперсной фазы колеблется от долей микрометра до десятков микрометров. Дисперсионной средой служит органический растворитель или смесь растворителей: активного (диспергатора) и неактивного (разбавителя). Наибольшее применение в технологии

покрытий получили органодисперсии фторопластов, пентапласта, поливинилхлорида, полиэтилена. Органодисперсии полимеров в зависимости от их состава являются дисперсиями либо лиофобного, либо переходного типа.

В лиофобных дисперсиях (дисперсии фторопластов) отсутствует заметный переход жидких компонентов в полимерную фазу; частицы полимера практически не набухают в дисперсионной среде. Такие дисперсии обладают большим избытком поверхностной энергии $\Delta G_{\text{пов}}$, которая зависит от удельной площади поверхности $S_{\text{уд}}$ (дисперсности порошка) и межфазного натяжения σ на границе полимер – среда:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma S_{\text{уд}}. \quad (4.8)$$

Дисперсии переходного типа (поливинилхлоридные, полиакрилонитрильные и др.) вследствие более высокой степени взаимодействия полимерной фазы со средой (они состоят из частиц, ограниченно набухших в растворителях) имеют меньшие значения межфазного натяжения и соответственно более низкое значение $\Delta G_{\text{пов}}$. Они более стабильны кинетически, но не устойчивы термодинамически.

Формирование покрытий из органодисперсий связано с удалением дисперсионной среды и коалесценцией полимерных частиц, т. е. золь-гель-переходом, который носит необратимый характер. В зависимости от типа дисперсии пленкообразование протекает по-разному (рис. 4.7).

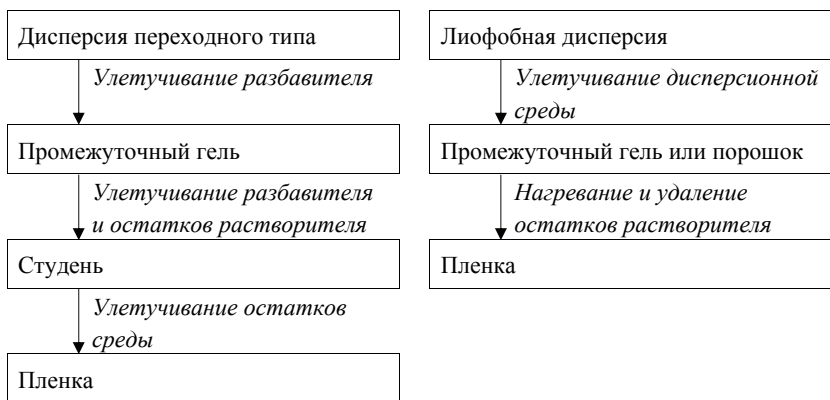


Рис. 4.7. Влияние типа дисперсии на процесс пленкообразования

Представленные варианты типичны, но не единственны для разных типов органодисперсий. Нетрудно заметить, что формирование покрытий из дисперсий переходного типа осуществляется через стадию образования раствора, а из лиофобных дисперсий (в предельном варианте, когда отсутствует лиофилизация) – через плавление пленкообразователя. Таким образом, и в том, и в другом случае предусматривается перевод полимера на подложке в вязкотекучее состояние.

Регулирование пленкообразующих свойств обычно достигается соответствующим подбором дисперсионной среды. Высокая степень набухания частиц облегчает пленкообразование и позволяет получать покрытия при пониженных температурах. При этом важное значение имеет последовательность испарения компонентов дисперсионной среды: испарение разбавителя должно опережать испарение растворителя (рис. 4.8).

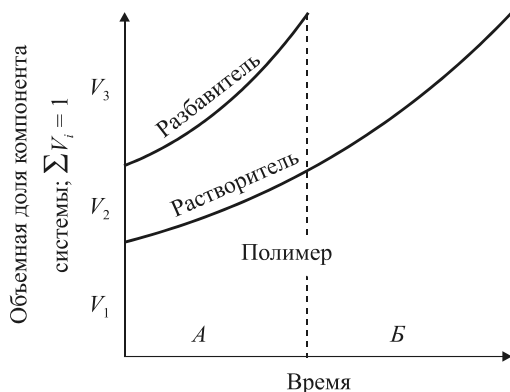


Рис. 4.8. Изменение состава фаз трехкомпонентной дисперсии в процессе пленкообразования:

A – дисперсия переходного типа; *B* – раствор (студень)

В большинстве случаев, однако, покрытия из органодисперсий полимеров получают при нагревании (табл. 4.2). Это особенно относится к дисперсиям, изготовленным на основе кристаллических полимеров. Коалесценция их частиц (образование однофазной системы) возможна только после разрушения кристаллических образований, т. е. выше $T_{пл}$. Между тем степень коалесценции частиц является фактором, определяющим все основные свойства покрытий.

Наиболее трудно удовлетворяется это условие в случае лиофобных дисперсий. Например, для обеспечения гарантированной сплошности покрытий дисперсии фторопластов и пентапласта наносят большим числом слоев (3–12).

Таблица 4.2

Температура формирования покрытий из органодисперсий полимеров

Пленкообразователь	Дисперсионная среда	Температура формирования покрытия, °С
Поливинилхлорид	Ксилол + бутиловый спирт	170–180
Полиэтилен	Толуол + трихлорэтилен	130–150
Хлорсульфированный полиэтилен	Ксилол + бутиловый спирт	20–60
Пентапласт	Трихлорэтилен + метиленхлорид	195–205
Фторопласт-3	Этиловый спирт + ксилол	260–280

4.2.4. Формирование покрытий из порошковых пленкообразователей

Для получения покрытий применяются порошковые лакокрасочные материалы на основе термопластичных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида, полиамидов, фторопластов и др.). Как любые порошковые тела, порошковые краски относятся к дисперсионным системам, являясь грубыми дисперсиями. Вследствие того что дисперсионной средой в них служит воздух, они обладают большим избытком поверхностной энергии: межфазное натяжение на границе с воздухом составляет 20–50 мДж/м², что в несколько раз больше, чем у дисперсий в жидких средах.

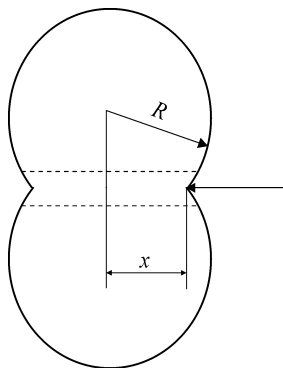


Рис. 4.9. Схема слияния двух частиц (капель) при пленкообразовании

Характеристика процесса. Формирование покрытий из порошковых лакокрасочных материалов связано с протеканием следующих процессов на поверхности подложки:

- 1) ожидение – переход порошкового материала в капельно-жидкое состояние (расплав);
- 2) монолитизация – слияние частиц (капель);

3) отверждение – переход материала из расплава в твердое состояние при охлаждении (а в случае реактопластов – и в результате химической реакции).

Обычно ожигание пленкообразователей проводят нагреванием, однако возможно применение и дозированного воздействия на порошок растворителем (парами или аэрозолям).

Концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров описывается уравнением

$$\lg \eta = KC^a, \quad (4.9)$$

где K и a – постоянные; C – концентрация раствора полимера.

Таким образом, для каждого полимера экспериментально или расчетным путем по вязкости могут быть найдены примерные значения минимальной температуры $T_{\text{по}}$ или концентрации раствора (геля), при которых обеспечивается слияние частиц.

Процесс слияния частиц с удовлетворительной скоростью происходит в вязкотекучем состоянии полимеров, когда их вязкость достигает 10^2 – 10^3 Па·с. Время полного слияния частиц $\tau_{\text{по}}$ при заданной температуре может быть найдено по уравнению Френкеля:

$$\tau_{\text{по}} = K\eta R / \sigma, \quad (4.10)$$

где K – постоянная; η – вязкость полимера; R – радиус частиц; σ – поверхностное натяжение расплава на границе с воздухом.

Поверхностная энергия $\Delta G_{\text{пов}}$, освобождающаяся в результате сокращения поверхности частиц при их слиянии, может быть определена как функция поверхностного натяжения расплава σ , радиуса частиц R и радиуса поверхности контакта частиц x (рис. 4.9):

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma(1/x - 1/R). \quad (4.11)$$

Поверхностная энергия быстро уменьшается во времени в связи с ростом x и резким уменьшением капиллярных сил (капиллярное давление $\Delta p = 2\sigma / \rho$).

Процесс слияния частиц обычно контролируют по изменению отношения x/R , удельного объема $\Delta V/V$, оптической плотности, тепло- и электропроводности, звукопроницаемости слоя порошка и т. д. Поскольку полимерам свойственен массоперенос по механизму вязкого течения, временная зависимость этих показателей имеет следующий вид:

$$(x/R)^2 = A\tau_{\text{по}}; \quad (4.12)$$

$$\Delta V/V = B\tau_{\text{по}}, \quad (4.13)$$

где A и B – постоянные.

Оценивая изменение свойств порошков при нагревании или воздействии растворителей, можно судить о завершенности процесса и определить значения минимальной температуры $T_{\text{по}}$ (рис. 4.10) и продолжительности $\tau_{\text{по}}$ пленкообразования, которые экспоненциально связаны между собой:

$$\tau_{\text{по}} = Ae^{E_{\text{по}}/RT_{\text{по}}}. \quad (4.14)$$

Таким образом, формирование покрытий из любого порошкового пленкообразователя может быть проведено в широком интервале температур, однако продолжительность процесса при этом сильно различается. Например, покрытия из поливинилбутиральной краски ПВЛ-212 можно получить при 170 и 250°C, время слияния частиц при этом составляет соответственно 30 и 3 мин.

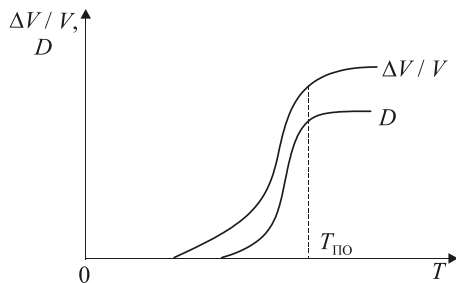


Рис. 4.10. Температурная зависимость изменения удельного объема $\Delta V/V$ и светопропускания D слоя порошкового материала

Скорость слияния частиц можно регулировать путем изменения их размера, вязкости и поверхностного натяжения расплава полимера. Высокодисперсные порошки формируют покрытия значительно быстрее и при более низких температурах, чем грубодисперсные. Например, покрытия из порошковой полиэтиленовой краски с размером частиц 1–5 мкм легко получаются при 180–190°C; при размере 50–250 мкм необходимо нагревание до 220–240°C. Вязкость –

наиболее легко регулируемый параметр – снижают использованием пленкообразователей с меньшей молекулярной массой, введением пластификаторов, модификаторов, применением более высоких температур. Наполнение отрицательно сказывается на пленкообразовании.

Наиболее медленно и при высокой температуре формируются покрытия из полимеров с большой молекулярной массой, особенно фторопластов (в этом случае сплавление проводят при температурах 300–350°C в течение 20–40 мин). Напротив, слияние частиц олигомеров протекает с большой скоростью уже при температурах 80–120°C и объемной концентрации полимера в растворе (геле) 30–80%. Время формирования такого покрытия

$$\tau_{\text{по}} = \tau_{\text{н}} + \tau_{\text{с}} + \tau_{\text{и}}, \quad (4.15)$$

где $\tau_{\text{н}}$ и $\tau_{\text{и}}$ – время набухания частиц и время испарения растворителя из пленки соответственно.

При получении покрытий трехмерного строения лимитирующей стадией пленкообразования является формирование пространственно сшитого полимера. Реакция сшивания, связанная с ростом вязкости системы, должна протекать лишь после завершения процесса слияния частиц, в противном случае не удастся получить качественных покрытий. Общее время получения покрытия в этом случае складывается из времени слияния частиц $\tau_{\text{с}}$ и времени образования пространственной (трехмерной) структуры пленки $\tau_{\text{тр}}$:

$$\tau_{\text{по}} = \tau_{\text{с}} + \tau_{\text{тр}}. \quad (4.16)$$

При технологической оценке процесса к этому времени неизбежно прибавляются затраты времени на нагревание полимерного материала и подложки до $T_{\text{по}}$ и их последующее охлаждение до комнатной температуры.

4.3. Пленкообразование, осуществляемое в результате химических превращений

Этот вид пленкообразования предусматривает проведение химических реакций с мономерами или олигомерами в тонком слое на подложке, в результате которых образуются линейные, разветвленные или пространственно сшитые полимеры. Наибольший интерес

представляет получение покрытий пространственной (трехмерной) структуры путем либо прямого взаимодействия полифункциональных мономеров, либо сшивания предварительно сформированных линейных или разветвленных макромолекул с открытой цепью. Образование полимеров может происходить в результате реакций гомополимеризации, сополимеризации (в том числе блочной и привитой), поликонденсации, солеобразования или протекания нескольких реакций одновременно.

Скорость пленкообразования зависит от молекулярной массы исходных пленкообразователей, их реакционной способности, удельной функциональности, присутствия ускоряющих (катализирующих и иницирующих) агентов. Протекание процесса в тонком слое имеет свои особенности:

1) вследствие большой удельной поверхности пленки возможно улетучивание компонентов; это особенно важно учитывать при использовании мономеров с высоким давлением паров;

2) сильное влияние оказывает внешняя среда, особенно кислород и содержащаяся в воздухе вода; оно может быть как положительным, так и отрицательным;

3) возможно катализирующее или ингибирующее влияние поверхности подложки.

Продолжительность формирования покрытий во всех случаях определяется скоростью протекания химических реакций, а их свойства – степенью превращения мономера или олигомера, т. е. степенью завершенности процесса. Адгезионная прочность получаемых при этом покрытий, как правило, высокая.

Существует некоторое противоречие между реакционной способностью лакокрасочных материалов при пленкообразовании и их стабильностью в условиях хранения. Склонность лакокрасочного материала к отверждению в равной степени проявляется как в пленочном состоянии на подложке, так и при его нахождении (хранении) в массе. Выход из этого противоречия достигается разными путями:

1) использованием компонентов внешней среды в качестве агентов пленкообразования. Примером может служить отверждение растительных масел и алкидов под влиянием кислорода воздуха и полиуретановых олигомеров водой из воздуха. При этом в одном материале удается сочетать стабильность при хранении в массе и способность к отверждению в тонком слое;

2) использованием лакокрасочных материалов в виде двух- и многоупаковочных составов, проявляющих реакционную способность после смешения компонентов (эпоксидные и полиэфирные лаки и краски, большинство полиуретановых составов и др.);

3) применением при формировании покрытий энергетических воздействий – нагревания, УФ- и радиационного облучения, пропускания электрического тока и других, которых лакокрасочный материал не испытывает при хранении.

Независимо от условий осуществления процесса пленкообразования всегда стремятся к его ускорению и проведению с минимальными энергетическими затратами.

4.3.1. Полимеризация на поверхности подложки

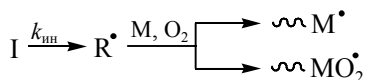
Характеристика процесса. Покрытия посредством полимеризации на подложке получают из многих пленкообразователей: масляных, алкидных, ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных, полиуретановых, олигоэфиракрилатных и др. В последнее время большое внимание привлекли виниловые, акриловые, аллиловые и другие мономеры; их применяют как в конденсированной (жидкой) фазе, так и в состоянии пара, получаемого нагреванием мономеров или деградацией (эмиссией) полимеров в вакууме. Полимеризационные процессы, протекающие на подложке, лежат в основе многих химических превращений полимеров и олигомеров, пленкообразование из которых проведено другими способами, например из раствора, расплава, дисперсии и т. д.

Полимеризация на подложке привлекает многими достоинствами: отсутствием (или минимальными затратами) растворителей, возможностью получения покрытий пространственной структуры в широком интервале толщин (от долей микрометра до десятков микрометров), их хорошей адгезией.

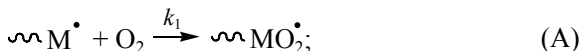
Вместе с тем возникает ряд сложностей и ограничений, обусловленных большой удельной поверхностью образца и связанным с этим влиянием кислорода воздуха (ингибированием процесса), а также возможным улетучиванием пленкообразователя. Снижения летучести обычно добиваются тем, что применяют материалы с низким давлением паров (олигомеры с молекулярной массой 500 и более, твердые мономеры и т. д.). Нередко прибегают и к проведению процесса в герметичных условиях или в атмосфере инертного газа, что, однако, менее удобно в условиях производства.

Кислород воздуха можно считать непосредственным участником пленкообразования, формирования структуры и свойств пленок, он может как ускорять, так и ингибировать процесс полимеризации. Ингибирующее влияние кислорода на полимеризацию особенно сильно проявляется в случае винильных мономеров. Механизм иницированной полимеризации мономеров в присутствии кислорода воздуха описывается следующей схемой:

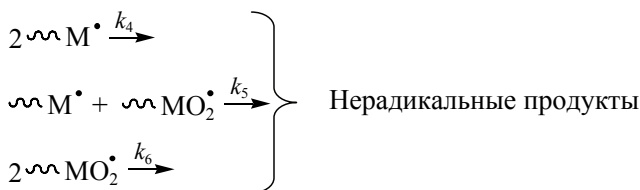
1) инициирование:



2) рост цепи:



3) обрыв цепи:



Поскольку скорость взаимодействия кислорода с радикалами растущей цепи крайне велика (во многих случаях $k_1 \geq 10^7$ л/(моль·с)), вероятность протекания реакции гомополимеризации (B) становится небольшой и лимитирующее значение в росте цепи приобретает реакция оксиполимеризации (B). Степень ингибирующего влияния кислорода воздуха на процесс полимеризации мономеров будет определяться соотношением скоростей роста цепи в отсутствие v_3 и в присутствии v_2 кислорода:

$$v_3 / v_2 = (k_3 / k_4^{0,5}) / (k_2 / k_5^{0,5}) \approx k_3 / k_2. \quad (4.17)$$

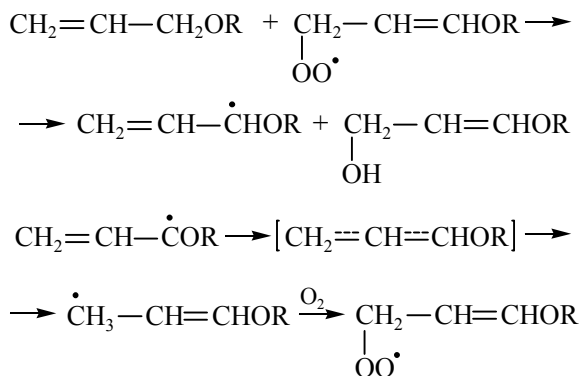
Ниже приведены значения k_3 / k_2 для ряда мономеров:

– стирол	1,2
– акрилонитрил	28
– метилметакрилат	72
– винилацетат	440
– метилакрилат	1200

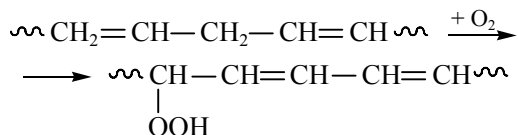
Чем выше значение k_3 / k_2 , тем в меньшей степени полимеризация мономера подвержена ингибированию, тем легче из него получить покрытие полимеризацией в тонком слое.

Ингибирующее влияние кислорода на полимеризацию особенно сильно проявляется в случае винильных мономеров. При использовании мономеров и олигомеров с сопряженной системой двойных связей (аллиловые эфиры, эфиры высших жирных кислот, изомеризованные растительные масла, алкиды и др.) кислород воздуха выступает не столько ингибитором, сколько инициатором полимеризации. Это объясняется особым строением цепи таких мономеров и олигомеров и соответственно высокой активностью π -связей (из-за наличия сопряжения) в реакциях радикального присоединения и замещения. Скорость присоединения кислорода для таких пленкообразователей остается достаточно высокой, например для тунгового масла $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), однако образующиеся при этом перекиси неустойчивы, при их распаде появляются новые радикалы, и полимеризация протекает с достаточно высокой скоростью.

Процесс пленкообразования осуществляется как бы в две стадии. На первой стадии образуются непердельные гидропероксиды и происходит изомеризация двойных связей по схеме:

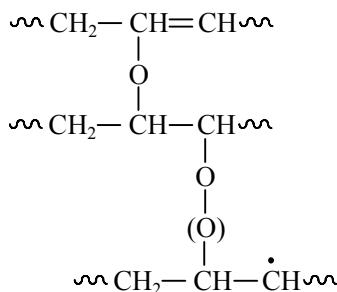


Аналогичным образом идет окисление эфиров непредельных жирных кислот (растительные масла):



Сопряжение и индуктивный эффект от пероксидной группы резко повышают реакционную способность двойных связей в реакции радикального присоединения, ускоряя пленкообразование.

На второй протекает комплекс химических превращений, приводящих к образованию полимерных продуктов, в первую очередь, в результате реакции сополимеризации непредельных гидроперексидов с кислородом:



Окисление соединений аллильного типа способствует пленкообразованию и в результате накопления в пленкообразователе полярных кислородсодержащих групп, в том числе гидро- и полипероксидов – инициаторов радикальных процессов. Рост количества полярных групп приводит к усилению межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, что вызывает повышение температуры стеклования и твердости материала пленки за счет чисто физических процессов. Такой механизм пленкообразования, в частности, проявляется у олигопиперилена, полиизобутилена и нефтеполимерных смол.

Пленкообразование, в результате которого получается трехмерный полимер, имеет автокаталитический характер и сопровождается гель-эффектом. Вначале полимеризация протекает в кинетическом режиме (скорость связывания кислорода отстает от скорости его диффузии), затем – в диффузионном (скорость связывания кислорода лимитируется его диффузией).

Коэффициент диффузии кислорода в исходных мономерах составляет 10^{-4} – 10^{-5} м²/с, коэффициент растворимости – 10 моль/м³; в полимерах эти значения снижаются соответственно на 4–5 и 1–2 порядка.

С переходом из кинетического режима в диффузионный роль кислорода постепенно нивелируется; преобладает гомополимеризация над оксиполимеризацией. Например, у олигоэфиракрилатов, которые удовлетворительно отверждаются на воздухе, в начальный (индукционный) период на один акт А приходится 4–9 актов В. Если довести превращение до образования 50–80% нерастворимого полимера, то число актов В может достигнуть 50. Неравномерность окисления проявляется и по глубине покрытия: верхняя часть пленок всегда более обогащена кислородными соединениями, чем нижняя.

Полимеризация на подложке сопровождается изменением свойств пленкообразователей (рис. 4.11). К моменту завершения формирования покрытия степень использования двойных связей (степень превращения) никогда не достигает 100%, поэтому пленка остается потенциально реакционноспособной.

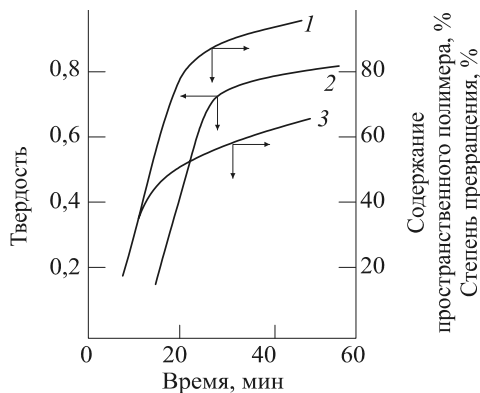


Рис. 4.11. Зависимость содержания пространственного полимера (1), степени превращения по двойным связям (3) и твердости (2) пленок олигоэфиракрилата от продолжительности пленкообразования при 80°C

Отношение скоростей накопления трехмерного полимера $v_{тр}$ в пленке и расходования двойных связей $v_{дв}$ характеризует относительную степень структурирующих и окислительно-деструктивных

процессов. Это отношение условно может быть принято за критерий пленкообразования олигомеров g :

$$g = v_{\text{тр}} / v_{\text{дв}} = d\Gamma_{\text{тр}} / d\Gamma_{\text{дв}}, \quad (4.18)$$

где $\Gamma_{\text{тр}}$ и $\Gamma_{\text{дв}}$ – соответственно содержание трехмерного полимера и степень превращения двойных связей, %.

Чем больше g , тем выше пленкообразующие свойства олигомера, тем большую практическую ценность он представляет как пленкообразователь.

При пленкообразовании возникают низкомолекулярные жидкие и газообразные летучие продукты, испарение которых нередко не компенсирует привеса пленки за счет присоединения кислорода воздуха; в результате полимеризация протекает с увеличением объема и массы образца. Выделение низкомолекулярных продуктов и, следовательно, протекание химических реакций наблюдается и после завершения процесса пленкообразования. Так, в случае масляных покрытий в первые 20–30 сут эксплуатации количество летучих продуктов (пропионового, капронового и валерианового альдегидов, муравьиной кислоты и др.) достигает $4\text{--}10^{-2}\%$ /сут, к концу третьего месяца $2,5\text{--}10^{-3}\%$ /сут.

Способы проведения процесса. Пленкообразование на подложке можно осуществить при соблюдении следующих условий:

1) высокая скорость генерирования свободных радикалов, что достигается введением ускорителей (сиккативы, перекисные и другие инициаторы полимеризации, хелатные соединения поливалентных металлов и др.);

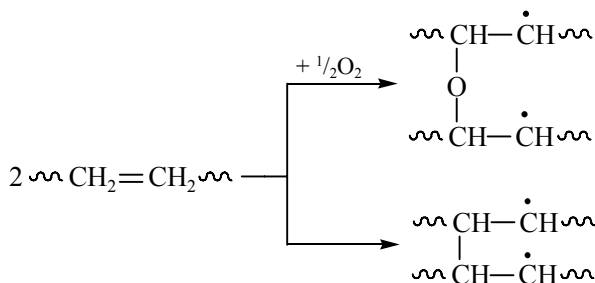
2) для ингибируемых кислородом пленкообразователей – устранение или максимальное уменьшение доступа кислорода воздуха путем экранирования жидкой пленки введением всплывающих добавок, загущения (повышения вязкости) материала, проведения процесса в вакууме или в инертной среде; для неингибируемых кислородом пленкообразователей – обеспечение доступа кислорода воздуха путем уменьшения толщины покрытия и создания движения воздуха над поверхностью;

3) энергетическое инициирование полимеризации – термическое; фотохимическое; радиационное; действием коронного разряда, потока ускоренных электронов, акустического или магнитного поля;

4) правильный выбор пленкообразующих веществ. Наибольший интерес представляют мономеры и олигомеры с сопряженными

двойными связями, имеющие следующие заместители в α -положении: $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{COCH}_3$. При их применении наблюдается минимальный индукционный период полимеризации, достигается наиболее высокий выход трехмерного полимера и превращение двойных связей при небольшой степени окисления пленкообразователя, что положительно сказывается на свойствах покрытия.

Следует отметить, что при сильных энергетических воздействиях (ионизирующее излучение, высокотемпературный нагрев и др.) вследствие больших скоростей инициирования и роста цепи влияние кислорода воздуха на процесс полимеризации существенно уменьшается. При температурах 300°C и выше из-за неустойчивости перекисей и гидроперекисей полимеризация масляных пленкообразователей протекает в основном по схемам:



Покрyтия получаютcя ускоренно, они содержат меньше кислорода. Это наглядно видно, в частности, на пленках, полученных из льняного масла (содержание кислорода в льняном масле 15,8%) (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Зависимость скорости пленкообразования от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	20	125	300	400	500
Время пленкообразования, мин	14 400	390	3	1	0,7
Содержание кислорода в пленках, %	30,8	28,3	23,2	21,4	21,4

Активация двойной связи может быть достигнута химической модификацией мономеров и олигомеров. Так, при переводе кислых эфиров малеиновой кислоты, моноаллиловых эфиров дикарбоновых кислот, а также кислот акрилового ряда из кислотной в солевую форму их реакционная способность при полимеризации резко возрастает. Солевые формы в процессе получения покрытия могут образовываться

в результате самопроизвольного взаимодействия пленкообразователей с металлической подложкой, поэтому при нагревании полимеризация протекает с высокой степенью превращения (рис. 4.12).

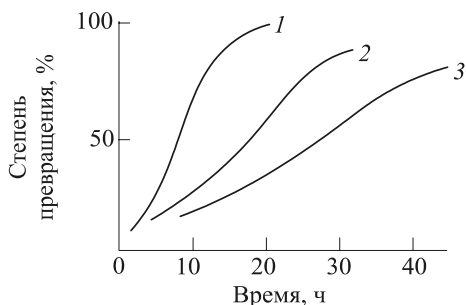


Рис. 4.12. Кинетика полимеризации монометилмалеината (1), винилуксусной кислоты (2) и моноаллилосалата (3) на поверхности стали

Солеобразование может служить самостоятельной реакцией, приводящей к пленкообразованию. Так, в частности, образуют покрытия низкомолекулярные карбоновые и оксикарбоновые кислоты, являющиеся продуктами окисления керосина, при добавлении к ним окислов поливалентных металлов (ZnO, CaO и др.).

4.3.2. Поликонденсация на поверхности подложки

Поликонденсацией на подложке получают покрытия из разных видов олигомерных пленкообразователей: фенолоальдегидных, мочевино-, меламино- и циклогексанонформальдегидных, полиэфирных, кремнийорганических. Эта реакция также используется при формировании покрытий из водорастворимых олигомеров разной химической природы, наносимых на поверхность методом электроосаждения.

Благодаря полифункциональности олигомеров конечные продукты пленкообразования представляют собой пространственно сшитые полимеры. Реакция их образования называется трехмерной поликонденсацией, в общем виде ее можно записать так:



где M_i и M_j – олигомеры, как правило $i \geq 3$ и $j \geq 3$; M_z – пространственно сшитый полимер.

Особенностью трехмерной поликонденсации является способность реакционной массы при определенной степени конденсации превращаться в состояние геля. Если исходные компоненты имеют функциональность $f \geq 3$, то гелеобразование наступает при коэффициенте разветвленности $\alpha = 1 / (f - 1)$. После достижения точки гелеобразования вязкость массы резко растет, а растворимость уменьшается. Пленка из жидкой превращается в каучукоподобную и, наконец, в твердую, жесткую.

По степени молекулярной разветвленности различают три стадии трехмерной поликонденсации:

A – образование растворимого линейного полимера;

B – образование частично растворимого, разветвленного полимера;

C – образование нерастворимого неплавкого полимера сетчатой структуры.

В большинстве случаев стремятся к получению структуры полимера стадии *C*. Однако наряду с полностью нерастворимым полимером в пленке практически всегда присутствуют растворимые фракции. Полнота использования функциональных групп из-за высокой вязкости материала и ограниченной подвижности молекулярных цепей обычно не превышает 70–95% (рис. 4.13).

Проведение поликонденсации на подложке облегчает удаление побочных низкомолекулярных продуктов реакции. Вместе с тем возрастает значение термоокислительных процессов и увеличиваются потери при испарении, особенно если покрытие получают при повышенных температурах.

Например, поликонденсация моногликольфталатов на поверхности стали на воздухе при 150–170°C приводит к образованию покрытий, масса которых составляет лишь 65–75% от массы исходных лакокрасочных материалов. Это делает нерентабельным применение мономеров для высокотемпературного формирования покрытий.

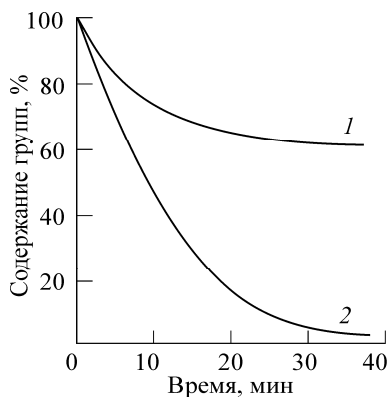
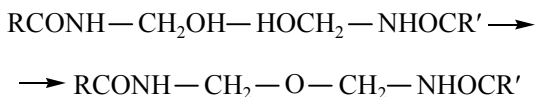


Рис. 4.13. Изменение содержания кислотных (1) и метоксигрупп (2) водорастворимого сополимера этилакрилата с метакриловой кислотой и метакриламидом в процессе пленкообразования при 170°C

Преобладающее число пленкообразователей поликонденсационного типа формирует покрытия в результате либо взаимодействия карбоксильных групп $-\text{COOH}$ с гидроксильными $-\text{OH}$, метилольными $-\text{CH}_2\text{OH}$ или аминогруппами $-\text{NH}_2$, либо конденсации метилольных или силанольных $>\text{Si}(\text{OH})_2$, $-\text{Si}(\text{OH})_3$. Эти реакции протекают обычно при нагревании с выделением воды (иногда и других соединений). Например, отверждение водоразбавляемых акрилатных олигомеров осуществляется преимущественно по схеме:



Эта реакция с удовлетворительной скоростью протекает при 100°C и выше.

Снижение температуры и ускорение процесса пленкообразования в технологии покрытий из материалов поликонденсационного типа достигается применением катализаторов: органических и неорганических кислот и их ангидридов, оснований, галогенидов металлов (цинка, железа, магния, алюминия, титана), оловоорганических соединений, комплексных соединений металлов и др. Например, введение 2–5% (на сухой остаток) ангидридов кислот – малеинового, тетрахлорфталевого, тримеллитового, контакта Петрова, сульфосалициловой кислоты, а также монобутилфталата и монобутилтетрахлорфталата – в меламиноалкидные эмали позволяет снизить их температуру отверждения со 130 до $70\text{--}80^\circ\text{C}$; добавление соляной, фосфорной, щавелевой кислот (1–5%) обеспечивает получение покрытий при комнатной температуре из некоторых лаков и эмалей на основе мочевино- и фенолоформальдегидных олигомеров. Эффективными катализаторами отверждения порошковых полиэфирных красок являются ацетилацетонат цинка, оксид и карбонат цинка.

4.3.3. Структурные превращения пленкообразователей при формировании покрытий

Структура пленкообразователей в жидком и вязкотекучем состояниях (растворах и расплавах) характеризуется ближним порядком в расположении молекул. Она является равновесной, так как скорость релаксационных процессов в этих условиях достаточно высока. С понижением температуры при концентрировании растворов

или превращении олигомеров (мономеров) в полимеры вследствие уменьшения подвижности молекулярных цепей скорость их перегруппировки резко уменьшается. Окончательно структура, присущая пленочному состоянию, формируется в случае аморфных пленкообразователей при затвердевании, т. е. при переходе их в высокоэластическое или стеклообразное состояние, кристаллических – после протекания кристаллизационных процессов.

В твердом состоянии всем полимерам свойственна определенная степень надмолекулярной организации, при этом формы структурных образований весьма разнообразны в зависимости от типа полимера и условий его получения и переработки. В наибольшей степени структурная упорядоченность проявляется у кристаллических полимеров; в аморфных полимерах макромолекулы в основном имеют простой контакт соседних сегментов, при этом области упорядоченности не выходят за пределы 1,5 нм.

4.3.3.1. Структура покрытий из аморфных полимеров. Наиболее характерные разновидности структуры покрытий, представляющих полимерные пленки аморфного строения, – глобулярная и фибриллярная. Глобулы образуются в результате превышения внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным. Глобулярная структура (рис. 4.14, *a*) наблюдается у поливинилхлоридных, перхлорвиниловых, эпоксидных пленок и большинства покрытий, получаемых из поликонденсационных пленкообразователей и латексов эластомеров. Условиями для ее формирования являются: высокая гибкость молекулярных цепей и наличие фазового перехода при пленкообразовании из-за присутствия несовместимых с полимером компонентов – растворителей, мономеров и др.

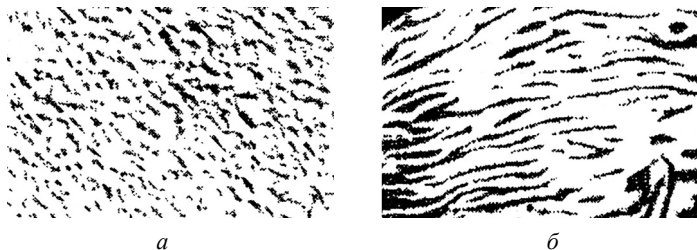


Рис. 4.14. Глобулярная (*a*) и фибриллярная (*б*) структура пленок перхлорвинила и полиакрилата соответственно

Покрытиям, получаемым из жесткоцепных аморфных полимеров, свойственна фибриллярная структура (рис. 4.14, б). Ее формированию способствуют: применение термодинамически хороших растворителей, быстрое охлаждение расплавов и другие факторы. Существенное влияние на структурные характеристики покрытий оказывают природа и количество пигментов, пластификаторов, ПАВ, их совместимость с пленкообразователями.

Структура покрытий трехмерного строения – глобулярная или фибриллярная – формируется постадийно по мере усложнения пространственной сетки пленкообразователя. Сначала появляются отдельные структурные элементы преимущественно в виде глобул, которые постепенно ассоциируют в более сложные и устойчивые структуры. Структура стабилизируется лишь после завершения химических превращений в пленке.

4.3.3.2. Структура покрытий из кристаллических полимеров.

Закономерности изменения структуры кристаллических полимеров (степень кристалличности, параметры кристаллической решетки, размер и морфология надмолекулярных образований) при пленкообразовании имеют более сложный характер, чем в случае аморфных полимеров.

Степень кристалличности α во времени τ при первичной кристаллизации полимеров в изотермических условиях изменяется согласно уравнению Аврами:

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n}, \quad (4.20)$$

где K – константа суммарной скорости полимеризации; n – показатель, численно равный 1, 2, 3 или 4 в зависимости от природы центров кристаллизации и процесса их роста.

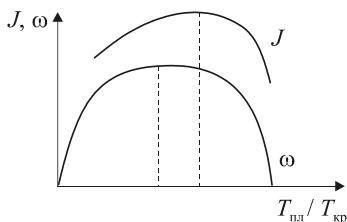


Рис. 4.15. Зависимость скорости зародышеобразования J и радиального роста сферолитов ω от соотношения $T_{\text{пл}} / T_{\text{кр}}$ для кристаллических полимеров

Образование первичных зародышей и рост вторичных (надмолекулярных) структур происходит в области температур $T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$. Первый процесс несколько опережает второй, поэтому температурные области первичной и вторичной кристаллизации не совпадают (рис. 4.15). Для большинства кристаллических полимеров температура максимальной

скорости кристаллизации $T_{\text{макс. кр}} \approx (0,82-0,83)T_{\text{пл}}$. Кристаллизация проходит с индукционным периодом $\tau_{\text{инд}}$, который зависит от температуры. Так, для полипропилена при 123°C $\tau_{\text{инд}} = 2$ мин, при 142°C $\tau_{\text{инд}} = 90$ мин. В табл. 4.4 приведены некоторые параметры кристаллизации полимеров, наиболее широко применяемых в технологии покрытий.

Таблица 4.4

Характеристические параметры кристаллизации полимерных пленкообразователей

Полимер	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^{\circ}\text{C}$	$v_{\text{макс}}, \text{мкм/с}$	$\alpha, \%$	Кристаллическая система
Полиэтилен	108–110	80–100	30–40	53–67	Орторомбическая
Полипропилен	167–170	120–140	0,5–1,0	40–65	Гексагональная, моноклиная
Поликапроамид	210–218	170–190	3–4	45–60	То же
Пентапласт	178–180	130–160	0,3–0,5	20–30	Орторомбическая, моноклиная
Фторопласт-3	208–210	180–200	0,4–0,5	40–85	Гексагональная

Структура полимеров, кристаллизующихся с небольшой скоростью, когда максимальная радиальная скорость роста сферолитов $v_{\text{макс}}$ не превышает 5 мкм/с, может быть изменена применением соответствующих режимов охлаждения расплавов в момент кристаллизации. Этот технический прием широко используется при получении покрытий. Так, применяя быстрое охлаждение полипропиленовых покрытий в воде ($v_{\text{охл}} = 2-3^{\circ}\text{C/с}$) можно понизить степень кристалличности на 30–33% по сравнению с покрытиями естественного охлаждения ($v_{\text{охл}} = 0,2^{\circ}\text{C/с}$). Еще более быстрое охлаждение расплавов полипропилена приводит к получению его аморфизированной формы, так называемой смектической или паракристаллической модификации. Существенным изменениям подвержена и кристаллическая структура пентапласта. При медленном охлаждении расплавов образуется преимущественно α -форма (орторомбическая). Если расплав быстро охладить, то кристаллизация практически не проходит и покрытия приобретают структуру, свойственную полимеру в расплавленном состоянии. Такая структура, однако, нестабильна: уже при комнатной температуре идет кристаллизация полимера с образованием β -формы – моноклиной. Полное завершение процесса кристаллизации при 15°C наступает примерно через 7 сут,

при 60°C – через 30 мин. Закаливанию подвержены и другие кристаллические полимеры: полиамиды, поликарбонаты, фторопласты. Так, в зависимости от скорости охлаждения покрытий из фторопласта-3 степень кристалличности может изменяться от 35 до 85%.

4.3.3.3. Надмолекулярная структура. Характер вторичной (надмолекулярной) структуры пленок определяется условиями кристаллизации: чем медленнее охлаждается полимер, тем меньше возникает центров кристаллизации и тем совершеннее получается его структура.

Сферолитной кристаллизации подвержены практически все кристаллические полимеры. Особенно резко она выражена у полипропилена, полиамидов, фторопластов, полиэтилентерефталата, изотактического полистирола. Достаточно уменьшить скорость охлаждения расплава полипропилена с 0,15 до 0,015 °C/c, как размер сферолитов увеличивается с 30–40 до 200–250 мкм (рис. 4.16).

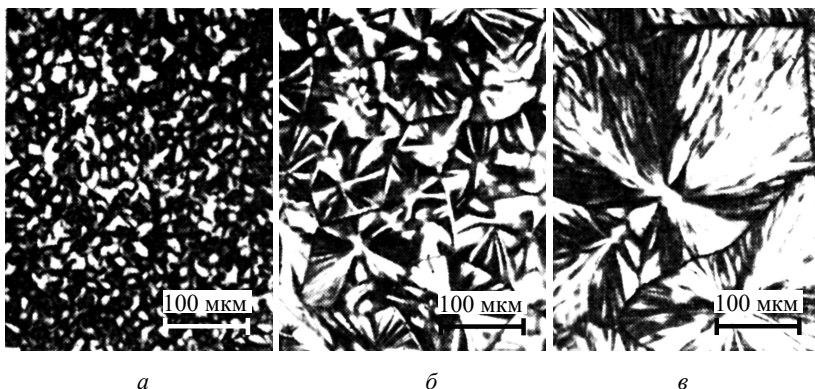


Рис. 4.16. Надмолекулярная структура полипропиленовых пленок, полученных при скоростях охлаждения расплава 3,0 °C/c (а), 0,15 °C/c (б) и 0,015 °C/c (в)

Рост сферолитных структур прогрессирует с понижением молекулярной массы полимеров (в том числе и за счет термической деградации) и при пластификации покрытий.

В связи с тем что структурные характеристики покрытий во многом определяют их свойства, важно знать способы их регулирования и стабилизации. Наиболее оправдали себя в этом отношении

технологические приемы: изменение скорости охлаждения и характера охлаждающей среды, применение ультразвуковой, термической, электромагнитной и радиационной обработки пленок при их формировании. Например, воздействие ультразвука на расплавы и растворы кристаллизующихся полимеров приводит к увеличению числа центров и росту скорости кристаллизации; термомагнитная обработка расплавов вызывает ориентацию полимерных цепей и формирование сферолитов в направлении действия магнитного поля. Можно регулировать надмолекулярную структуру и введением в состав лаков и красок искусственных зародышей структурообразования – нерастворимых в пленкообразователях высокодисперсных неорганических и органических веществ. В частности, в полиамидных покрытиях в качестве структурообразователей нашли применение оксиды магния, алюминия и цинка, дисульфид молибдена, тальк, в полиэтиленовых – салицилат висмута, нафтенат меди, силикагель и др. Структура полимерных пленок, содержащих структурообразователи, обычно мелкосферолитная; она достаточно стабильна и не изменяется при колебаниях температуры, что особенно важно для сохранения первоначальных свойств покрытий.

Структурные изменения в покрытиях наиболее резко проявляются при небольших добавках структурообразователей (обычно 0,5–1,0%) при условии их тщательного и равномерного распределения в пленке. Наряду с уменьшением размеров сферолитов наблюдается их выравнивание по величине, т. е. снижение полидисперсности.

При определении свойств покрытий часто оценивают и их структуру. Для этого пользуются методами электронной и оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (для кристаллических полимеров).

Глава 5

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Качество лакокрасочного материала, из которого формируется покрытие, определяется в его способностью к образованию пленки, обладающей комплексом требуемых технических свойств. Свойства лакокрасочных покрытий весьма разнообразны. Они определяются химическим строением и структурой пленкообразователя, природой и содержанием пигментов и наполнителей, условиями формирования покрытия. Определенное влияние на свойства оказывает характер поверхности подложки. Знание свойств покрытий помогает определить область их применения.

Обычно на изделие наносится *комплексное покрытие*, состоящее из грунтовки, шпатлевки, покрывных эмалей или красок. Число слоев в комплексном покрытии зависит от заданной толщины покрытия и условий эксплуатации изделия. Каждый слой комплексного покрытия имеет свое назначение: грунтовка обеспечивает защиту окрашиваемой поверхности, эмаль в основном придает изделию красивый внешний вид. При определении эксплуатационных свойств покрытий и сроков их службы исследуют комплексные покрытия.

Полимерные покрытия должны обладать определенными физико-механическими, декоративными и защитными свойствами, обеспечивающими длительную сохранность защищаемых поверхностей в различных условиях эксплуатации.

5.1. Физико-механические свойства покрытий

Полимерные покрытия в процессе эксплуатации испытывают воздействие внешних и внутренних напряжений. Физико-механические свойства можно разделить на две группы:

1) свойства «свободных» пленок, т. е. пленок, сформированных на подложке и отделенных от нее; эти свойства характеризуются следующими показателями: прочностью при растяжении, относительным удлинением при разрыве, модулем упругости при растяжении. К этой же группе свойств относятся термомеханические свойства, релаксация напряжений, ползучесть и др. Модуль упругости пленки, предел прочности и относительное удлинение при разрыве зависят от температуры, продолжительности действия деформирующей силы, скорости и вида деформации;

2) свойства покрытий на жесткой недеформирующейся подложке, которые характеризуются следующими показателями: прочностью при изгибе и ударе, адгезией, износостойкостью, внутренними напряжениями и др.

Кроме того, покрытие имеет следующие характеристики.

Твердость – сопротивление поверхности полимерного покрытия местным деформациям. По твердости можно судить о степени отверждения покрытия.

Прочность при растяжении – максимальное напряжение, выдерживаемое «свободной» пленкой без разрушения. Прочность σ_p измеряется отношением нагрузки P к первоначальной площади поперечного сечения пленки S :

$$\sigma_p = P / S. \quad (5.1)$$

Относительное удлинение при разрыве – способность свободной пленки менять первоначальную длину при растяжении под действием внешних сил вплоть до разрыва. Относительное удлинение пленки ε_p выражается в процентах от ее первоначальной длины:

$$\varepsilon_p = \Delta l / l \cdot 100 = (l - l_0) / l_0, \quad (5.2)$$

где Δl – удлинение пленки; l – длина пленки в момент разрыва; l_0 – первоначальная длина пленки.

Модуль упругости при растяжении характеризует степень жесткости материала. Модуль упругости E рассчитывается на основании закона Гука по формуле

$$E = \sigma / \varepsilon, \quad (5.3)$$

где σ – напряжение растяжения; ε – относительное удлинение пленки.

Прочность при изгибе (эластичность) характеризуется относительным удлинением покрытия на гибкой подложке в результате

обертывания вокруг стержней различного диаметра. Относительное удлинение пленки при изгибе, или эластичность \mathcal{E} (%), вычисляется по формуле

$$\mathcal{E} = (h + 2t) / (2r + h) \cdot 100, \quad (5.4)$$

где h – толщина подложки; t – толщина покрытия; r – радиус стержня, вокруг которого обертывается покрытие.

Прочность при ударе характеризуется деформацией пленки на подложке, не вызывающей ее механического разрушения при мгновенном ударе.

Адгезия, или прилипание, – это сцепление двух приведенных в контакт поверхностей различных по своей природе материалов. Степень прилипания пленки к твердой поверхности определяют по усилению, затрачиваемому на отслаивание пленки от подложки.

Внутренние напряжения – напряжения, возникающие в процессе формирования покрытия вследствие улетучивания растворителей, структурных превращений и различия в термических коэффициентах линейного расширения пленки и подложки при изменении температуры.

Термический коэффициент линейного расширения пленки (α) – это относительное удлинение свободной пленки при изменении температуры на 1°C . Коэффициент α рассчитывают по формуле

$$\alpha = (l_t - l_0) / [l_0(t_t - t_0)], \quad (5.5)$$

где l_t – длина пленки при температуре t ; l_0 – начальная длина пленки; t_t – температура пленки при ее длине l_t ; t_0 – начальная температура пленки.

Износостойкость – стойкость полимерных покрытий к абразивному износу. Износ пленки (по массе) I_G определяется истиранием поверхности покрытия шлифовальной шкуркой и рассчитывается по формуле

$$I_G = (G_1 - G_2) / S, \quad (5.6)$$

где I_G – износ пленки; G_1 – масса пленки до истирания; G_2 – масса пленки после истирания; S – площадь следа истирания.

Объемный износ I_V определяется по формуле

$$I_V = I_G / \rho, \quad (5.7)$$

где ρ – плотность пленки.

5.1.1. Деформационно-прочностные свойства

Лакокрасочные покрытия в процессе эксплуатации неизбежно испытывают механические воздействия, которые обусловлены:

- 1) приложением внешней нагрузки (вибрация, многократный изгиб, растягивающие напряжения и т. д.);
- 2) наличием внутренних (остаточных) напряжений в покрытии;
- 3) протеканием физических и химических процессов в пленке (кристаллизация, деструкция и структурирование, улетучивание пластификаторов и др.).

Особенно большим нагрузкам подвергаются покрытия в узлах трения, при действии кавитации и абразивов, многократном изгибе (защита гребных винтов, пропеллеров вертолетов, подшипников, полов, кожи обуви и т. д.). В этом случае требуются покрытия с повышенной механической прочностью и деформируемостью. Под *механической прочностью* понимают сопротивление механическим воздействиям, которые могут вызывать разрушение покрытия. Различают микроразрушение (появление микротрещин) и макроразрушение (нарушение целостности).

Прочностные и деформационные свойства покрытий характеризуются рядом показателей: модулем упругости, прочностью при растяжении, твердостью, эластичностью, стойкостью к истиранию и т. д.

5.1.1.1. Поведение полимерных пленок при механическом воздействии. По механическим свойствам полимерные материалы отличаются от низкомолекулярных кристаллических веществ (металлов, силикатов). Они имеют меньший модуль упругости ($10\text{--}10^4$ МПа против 10^5 МПа), менее прочны при сжатии, однако нередко выдерживают большие напряжения при растяжении и обладают несравненно более высокой деформируемостью. Последнее связано с рыхлостью упаковки и длинноцепочечным строением молекул полимеров. Вследствие больших размеров такие молекулы гибки и в процессе деформации образца способны изменять свою форму (конформацию). Для полимеров свойственны три вида деформаций: упругая, высокоэластическая и остаточная (пластическая):

$$\varepsilon_{\text{об}} = \varepsilon_{\text{y}} + \varepsilon_{\text{вэ}} + \varepsilon_{\text{п}}. \quad (5.8)$$

В зависимости от физического состояния полимера пленки в большей или меньшей степени проявляется тот или другой вид

деформации. Поскольку в большинстве покрытий полимер находится в застеклованном (аморфном) или кристаллическом состоянии, характерным для них является проявление упругой и высокоэластической деформаций. Особенность полимеров в застеклованном состоянии – склонность их к большим обратимым деформациям, называемым вынужденно-эластическими, – проявляется и в свойствах покрытий. Эти деформации при больших нагрузках нередко достигают десятков и сотен процентов.

Релаксационные явления в полимерных пленках. Процессы, имеющие место при механическом воздействии на полимерные материалы, протекают не мгновенно, а во времени. Скорость установления статистического равновесия (релаксации) связана с вероятностью перехода системы из одного состояния и другое. Наиболее

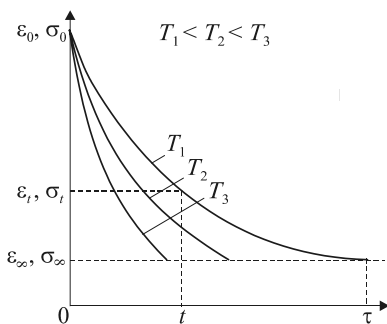


Рис. 5.1. Релаксационные кривые полимерных пленок

легко релаксационные процессы протекают у полимеров в вязкотекучем и высокоэластическом состояниях (время релаксации 10^{-4} – 10^{-6} с). Но релаксация напряжений на уровне звеньев, молекул и надмолекулярных образований медленно может протекать и в стеклообразном, и кристаллическом состоянии полимеров.

Если растянуть пленку (рис. 5.1) на величину ε_0 (приложить напряжение σ_0) и потом

снять нагрузку, то пленка начнет медленно сокращаться, стремясь перейти в равновесное состояние ε_∞ . Это проявление упругих свойств называется упругим последствием. Таким же образом в растянутом образце в результате перегруппировки звеньев может происходить снижение (релаксация) напряжений до равновесного значения σ_∞ . Указанный релаксационный процесс описывается уравнением Кельвина:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 e^{-t/\tau} = \varepsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau}); \quad (5.9)$$

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \sigma_\infty (1 - e^{-t/\tau}); \quad (5.10)$$

где ε_t и σ_t – деформация и напряжение во время отсчета t ; τ – общее время релаксации.

Если $t = \tau$ (устанавливается равновесное состояние), то

$$\sigma_t = \sigma_0 / e, \quad \varepsilon_t = \varepsilon_0 / e. \quad (5.11)$$

Таким образом, время релаксации – это время, необходимое для того, чтобы напряжение в деформированном образце уменьшилось в e раз по сравнению с первоначальным.

Релаксация резко ускоряется с повышением температуры (рис. 5.1), что обусловлено уменьшением жесткости и прочности материала пленки.

Известен принцип температурно-временной суперпозиции, заключающийся в том, что в процессе деформации можно достичь заданного состояния образца либо его нагреванием, либо увеличением времени действия деформирующей нагрузки. Иначе говоря, подтверждена эквивалентность временного фактора и температуры.

Закономерности деформации и разрушения покрытий. Разрушение полимерных материалов и композиций описывается уравнением Журкова:

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}, \quad (5.12)$$

где τ – время до начала разрушения; τ_0 – усредненное время между отдельными флуктуациями (период колебаний С–С связей в главной цепи макромолекул), $\tau_0 = 10^{-13}$ с; U_0 – начальная энергия активации разрушения (разрыва) связей; γ – структурно-чувствительный коэффициент; σ – приложенное напряжение; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Данное уравнение является математическим выражением кинетической концепции прочности твердых тел. Согласно этой концепции, механическое разрушение материалов рассматривается как некоторый кинетический процесс, при этом показатель прочности не является предельной величиной, носящей характер константы материала. Процесс разрушения полимеров – это не чисто механическое явление, а процесс распада межмолекулярных и межатомных связей под влиянием тепловых флуктуаций и механических напряжений извне. Разрушение носит локальный характер; оно происходит по слабым местам, там, где тепловые флуктуации (скачкообразное возрастание внутренней энергии) становятся соизмеримыми с энергией химических связей. Вероятность разрыва связей определяется отношением $(U_0 - \gamma\sigma) / kT$.

Приложенное напряжение снижает начальную энергию активации U_0 на величину $\gamma\sigma$, тем самым увеличивая потенциальную возможность разрыва связей, ответственных за прочность полимерного материала.

Таким же образом происходит разрушение полимеров и при термо- и механодеструкции. Доказательством этого служит равенство энергий активации и образование радикалов в обоих случаях.

Следует иметь в виду, что для полимеров, как и любых твердых материалов, техническая прочность составляет только небольшую часть теоретической. Это объясняется дефектностью их структуры и поверхности.

Прочностные свойства и деформационное поведение пленок наглядно иллюстрируется диаграммой растяжения, представленной на рис. 5.2. Вид деформационной кривой зависит от физического и фазового состояния полимера и условий деформации: температуры и скорости нагружения. На кривых $\varepsilon = f(\sigma)$ можно выделить несколько участков, характеризующих различные стадии процесса деформации. Начальный, обычно прямолинейный для застеклованных и кристаллических полимеров участок *A* соответствует деформации, которая подчиняется закону Гука (формула (5.3)).

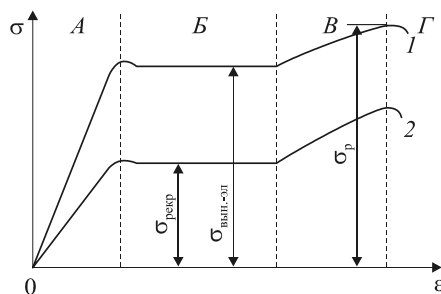


Рис. 5.2. Типовая зависимость напряжение – деформация для пленок из стеклообразного аморфного (1) и кристаллического (2) полимеров

Деформации на этом участке невелики (составляют несколько процентов). Они связаны главным образом с изменением валентных углов, межатомных и межмолекулярных расстояний. Прямая, характеризующая деформацию пленок кристаллических полимеров, обычно имеет более пологий характер: модуль упругости при растяжении кристаллических полимеров меньше, чем аморфных.

Дальнейший ход кривых (участок *B*) соответствует области вынужденно-эластической деформации материала в случае аморфных полимеров (кривая 1) и области рекристаллизации в случае кристаллических (кривая 2). На этом участке вследствие механической активации повышается сегментная подвижность макромолекул и происходит перестройка структуры материала, сопровождаемая выделением теплоты. Отрезок на участке *B* может быть практически горизонтальным, если скорость релаксации материала оказывается соизмеримой со скоростью деформации образца. При переходе от участка *A* к участку *B* наблюдается максимум на кривых $\sigma = f(\epsilon)$, который отвечает условию $d\sigma / d\epsilon = 0$. Напряжение пленок аморфных полимеров в этой точке называется пределом вынужденно-эластической деформации $\sigma_{\text{вын.-эл}}$, кристаллических – напряжением рекристаллизации $\sigma_{\text{рекр}}$. Участок *B* – участок ориентации и удлинения ориентированного образца. При ориентации прочность материала существенно увеличивается, достигая нередко 2–5-кратной прочности неориентированного образца.

При дальнейшей деформации в пленке возникают микротрещины, напряжение после достижения предельного значения σ_p падает (участок *Г*); происходит разрыв пленки.

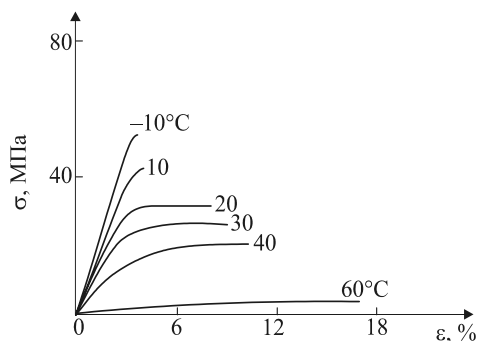


Рис. 5.3. Кривые растяжения пленок на основе фенолоформальдегидного олигомера при различных температурах

С изменением температуры характер деформационных кривых существенно изменяется (рис. 5.3). При низких температурах нередко не реализуются все участки деформационной кривой. Напротив, при температурах выше T_c характер деформации типичен для эластомеров.

5.1.1.2. Факторы, влияющие на механические свойства покрытий. Механические свойства покрытий зависят от структуры и условий их получения. Так, прочность пленок возрастает с увеличением молекулярной массы полимера, степени кристалличности, числа мостичных связей (в случае пленок трехмерного строения).

В случае полиолефинов установлена зависимость между равновесным модулем упругости E_∞ и степенью кристалличности α :

$$E_\infty = Ae^{k\alpha}, \quad (5.13)$$

где A и k – постоянные, $A = 33,9$, $k = 0,044$.

Модуль упругости коррелирует с твердостью покрытий и прочностью при растяжении. Прочность при растяжении и относительное удлинение пленок уменьшаются с ростом надмолекулярных структур. Образцы со сферолитами диаметром ≥ 300 мкм имеют дефекты в пограничных участках структур и хрупко разрушаются при деформациях ≤ 5 –15%.

Механическая прочность и способность пленок к деформации изменяются при структурировании. Причем для олигомеров (эпоксидные, мочевиноформальдегидные, полиэфирные) эти характеристики улучшаются с возрастанием плотности трехмерной сетки, а для полимеров наблюдается экстремальная зависимость прочности от числа поперечных связей. Деформируемость покрытий при этом уменьшается, т. е. используя в лаках и красках разные полифункциональные структурирующие добавки и варьируя условия отверждения (сушки) покрытий, можно регулировать их механические свойства.

Механические свойства пластифицированных и пигментированных покрытий также зависят от содержания модифицирующего компонента (рис. 5.4), химической природы, размера и формы частиц пигмента, а также от его взаимодействия с пленкообразователем. Например, чешуйчатые и волокнистые пигменты и наполнители в большей мере усиливают пленкообразователи, чем наполнители с изометрической формой частиц. Отмечается больший эффект усиления у аморфных полимеров, чем у кристаллических.

При увеличении пористости покрытий прочность пленок снижается. Прочность не одинакова у пленок разной толщины, полученных из одного лакокрасочного материала (масштабный фактор). Прочность толстых пленок меньше чем тонких, так как при большем поперечном сечении выше вероятность нахождения опасных

дефектов – очагов разрушения. Существенное значение оказывает на прочность и способ получения покрытия. Прочность адгезированных и неадгезированных пленок примерно одинакова.

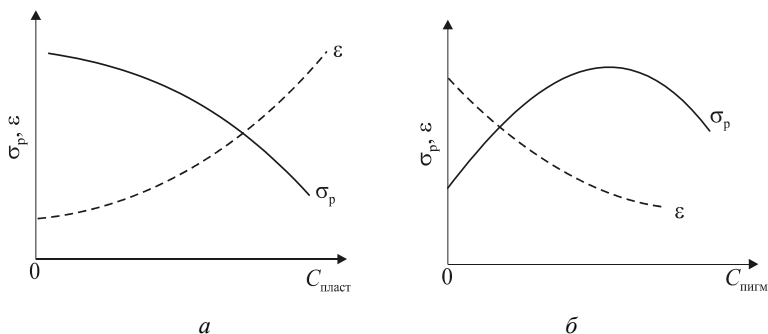


Рис. 5.4. Типовая зависимость прочности при растяжении σ_p и относительного удлинения ϵ пленок от содержания пластификатора (а) и пигмента (б)

Временная зависимость прочности покрытий:

$$\tau = Ae^{-k\sigma}, \quad (5.14)$$

где A и k – постоянные.

Уравнение (5.14) является разновидностью уравнения (5.12) и применяется для оценки долговечности покрытий в изотермических условиях (рис. 5.5). Точка пересечения прямых на рис. 5.5, называемая полюсом, обычно лежит в пределах значений $\tau = 10^{-12} - 10^{-13}$ с.

При прерывистой деформации, когда нагружение образца чередуется с отдыхом, время до начала разрушения равно сумме времен отдельных воздействий:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n. \quad (5.15)$$

«Самозалечивания» застеклованного образца во время отдыха не происходит. Так как прочность носит временной характер, то она зависит от скорости деформации:

$$\sigma_p = av^n, \quad (5.16)$$

где v – скорость растяжения, a и n – постоянные.

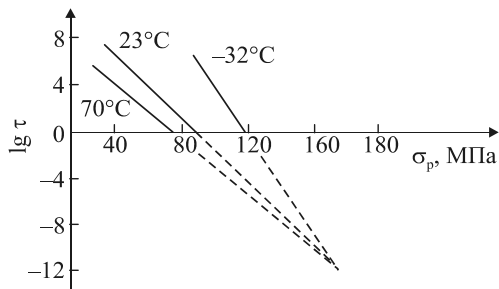


Рис. 5.5. Временная зависимость прочности при растяжении нитратцеллюлозных пленок при различных температурах

Скорость приложения нагрузки сказывается и на величине деформации: чем больше v , тем меньше ε .

Прочностные и деформационные свойства покрытий сильно зависят от температуры. С ее повышением наблюдается уменьшение модуля упругости, твердости, прочности при растяжении и изгибе, долговечности покрытий (рис. 5.6); относительное удлинение пленок при разрыве, напротив, возрастает.

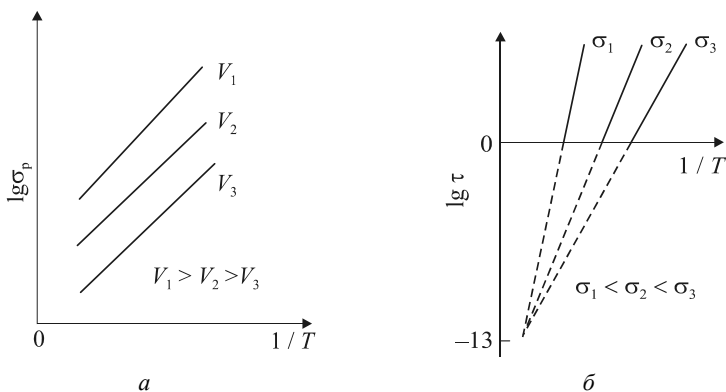


Рис. 5.6. Типовые температурные зависимости прочности (а) и долговечности (б) напряженных полимерных пленок

Температурная зависимость прочности имеет вид

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{U_0/RT}, \quad (5.17)$$

где σ_0 – прочность при исходной температуре.

Прочностные характеристики покрытий не остаются постоянными при изменении характера окружающей внешней среды. В результате адсорбции поверхностью пленки жидких или газообразных продуктов из внешней среды может происходить как понижение ее прочности, вызванное эффектом Ребиндера, так и повышение в результате «залечивания» локальных микротрещин.

При переходе от газообразных сред к жидким, как правило, наблюдается снижение прочности и долговечности покрытий, однако в зависимости от материала пленки действие проявляется избирательно. Коэффициент K (отношение σ_p в среде к σ_p на воздухе) в воде, ацетоне и бензине для полиэтиленовых пленок составляет соответственно 0,9; 0,8; 0,4; для фторопластовых 1,1; 0,9; 0,9.

5.1.2. Адгезия

Адгезия является важнейшим свойством лакокрасочных покрытий, от которого зависят многие эксплуатационные характеристики, в том числе долговечность и защитная способность.

Адгезия лакокрасочных покрытий – явление, заключающееся в установлении связи между пленкой и подложкой, на которую она нанесена.

Адгезионная прочность – работа, которую необходимо затратить на разрушение адгезионной связи.

Аутогезия (самослипание) – сцепление между слоями однородных материалов. Проявляется в многослойных покрытиях, наносимых из одного или одинакового по природе лакокрасочного материала.

Различают два типа адгезии:

1) специфическую или собственно адгезию, характеризующую прочность сцепления адгезива с субстратом;

2) механическую, обусловленную проникновением адгезива (впитыванием) в поры субстрата.

Этот вид адгезии имеет место при использовании пористых подложек (бумаги, ткани, древесины), являясь результатом действия чисто механических (когезионных) сил.

5.1.2.1. Природа адгезионных связей. Работа адгезии (W_a) выражается уравнением

$$W_a = \bar{W}N, \quad (5.18)$$

где \bar{W} – средняя энергия единицы связи; N – число связей, приходящееся на единицу поверхности адгезионного контакта.

Это значит, что адгезионная прочность покрытий зависит от характера адгезионных связей и их плотности. Между разнородными телами могут возникать различные по природе связи:

- химические (ионная, ковалентная, координационная), их энергия от 65 до 1000 кДж/моль;
- водородные (энергия >50 кДж/моль);
- ван-дер-ваальсовы (индукционные, дисперсионные, дипольные и др.), их энергия не превышает 50 кДж/моль.

При нанесении жидкого лакокрасочного материала на подложку взаимодействие между ними устанавливается уже в момент контакта. Однако значения работы адгезии жидкого лакокрасочного материала и покрытия не равны между собой. При формировании покрытия изменяются химический состав, структура и свойства исходного материала, происходят конформационные перестройки макромолекул, возможны активация поверхности подложки и появление напряжений в контактном слое, т. е. в процессе получения и эксплуатации покрытия первоначально установившиеся связи могут сохраняться, разрушаться или дополняться новыми.

Молекулярное взаимодействие. При контакте адгезива и субстрата возможно проявление действия молекулярных сил: притяжения, отталкивания, дисперсионного взаимодействия.

Результат такого взаимодействия – адсорбция молекул адгезива на поверхности субстрата. Причем, первая стадия адсорбции – миграция молекул адгезива к твердой поверхности и их ориентация по отношению к полярным группам, которые имеются на ней; вторая стадия – установление адсорбционного равновесия, которое возможно в случае, если расстояние между молекулами будет меньше предела дальнего действия молекулярных сил, т. е. 0,5 нм.

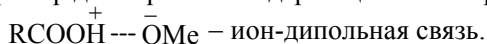
Адсорбция может иметь физический или химический характер в зависимости от действующих сил. Причем образующийся граничный слой на межфазной границе полимера по структуре и свойствам отличается от свойств полимера в объеме. Толщина граничных слоев может колебаться от десятых долей нанометра до нескольких микрометров в зависимости от условий протекания адсорбции (из раствора, расплава, газовой фазы), свойств полимера и подложки. К тому же по мере увеличения толщины структурные и физические характеристики слоя изменяются не монотонно, строение и структура граничных слоев являются определяющими в межфазном взаимодействии и соответственно влияют на адгезию полимеров к твердым субстратам.

Адсорбционная (молекулярная) теория объясняет адгезионное взаимодействие за счет действия молекулярных сил. Молекулярное взаимодействие, согласно этой теории, наиболее полно проявляется в случае полярных пленкообразователей и полярных субстратов: чем выше полярность адгезива, тем больше адгезионная прочность:

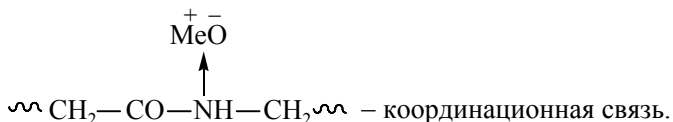
$$A = f(\mu^2 / \varepsilon), \quad (5.19)$$

где μ – дипольный момент молекул адгезива; ε – диэлектрическая проницаемость адгезива.

Увеличение адгезионной прочности достигается изменением химической природы полимера (накоплением полярных групп, уменьшением молекулярной массы, повышением подвижности цепей) и увеличением полярности подложки путем окисления, гидрофилизации и т. д. Физическая адсорбция на поверхности металлов характерна для многих пленкообразователей, имеющих полярные группы, например для карбоксилсодержащих полимеров и олигомеров:



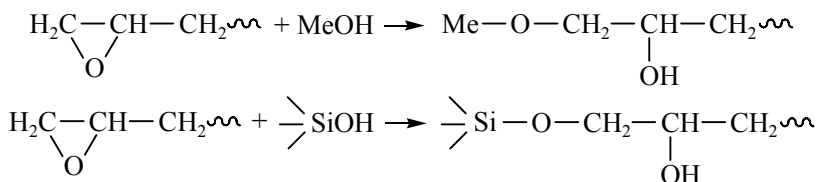
Пленкообразователи, содержащие амидные и аминные группы (полиамиды, казеин и др.):



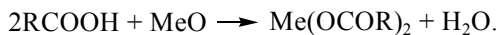
Хемосорбционное взаимодействие. Такое взаимодействие возможно с использованием пленкообразователей, содержащих активные функциональные группы (изоцианатные, карбоксильные, эпоксидные), в определенных условиях формирования покрытия. Например, компоненты полиуретановых композиций взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металлов при нормальной температуре по реакции



Эпоксидные пленкообразователи реагируют с поверхностью металлов и стекла выше 170°C:



Карбоксилсодержащие полимеры и олигомеры взаимодействуют с металлами обычно при нагревании, но и при нормальной температуре при длительной эксплуатации может образоваться солевая связь:



При высоких температурах возможно химическое взаимодействие с металлической подложкой феноло- и мочевиноформальдегидных, кремнийорганических, масляных, алкидных, полиимидных и других пленкообразователей. Введение катализаторов, активация поверхности подложки может ускорять подобные взаимодействия при снижении температуры. Часто при высоких температурах взаимодействие полимеров с металлической поверхностью сопровождается переносом металла в полимер. Так, расплавы поливинилбутираля и полипропилена подрастворяют поверхность свинца, а расплавы пентапласта – поверхность цинка, растворы полиамидокислот при последующем превращении их в полиимиды на металлических подложках (Cu, Al, Fe) взаимодействуют с металлами, переводя их в солевую, а затем оксидные формы, содержащиеся в полимере. Полиэтилен выше 200°C восстанавливает оксиды железа до металла. Аналогичные явления наблюдаются и при формировании покрытий из полиакрилонитрильных дисперсий.

Перенос металлов связан с наличием карбоксильных групп в полимерах, например, возникающих в результате термоокислительной деструкции. При высокой температуре карбоксильные группы взаимодействуют с оксидами и гидроксидами металла. В результате реакции образуются межфазные металл-полимерные слои с отличающейся от полимера структурой и свойствами. Так, установлено, что в полиэтиленовых покрытиях карбоксилаты железа обнаруживаются на расстоянии до 40 мкм от поверхности подложки.

Молекулярное взаимодействие может иметь место с участием полифункциональных модифицирующих компонентов, вводимых в композиции, – ПАВ, кислот и других, а также продуктов деструкции полимеров. Например, для улучшения адгезии эпоксидных покрытий в состав композиций вводят адсорбционно-активные компоненты – хинолин, оксазолон и другие соединения, содержащие полярные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CNS}$, $-\text{S}$, а также используют отвердители кетиминного и аminosиланового типа.

Электростатическое взаимодействие. Причинами образования двойного электрического слоя, который обнаруживается при

разделении контактирующих поверхностей (при отслаивании пленки от подложки), являются:

1) образование донорно-акцепторной связи на границе адгезив – субстрат;

2) термоэлектронная эмиссия, т. е. переток электронов от субстрата (металла) в адгезив (диэлектрик); миграция электронов возможна в случае понижения электрического барьера на поверхности металла, особенно это проявляется у полимеров, содержащих полярные группы ($-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) при высокой степени контакта с подложкой;

3) адсорбция и ориентация полярных групп адгезива на поверхности субстрата, причем в первую очередь происходит ориентация поверхностных диполей, вследствие чего поверхность приобретает заряд определенной величины и знака.

Следует отметить, что заряды возникают только при контакте разнородных поверхностей, а знак заряда зависит от природы контактирующих поверхностей. В качестве примера далее приводится электростатический ряд, любое вещество из которого при контакте с другим веществом, стоящим ниже, заряжается положительно, а с веществом, расположенным выше, – отрицательно:

Этилцеллюлоза
Казеин
Полиметилметакрилат
Ацетилцеллюлоза
Стекло
Металлы (все)
Полистирол
Полиэтилен
Политетрафторэтилен
Нитрат целлюлозы

Направление перехода электронов определяется соотношением между потенциалами Ферми контактирующих тел. Значения потенциалов Ферми характеризуют работу выхода электронов, которые перемещаются до тех пор, пока потенциалы Ферми в граничной зоне обоих тел не сравняются. В результате этого различные пленки, нанесенные на одну и ту же подложку, например на металл, могут иметь разные как по величине, так и по знаку заряды. Образование двойного электрического слоя в контакте адгезив – субстрат лежит

в основе электрической теории адгезива. Согласно этой теории, работа разрушения адгезионной связи (преодоление электрических сил) равна

$$W_a = 2\pi\nu^2 h / \varepsilon, \quad (5.20)$$

где ν – поверхностная плотность электрических зарядов; h – разрядный промежуток (зазор между поверхностями); ε – диэлектрическая проницаемость среды.

О возможности возникновения электрических явлений при расслаивании адгезионных соединений свидетельствует:

- электризация образующихся поверхностей;
- появление в ряде случаев лавинного электрического разряда, сопровождающегося свечением, треском, излучением радиоволн.

Доказательством же существования электрических сил является наличие эмиссии (стекания) электронов при нарушении адгезионной связи. Интенсивность эмиссии электронов I хорошо коррелирует со значениями работы адгезии. Например, при возрастании скорости отслаивания нитратцеллюлозных пленок от стекла на 2 порядка (с 10^{-4} до 10^{-2} м/с) I увеличивается с $8 \cdot 10^2$ до 10^4 импульс/с, а W_a – с 23 до 71 Дж/м².

Электростатическое взаимодействие особенно существенно в покрытиях, формируемых на основе полярных полимеров (поливинилхлорида, полиамидокислот ароматического строения, эфиров целлюлозы), проявляясь наиболее заметно с увеличением скорости отслаивания.

Диффузионное взаимодействие. Сцепление между отдельными слоями многослойных полимерных покрытий может осуществляться за счет односторонней диффузии или взаимодиффузии макромолекул и их сегментов во времени.

Согласно уравнению Эйнштейна, среднеквадратичное перемещение частицы

$$\bar{\Delta} = (2D\tau)^{1/2}, \quad (5.21)$$

где D – коэффициент диффузии; τ – время.

Коэффициент диффузии для полимеров в высокоэластическом состоянии равен 10^{-10} – 10^{-16} см²/с. С возрастанием молекулярной массы полимера на один порядок D снижается примерно на два порядка. В этой связи взаимопроникновение полимеров происходит на небольшую глубину (переходная зона не более 10^{-8} м). Температура,

время адгезионного контакта, давление благоприятствуют адгезии согласно диффузионной теории. Облегчению диффузионного обмена в контактном слое и, таким образом, улучшению адгезии способствует введение пластификаторов в полимеры, а также наличие общего растворителя.

5.1.2.2. Факторы, влияющие на адгезионную прочность покрытий. Адгезионная прочность зависит от природы полимера и подложки, условий формирования покрытия. Установлено, что наиболее высока адгезионная прочность у покрытий, формируемых из мономерных и олигомерных пленкообразователей, которые превращаются в полимерное (трехмерное) состояние непосредственно на подложках.

Адгезионная прочность возрастает с увеличением в пленкообразователе количества полярных функциональных групп, таких как $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONH$, $-OCONH$ (их энергия когезии составляет 25–65 кДж/моль). Она зависит также от фазового и физического состояния материала пленки. На основе аморфных пленкообразователей получают покрытия с лучшей адгезией по сравнению с кристаллическими.

Наиболее низкую адгезионную прочность проявляют покрытия из фторопластов, полиимидов, пентапласта, полиэтилена, поливинилхлорида, сополимеров винилхлорида. Для повышения адгезионной прочности вышеуказанных полимеров проводят их модификацию: смешивают с адгезионно-активными олигомерами и мономерами (эпоксидными, эпоксидно-новолачными, эпоксидно-фурановыми, алкидными, диаллилфталатом, полиамидокислотами и др.), прививают мономеры, окисляют разными способами: химическим, тепловым или радиационным воздействием.

По-разному влияют на адгезионную прочность пластификаторы, пигменты и наполнители. Как правило, зависимость адгезионной прочности от концентрации этих ингредиентов имеет максимум. Увеличение адгезионной прочности, вероятно, обусловлено адсорбцией пластификатора, пигмента или наполнителя на активных центрах твердой поверхности, изменения в ряде случаев ее природы, а также за счет снижения внутренних напряжений в самом покрытии.

Более высокую адгезионную прочность наполненных покрытий по сравнению с ненаполненными объясняют также усилением полимеров в адгезионном слое, каталитическим влиянием на процессы

структурирования и окисления, уменьшением термических напряжений, направленным изменением структуры пленки.

Однако следует отметить, что в ряде случаев наполнитель, увеличивая адгезионную прочность одного пленкообразователя, может влиять или даже ухудшать адгезионную прочность другого; часто в избирательности действия наполнителей существенную роль может играть природа подложки. Не менее важна роль подложки в формировании адгезионного взаимодействия ее с адгезионным покрытием. Достаточно сложно получать покрытия с хорошей адгезией к гладким непористым подложкам (металлы, ситаллы, стекло и др.), а также на материалах с низкой поверхностной энергией (некоторые полимеры).

Адгезионная прочность уменьшается в ряду

медь > углеродистая сталь > легированная сталь > алюминий >
> цинк > олово > свинец

С целью улучшения смачиваемости подложек лакокрасочными материалами их поверхность модифицируют, что зачастую обеспечивает увеличение адгезионной прочности покрытий.

В связи с тем что для образования прочной адгезионной связи большое значение имеют процессы микрореологического затекания жидкого адгезива в микропоры и трещины подложки, важным фактором является шероховатость поверхности. Механическое зацепление резко усиливается, если поверхность металла подвергнуть абразивной обработке, фосфатированию, оксидированию и т. д., а лакокрасочный материал использовать с пониженной вязкостью.

Адгезия зависит и от технологических условий формирования покрытий. Повышение температуры и продолжительности нагревания до определенного предела благоприятствует адгезии. Но в случае протекания деструктивных процессов в материале пленки адгезионная прочность снижается. Поэтому для каждого покрытия существуют определенные оптимальные температурные режимы его формирования (рис. 5.7).

Обычно на воздухе формируются покрытия с большей адгезионной прочностью, чем в инертной среде, но превышение оптимального значения степени окисления пленкообразователя в покрытии снижает адгезионную прочность.

Адгезионная прочность зависит также и от режима охлаждения покрытий, особенно, если их формируют из расплавов кристаллических полимеров.

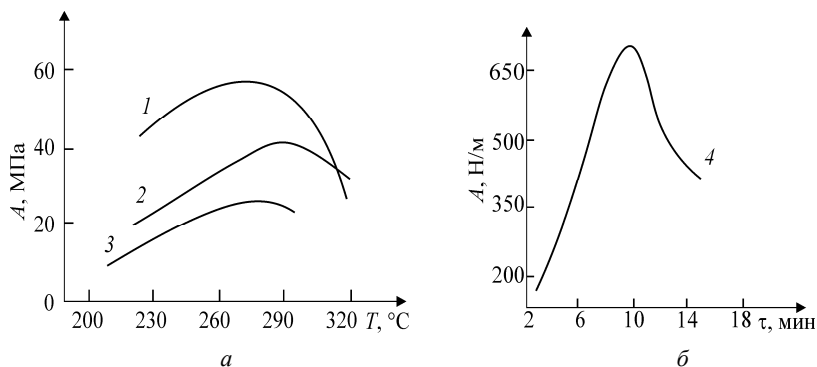


Рис. 5.7. Зависимость адгезионной прочности полимерных покрытий от температуры (а) и продолжительности формирования при 220°С (б) на стальной поверхности: 1 – поливинилбутираль; 2 – поликапроамид; 3 – пентапласт; 4 – сэвилен

Влияние скорости охлаждения на адгезионную прочность показано ниже, на примере формирования полиэтиленовых покрытий на алюминии. С увеличением скорости охлаждения уменьшается степень кристалличности пленок и возрастает адгезионная прочность (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Зависимость адгезионной прочности пленок от скорости охлаждения

Скорость охлаждения, °С/мин	1,5	8	16	40	500
Адгезионная прочность, Н/м	160	220	274	527	1300

Возможные приемы увеличения адгезионной прочности: радиационное воздействие, применение магнитного и ультразвукового полей как на исходные композиции лакокрасочных материалов перед их нанесением на поверхность, так и на покрытия в процессе их формирования на субстрате.

5.1.2.3. Длительная адгезионная прочность. В процессе эксплуатации адгезионная прочность лакокрасочных покрытий может изменяться. Вначале она может быть стабильной или даже возрастать, но со временем обычно уменьшается. Увеличение адгезионной прочности возможно в тех случаях, когда при эксплуатации материал пленки, сохраняя эластичность, накапливает дополнительные функциональные группы, реагирующие с подложкой химическим

или физическим путем. Примером могут быть покрытия из масляных или алкидных пленкообразователей естественной сушки.

Уменьшение адгезионной прочности обусловлено:

- 1) протеканием химических (деструкционных) или физических (в первую очередь кристаллизационных) процессов в пленке;
- 2) образованием новой фазы на границе раздела пленка – подложка в результате гидратации или окисления поверхности;
- 3) проявлением внутренних (касательных) напряжений.

Отслоение пленки возможно по двум механизмам: адгезионному или когезионному. Когезионное отслоение характерно для покрытий, пленкообразователь которых находится в высокоэластичном состоянии, когда когезионная прочность относительно невысока.

Согласно теории слабых граничных слоев адгезионная прочность определяется когезией адгезива или субстрата в адгезионном слое. Многими методами (масс-спектроскопии, отражательной спектроскопии, по краевому углу смачивания поверхности, даже визуально) обнаруживается, что после отслоения ряда покрытий на поверхности подложки остается слой (20–80 нм) полимерного материала. Усиление пленкообразователя в адгезионном слое путем применения активных наполнителей, сшивания цепей макромолекул, направленного регулирования структуры, снижения газонаполнения и других позволяет повысить адгезионную прочность.

Теория слабых граничных слоев не универсальна: она применима только для случая, когда адгезия материала превышает его когезию. Например, при эксплуатации покрытий в жидких средах более типичен адгезионный характер отслаивания (хотя возможен и когезионный).

На рис. 5.8 показаны характерные случаи поведения покрытий на полярных подложках (металлы, стекло, бетон) при эксплуатации в воде и в атмосфере высокой влажности. Случай, когда адгезионная прочность длительно сохраняется, достаточно редкий (кривая 1), хотя и желательный. Чаще распространены варианты снижения адгезионной прочности или полного отслаивания покрытия (кривая 2).

Причина этого разрушения адгезионного соединения частично кроется в специфическом адсорбционном взаимодействии среды с адгезивом или субстратом на границе раздела: происходит адсорбционное замещение связей адгезив – субстрат на связи среда – субстрат. Причем проникновение воды в адгезионный слой возможно:

- 1) по поверхности раздела пленка – подложка;
- 2) путем диффузии через массу пленки.

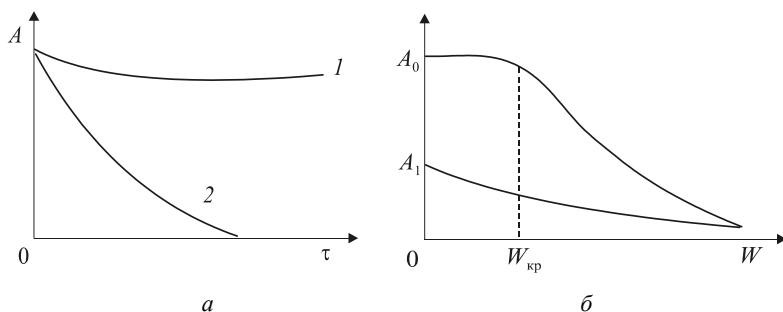


Рис. 5.8. Зависимость адгезионной прочности покрытий от времени пребывания в воде (а) и влажности окружающего воздуха (б)

Адсорбция воды из воздуха на поверхности подложки происходит при влажности более 40–60% ($W_{кр}$ – критическая влажность). Ниже $W_{кр}$ роль воды в дестабилизации адгезии незначительна. Но выше $W_{кр}$ вода отрицательно влияет на адгезию, причем чем выше влажность, тем больше скорость отслаивания и, соответственно, меньше время разрушения адгезионных связей. Высушивание выдержанных во влажной атмосфере или в воде покрытий приводит к частичному восстановлению адгезионной прочности (рис. 5.8, б): $A_0 - A_1 = f(E)$.

Пленки с меньшими значениями модуля упругости E в большей степени проявляют вторичное адгезионное взаимодействие. Это свидетельствует о том, что адгезия полимеров при $T > T_c$ определяется динамическим равновесием между адсорбцией и десорбцией макромолекул.

Для получения покрытий с длительной адгезионной прочностью в воде и водных средах приемлемы способы:

- 1) снижения межфазного натяжения на границе с подложкой путем применения лакокрасочных материалов, обладающих свойством водовытеснения;
- 2) направленного изменения природы поверхности подложки (гидрофобизация, применение конверсионных покрытий и грунтов);
- 3) удалением физисорбированной воды с поверхности подложки нагреванием или связыванием;
- 4) применением пленкообразователей, образующих с поверхностью (подложкой) гидролитически устойчивые химические связи.

Таким образом, получены полиуретановые, эпоксидные, фторопластовые, полиэтиленовые покрытия, а также покрытия на основе водорастворимых олигомеров и других пленкообразователей,

стабильно сохраняющие адгезионную прочность при длительной выдержке в воде при различных температурах.

Ослабление адгезии может являться результатом действия механических нагрузок. Время для разрушения адгезионного соединения τ можно определить по формуле

$$\tau = A_0 e^{-k\sigma}, \quad (5.22)$$

где A_0 – первоначальная адгезия; k – постоянная.

Адгезионная прочность зависит также и от температуры, при которой происходит отслаивание покрытия.

Следует отметить, что процесс разрушения адгезионных связей независимо от условий эксплуатации подчиняется общим закономерностям разрушения полимерных материалов.

5.1.2.4. Взаимодействие покрытий с гидрофильными веществами. Прилипание пыли и загрязнение ухудшают внешний вид покрытий, ускоряют старение, усиливают коррозию металлических подложек. Налипание увлажненного песка, грунта, удобрений, намерзание льда, примерзание пищевых и других продуктов осложняют работу наземных и водных транспортных средств, увеличивают энергозатраты, приводят к снижению производительности труда. Эти недостатки в некоторой степени можно устранить, используя покрытия с пониженной адгезией – *противоадгезионные*.

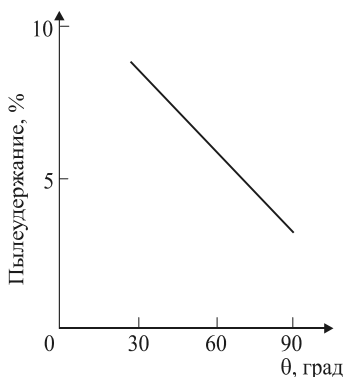


Рис. 5.9. Зависимость пылеудержания от краевого угла смачивания покрытий водой

Пылеудержанию способствует шероховатость, низкая твердость и липкость пленок, их гидрофильность, склонность к электризации. Сила притяжения частиц пыли возрастает с уменьшением их диаметра. Например, частицы диаметром 80 мкм притягиваются с силой, примерно равной их весу, а для отрыва частицы диаметром 1 мкм необходимо усилие в тысячу раз больше ее веса. Особенно быстро загрязняются покрытия, полученные с применением гидрофильных пленкообразователей: чем меньше краевой угол смачивания покрытия водой, тем больше пылеудержание (рис. 5.9).

Покрытия на основе водно-дисперсионных красок из-за матовости поверхности и присутствия гидрофильных компонентов (эмульгаторы, стабилизаторы) загрязняются значительно быстрее покрытий на основе тех же полимеров, изготовленных из растворов или расплавов. Загрязняемость масляных покрытий много меньше, чем водно-дисперсионных, но она зависит от твердости пленок и глубины отверждения пленкообразователя. Пластифицированные покрытия более склонны к пылеудержанию, чем непластифицированные. Запыляемость возрастает при старении покрытий; меление и образование сетки трещин способствует механическому удержанию пыли.

Наиболее эффективные пути уменьшения запыляемости и загрязняемости покрытий – их гидрофобизация и снижение электризуемости. Снижение электризуемости возможно обработкой поверхности покрытий катионоактивными веществами, использованием токопроводящих пигментов и наполнителей. Гидрофобные свойства обеспечиваются применением неполярных пленкообразователей (фторопластов, полиэтилена, кремнийорганических олигомеров), введением гидрофобизирующих добавок (кремнийорганических и перфторированных жидкостей, восков, парафина) или обработкой ими поверхностей покрытий, введением в краски некоторых минеральных и полимерных наполнителей и пигментов: слюды, технического углерода (сажи), фторопластов, полиэтилена и др.

Гидрофобные покрытия имеет смысл применять в тех случаях, когда есть контакт с водными средами и гидрофильными веществами. Ими хорошо защищать фасады зданий, детали сельскохозяйственных машин, кузова самосвалов, ковши экскаваторов, гусеницы тракторов, морозильное оборудование.

Если покрывать металлические формы для выпечки хлеба и хозяйственную посуду (сковороды) фторопластовыми и кремнийорганическими лаками, то не нужна смазка; адгезия пищевых продуктов к поверхности фторопластов мала. Прилипание веществ к покрытиям можно уменьшить, снижая их шероховатость (увеличивая глянец). В этой связи часто для снижения прилипания веществ поверх пигментированных покрытий наносят 1–2 слоя лака.

5.1.3. Внутренние напряжения

При любых сочленениях двух твердых разнородных материалов обычно возникают напряжения, обусловленные различием их физических свойств и наличием адгезионного контакта. Лакокрасочные покрытия в этом отношении не представляют исключения. Возникающие

в них напряжения могут быть вызваны как внешними воздействиями (нагрузением, деформацией подложки), так и внутренними факторами (испарением растворителей, охлаждением и кристаллизацией, протеканием химических реакций и т. д.). Последний вид напряжений носит название внутренних или остаточных.

По происхождению внутренние напряжения бывают двух видов:

1) усадочные, возникающие вследствие усадки материала пленки при формировании или эксплуатации покрытия;

2) термические, появляющиеся при изменении температуры в результате несоответствия в значениях термических коэффициентов линейного расширения подложки и покрытия.

В покрытиях, сформированных при повышенных температурах, внутренние напряжения $\sigma_{\text{вн}}$ нередко являются суммой усадочных $\sigma_{\text{у}}$ и термических $\sigma_{\text{т}}$ напряжений:

$$\sigma_{\text{вн}} = \sigma_{\text{у}} + \sigma_{\text{т}}. \quad (5.23)$$

Внутренние напряжения в покрытиях – преимущественно напряжения растяжения. Они опасны тем, что снижают когезионную и адгезионную прочность, а следовательно, и долговечность покрытий. Нередко внутренние напряжения достигают настолько больших значений, что происходит самопроизвольное растрескивание или отслаивание покрытий уже в процессе их формирования. Уменьшение и исключение внутренних напряжений представляет важную задачу в технологии покрытий.

5.1.3.1. Возникновение и релаксация внутренних напряжений.

Если на твердую поверхность, например на стекло, нанести слой жидкого полимерного лака, то при пленкообразовании по мере испарения растворителя твердость пленки будет возрастать. При определенном содержании растворителя C пленка начинает приобретать упругие свойства; это проявляется в возникновении внутренних напряжений как результата плоскостной усадки образца (рис. 5.10, а).

Появление внутренних напряжений соответствует точке перехода материала пленки из высокоэластического состояния в стеклообразное. Если подвергнуть пленку дальнейшему высушиванию в течение времени Δt , то содержание в ней растворителя уменьшится на ΔC , а линейная усадка $\Delta \varepsilon$ возрастет на

$$\Delta \varepsilon = K \Delta C, \quad (5.24)$$

где K – коэффициент линейной усадки.

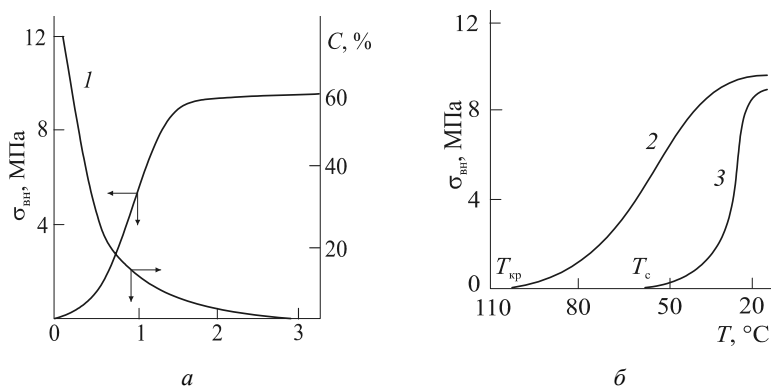


Рис. 5.10. Временная (а) и температурная (б) зависимости внутренних напряжений и содержания растворителей в нитратцеллюлозных (1), полиэтиленовых (2) и поливинилбутиральных (3) покрытиях

Приращение усадки вызовет соответствующий рост внутренних напряжений $\Delta\sigma_{вн}$:

$$\Delta\sigma_{вн} = \Delta\varepsilon E_1 / (1 - \mu), \quad (5.25)$$

где E_1 – мгновенный модуль упругости материала пленки; μ – коэффициент Пуассона.

Это соотношение справедливо, если приращение усадки носит упругий характер. В действительности же в пленке кроме упругой могут иметь место эластическая и пластическая деформации. Они не вызывают роста напряжений, поэтому фактические внутренние напряжения будут определяться вкладом ε_v , т.е. коэффициентом $K = \varepsilon_v / \varepsilon_{об}$, который, как правило, не достигает единицы. Соотношение $\varepsilon_{вз} + \varepsilon_{п} / \varepsilon_v$ определяет степень релаксации напряжений, возникающих в покрытии. Это соотношение, большое в начальный момент пленкообразования, резко падает на заключительной стадии освобождения пленки от растворителя; уже незначительный прирост усадки вызывает скачкообразный рост внутренних напряжений, что и отмечается на рис. 5.10, а. Напряжения стабилизируются после прекращения испарения растворителя и, соответственно, усадки пленки.

При пленкообразовании из расплавов, а также при охлаждении покрытий, сформированных при повышенных температурах, возникают термические внутренние напряжения. Начало их роста соответствует T_c для аморфных и $T_{кр}$ для кристаллических полимеров, когда

равновесный модуль упругости E_∞ становится больше нуля, т. е. в пленке при усадке появляются упругие деформации (рис. 5.10, б).

Термические внутренние напряжения, возникающие при быстром нагревании или охлаждении покрытий, в пределах температур ΔT определяются по уравнению

$$\sigma_T = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T E_1 / (1 - \mu), \quad (5.26)$$

где α_1, α_2 – термические коэффициенты линейного расширения материала пленки и подложки соответственно.

Если обозначить конечную (эксплуатационную) температуру через T_3 , то для покрытий из аморфных полимеров $\Delta T = T_c - T_3$, из кристаллических $\Delta T = T_{кр} - T_3$.

В уравнении (5.26) выражение $(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T = \varepsilon_n$ характеризует деформацию пленки, вызывающую напряжение. Она может быть определена экспериментально по значению линейного сокращения пленки. Так, если напряженную пленку снять с подложки, то она постепенно начинает сокращаться. Скорость сокращения как результат проявления релаксации напряжений возрастает с повышением температуры, полная релаксация быстро достигается при $T \geq T_c$ или $T_{пл}$ полимеров.

На практике ε_n обычно не превышает 2% (при $\sigma_{вн} = 5-8$ МПа). Фактически получаемые значения $\sigma_{вн}$ и ε_n оказываются в несколько раз меньше расчетных. Это свидетельствует о существенном влиянии релаксационных процессов на формирование напряжений.

Релаксация напряжений обуславливается проявлением пластической и высокоэластической деформации и ориентационными эффектами в момент формирования покрытий, которые особенно значительны у кристаллических полимеров. Не исключается релаксация и за счет перестройки (перемещения, деформации) надмолекулярных структур, а также микрорастрескивания и отслаивания покрытий.

Внутренние напряжения неодинаково распределены по толщине покрытия: они максимальны в адгезионном слое и убывают по мере удаления от него к поверхности (рис. 5.11).

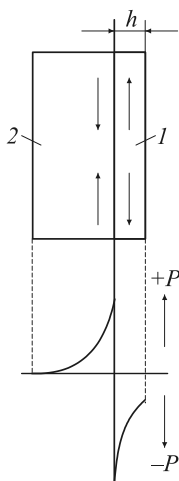


Рис. 5.11. Распределение напряжений по сечению пленки (1) и подложки (2)

Аналогично распределяются напряжения в подложке. Так, если на пленку действует растягивающая сила P , то на подложку – равная ей сила сжатия. Создается градиент напряжений $\Delta P / \Delta h$, направленный на разрушение покрытия. Эмпирически было показано, что если возникающие нормальные напряжения больше прочности пленок на растяжение, т. е. $\sigma_{\text{вн}} > \sigma_{\text{р}}$, то покрытие растрескивается, если касательные напряжения $\tau_{\text{вн}}$ окажутся больше адгезионной прочности на сдвиг, т. е. $\tau_{\text{вн}} > \tau_{\text{а}}$, происходит его отделение от подложки. Так, покрытия, полученные из расплавов полистирола, самопроизвольно растрескиваются при охлаждении уже при 30°C , а из сополимеров стирола с метилметакрилатом – отслаиваются от стеклянной подложки, вырывая кусочки стекла.

5.1.3.2. Факторы, влияющие на внутренние напряжения.

Внутренние напряжения зависят от многих факторов: состава и структуры материала пленок, их строения, условий формирования и эксплуатации. Наибольшие внутренние напряжения возникают в покрытиях из высокомолекулярных полимеров с большими значениями $T_{\text{с}}$ – это эфиры целлюлозы, виниловые и акриловые полимеры, ацетали поливинилового спирта, желатина и др. Они нередко достигают 25% прочности при растяжении. Напротив, низкомолекулярные полимеры – каучуки, $T_{\text{с}}$ которых ниже комнатной, формируют ненапряженные покрытия.

Напряжения отсутствуют также у свежизготовленных масляных, алкидных, некоторых полиуретановых и битумных покрытий, покрытий из водно-дисперсионных красок. Значения напряжений в покрытиях, получаемых из эпоксидных, полиэфирных, мочевиноформальдегидных и других олигомеров, зависят от условий их формирования: как правило, покрытия, отвержденные при нагревании, являются более напряженными, чем полученные в естественных условиях. Кристаллические полимеры образуют покрытия с высокими внутренними напряжениями, которые тем больше, чем выше модуль упругости, $T_{\text{кр}}$ и степень кристалличности. В ряду полиолефинов установлена следующая зависимость внутренних напряжений $\sigma_{\text{вн}}$ от степени кристалличности α :

$$\sigma_{\text{вн}} = Ae^{K\alpha}, \quad (5.27)$$

где $A = 5,9$; $K = 0,075$.

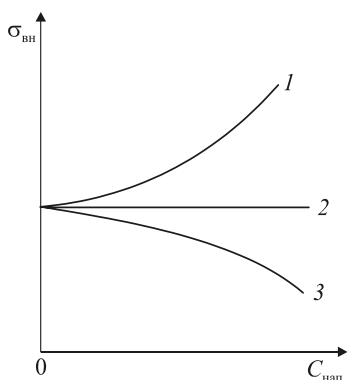


Рис. 5.12. Типовая зависимость термических внутренних напряжений в покрытиях от содержания наполнителей

Введением пластификаторов в полимеры, особенно аморфного строения, можно снизить, а при определенных концентрациях и полностью устранить возникающие напряжения. При этом $\sigma_{вн}$ снижаются одинаково с модулем упругости материала пленки.

Зависимость внутренних напряжений от содержания пигментов и наполнителей носит более сложный характер. Усадочные напряжения в покрытиях при наполнении, как правило, возрастают, что связано с ростом модуля упругости материала пленки, термические же напряжения могут увеличиваться, оставаться постоянными или уменьшаться (рис. 5.12).

Вариант 1 реализуется в том случае, когда рост модуля упругости E при наполнении превалирует над уменьшением коэффициента термического расширения α . Примером могут служить эпоксидные покрытия, наполненные диоксидом титана. Вариант 2 имеет место при симбатном изменении E и α . Если α уменьшается более интенсивно, чем нарастает E , то термические напряжения снижаются (вариант 3). Последний вариант встречается при использовании наполнителей с низкими значениями α (кварц, ситаллы), а также порошков с неизометрической формой частиц (слюда, рубленое стекловолокно и др.). Варьирование количества и природы наполнителей — один из путей снижения напряжений и улучшения стойкости к растрескиванию покрытий, в первую очередь применяемых для защиты электро-, радио- и электронной аппаратуры.

На внутренние напряжения влияют реологические характеристики исходных лакокрасочных материалов. Показано, что при использовании лаков и красок, представляющих собой сильно структурированные системы (с высокой степенью тиксотропии), формируются покрытия со значительно меньшими внутренними напряжениями, чем из аналогичных неструктурированных или слабоструктурированных составов (с малой степенью тиксотропии). Так, введение в хлоркаучуковый лак 1% тиксотрола (гидрогенизированного касторового масла) вызывает резкое повышение его структурной

вязкости (после восстановления разрушенной структуры вязкость возрастает на порядок); внутренние напряжения в покрытиях, сформированных из такого лака, в 2–3 раза ниже, чем в покрытиях из лака без тиксотропирующей добавки. Снижение напряжений посредством усиления тиксотропной структуры жидких материалов объясняют более упорядоченной структурой пленок, получаемых из тиксотропных лакокрасочных материалов, вследствие фиксированного положения в них структурных элементов – заготовок будущего покрытия.

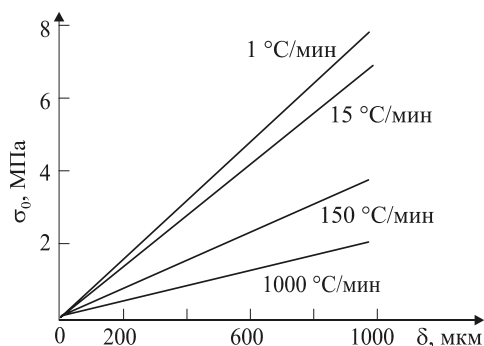


Рис. 5.13. Зависимость внутренних (оптических) напряжений от толщины полипропиленовых покрытий при различной скорости охлаждения

Внутренние напряжения зависят и от условий получения покрытий. Покрытия, сформированные из расплавов, всегда имеют большие напряжения, чем полученные из растворов тех же пленкообразователей. Применение более летучих растворителей усугубляет рост внутренних напряжений.

Закономерным является увеличение напряжений с ростом скорости охлаждения покрытий из аморфных полимеров и уменьшение их в случае покрытий из кристаллических полимеров (рис. 5.13).

Последнее находит объяснение в конкурирующих процессах релаксации и кристаллизации: малое время релаксации способствует увеличению напряжений, тогда как уменьшение степени кристалличности при закалке – их снижению. Охлаждение в пластифицирующих средах (например, поливинилбутиральных и ацетобутиратцеллюлозных покрытий – в воде, полиэтиленовых – в уайт-спирите) приводит к уменьшению напряжений и предотвращает образование микротрещин.

Влияние внешних факторов – температуры и влажности окружающей среды – иллюстрируется рис. 5.14.

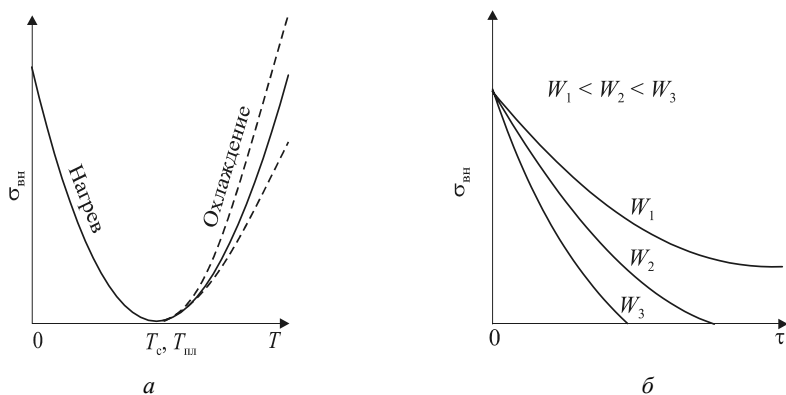


Рис. 5.14. Типовая зависимость внутренних напряжений от температуры (а) и продолжительности экспозиции покрытий при разной влажности окружающего воздуха (б)

Независимо от вида покрытия нагревание приводит к постепенному спаду внутренних напряжений (рис. 5.14, а), что объясняется снижением модуля упругости и ростом скорости релаксационных процессов. Напряжения становятся равными нулю при температурах стеклования (у аморфных полимеров) или плавления (у кристаллических). При последующем охлаждении покрытий напряжения снова восстанавливаются, при этом восходящая ветвь может дублировать нисходящую или иметь иное расположение в зависимости от того, из какого полимера изготовлено покрытие и какой был выбран режим охлаждения. При этом безразлично, от какой температуры охлаждается покрытие: ниже или выше $T_{\text{с}}$, $T_{\text{пл}}$. В случае кристаллических полимеров старый порядок и структура полностью разрушаются лишь при нагревании выше $T_{\text{пл}}$.

Напряжения снижаются при выдержке покрытий в атмосфере влажного воздуха (рис. 5.14, б). Например, при 100%-й влажности они становятся равными нулю у поливинилбутиральных покрытий, нанесенных на стекло, через 4–5 ч, эпоксидных – через 5–6 ч, перхлорвиниловых – через 6–9 ч. С понижением влажности воздуха это время возрастает. Характерно, что уменьшение напряжений у большинства покрытий не коррелирует со снижением адгезии (обычно

опережает его). Это позволяет сделать вывод, что релаксация напряжений при увлажнении обусловлена комплексным влиянием воды на механические и адгезионные свойства покрытий. Действительно, при высушивании увлажненных образцов напряжения частично или полностью восстанавливаются.

Внутренние напряжения практически не зависят от толщины покрытий (рис. 5.15), однако с ее увеличением наблюдается линейный рост упругой силы P , обуславливающей увеличение напряжений в подложке, которые при оптическом методе условно рассматривают как напряжения в покрытии σ_0 . С учетом толщины могут быть вычислены фактические напряжения в покрытии $\sigma_{\text{вн}}$:

$$\sigma_{\text{вн}} = \sigma_0 n / \delta, \quad (5.28)$$

где n – постоянная прisms; δ – толщина покрытия.

Материал подложки не влияет на формирование усадочных напряжений, однако сильно воздействует на термические напряжения. При этом определяющим является термический коэффициент линейного расширения, который у металлов, например, в 5–20 раз, а у стекла – в 10–50 раз меньше, чем у полимеров. Следовательно, в последнем случае и напряжения выше. В покрытиях, нанесенных на подложки из анизотропных материалов (древесина), напряжения распределяются неравномерно в разных направлениях: они выше вдоль волокон, так как термическое расширение древесины в этом направлении на порядок меньше, чем поперек волокон.

Эффективный путь снижения внутренних напряжений – усиление релаксационных процессов на границе пленка – подложка. Это достигается, в частности, применением под покрытия из жесткоцепных полимеров (как аморфных, так и кристаллических) специального подслоя (грунта) из эластомеров, например каучуков. Релаксирующий эффект возрастает с увеличением толщины и пластичности материала грунта (рис. 5.16), зависит также от степени химического сродства полимеров грунтового и верхнего слоев.

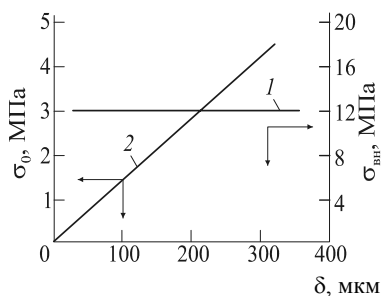


Рис. 5.15. Зависимость внутренних напряжений в нитратцеллюлозных покрытиях (1) и в стеклянной подложке (2) от толщины покрытий

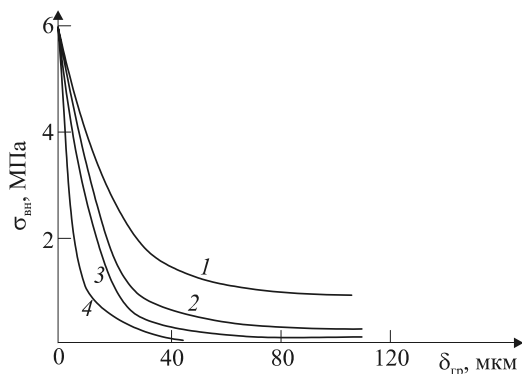


Рис. 5.16. Зависимость внутренних напряжений в поливинилбутиральных покрытиях (толщина 400 мкм) от толщины слоя грунта:
 1 – полибутадиеновый каучук; 2 – бутадиенстирольный каучук;
 3 – нитрильный каучук; 4 – полиизобутилен

Для каждого покрытия существует предельное значение толщины грунтового слоя, при котором внутренние напряжения полностью релаксируют. В случае применения каучуков независимо от типа верхнего покрытия эта толщина находится в пределах 20–50 мкм.

Применение эластичных грунтов оправдало себя при получении покрытий из высокомодульных полимеров (полиэтилена, пентапласта, поливинилхлорида и др.) как эффективный способ снижения внутренних напряжений и повышения их долговечности. Термические напряжения растяжения могут быть устранены (компенсированы) чисто технологическим путем, например, растяжением подложки в момент формирования покрытия. Этот способ позволил, в частности, при окрашивании рулонного металла получать более адгезионнопрочные покрытия с повышенным сроком службы.

5.1.4. Методы определения механических свойств пленок

При определении механических свойств покрытий (применяют как свободные, так и адгезированные к подложке пленки) должно соблюдаться важное требование – стандартность. Это значит, покрытия должны быть равнотолщинными, получены в одинаковых условиях, не иметь дефектов (газовых включений, пор, рисок).

Свободные пленки можно получать, используя особые подложки: фторопластовый лист, амальгамированную жель, алюминиевую фольгу или специально приготовленное стекло.

Большую часть испытаний свободных пленок проводят в условиях воздействия растягивающей нагрузки в статическом режиме. Образцы используют в виде лопаток стандартных размеров; одноосное растяжение осуществляют при скоростях 0,01–150 мм/мин.

Измерение адгезионной прочности. Адгезионная прочность определяется прямыми и косвенными методами: усилием, под действием которого в адгезионном слое возникают нормальные или касательные напряжения, приводящие к разрушению соединения (прямой метод), или по косвенным характеристикам (скорости и интенсивности эмиссии электронов, величине разрядного потенциала, характеру и активности поверхности, образующейся при расслоении адгезива и субстрата и др.).

Если отрыв пленки от подложки осуществляют под действием статической или динамической нагрузки, то в зависимости от способа нарушения адгезионных связей различают неравномерный, равномерный отрыв и сдвиг. Сопротивление, преодолеваемое при равномерном отрыве или сдвиге (усилие распределяется равномерно по всей поверхности образца) выражается в паскалях. При неравномерном отрыве, когда нагрузка прилагается только к части образца, распространяясь последовательно по его поверхности, единицей адгезионной прочности служит ньютон на метр или килоньютон на метр.

Практическое применение получили следующие методы.

Метод постепенного отслаивания. Он основан на оценке усилия отслаивания (расслаивания) адгезионно связанных поверхностей. Отслаивают или пленку от подложки (если она достаточно гибкая), или подложку от пленки. В последнем случае применяют гибкие подложки: мягкую алюминиевую, отоженную стальную, мерную фольгу или фольгу других металлов; толщина фольги 20–50 мкм.

Отслаивание можно проводить под разными углами. Наиболее часто угол отслаивания равен 180°С. Если отслаиваемая пленка недостаточно прочна, ее армируют полосками марли или стеклоткани.

Адгезионная прочность зависит от толщины покрытий (если отслаивают пленку), модуля упругости материала фольги (если отслаивают подложку), скорости и угла отслаивания α .

При всех вариантах метода усилие отслаивания является суммой затрат усилий на преодоление адгезионной связи и деформацию (изгиб) отслаиваемого материала (пленки или подложки). При изменении α работа отслаивания W_α изменяется:

$$W_\alpha = W_{90^\circ} \operatorname{tg}(\alpha / 2). \quad (5.29)$$

Скорость отслаивания часто принимают равной 6,5–7,0 мм/мин, при ее увеличении усилие отслаивания возрастает.

Метод одновременного отрыва. Применяют нормальный отрыв при растяжении или сдвиге (грибковый метод, метод штифтов), отрыв центробежной силой (метод ультрацентрифуги), вибрацией (ультразвуковой метод), за счет инерции движущегося образца (метод пневматического ружья). Общим является то, что сила отрыва действует сосредоточенно и распределяется равномерно по площади адгезионного контакта. Результаты выражают отношением усилия отрыва к площади адгезированной пленки.

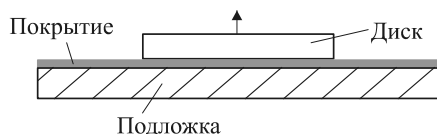


Рис. 5.17. Определение адгезионной прочности методом отрыва

Адгезионная прочность может быть также определена методом отрыва с использованием диска, связанного с поверхностью, и разрывной машины (ИСО 4624 (рис. 5.17)). Адгезия оценивается на основании результата измерения минимального напряжения, необходимого для отслаивания или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном подложке. Получившееся значение показывает величину минимального растягивающего усилия, пошедшего на разрушение слабейшего места сопряжения с подложкой (адгезионная прочность) или межслойный разрыв (когезионная прочность) испытуемого образца. Также может возникать смешанный адгезионно-когезионный разрыв.

Оптический метод. Этим методом адгезионную прочность оценивают по значению критических внутренних напряжений, вызывающих самоотталкивание покрытия. Недостаток метода в том, что адгезионную прочность можно измерять только на поверхности полированного оптического стекла – призмы.

Согласно ГОСТ 15140, адгезионную прочность покрытий определяют методом отслаивания, методом решетчатых надрезов (ИСО 2409), методом решетчатых надрезов с обратным ударом и параллельных надрезов.

Суть метода решетчатых надрезов заключается в следующем: на поверхности покрытия режущим инструментом делают надрезы

в виде решетки или параллельных линий на расстоянии 1, 2 или 3 мм в зависимости от толщины пленки (рис. 5.18). Об адгезионной прочности судят по степени отслаивания или удержания образующихся элементов, которую выражают в баллах.

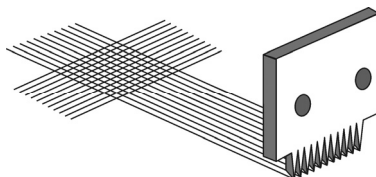


Рис. 5.18. Определение адгезионной прочности методом решетчатых надрезов

Определение эластичности покрытий. Исследование эластичности покрытий при изгибе осуществляется по ГОСТ 6806, ИСО 1519 для определения деформируемости или гибкости. Испытываемые полоски сгибаются вокруг стержней различных диаметров. Чем меньше диаметр, тем более легко образуются трещины и происходит потеря адгезии покрытия. Стержень для изгибания может быть также коническим (ИСО 6860).

Существуют испытания на медленную деформацию, такие как испытание на вдавливание методом Эриксона (ИСО 1520). Индентор с закругленным концом (рис. 5.19) вдавливается в пластину, обычно с обратной стороны, чтобы выявить не только деформируемость, но и потерю адгезии при данном виде деформации. Как только появляются первые трещины на поверхности покрытия, вдавливание прекращается и замеряется глубина выемки. Так как на результаты этого испытания влияет состав лакокрасочного материала и любые «слабые места» подложки и покрытия, используемые пластины должны всегда быть сравнимы с теми, что применяются на практике.

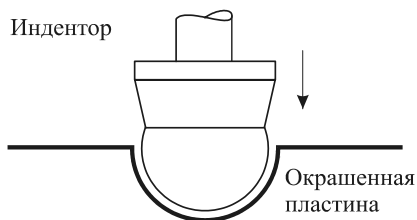


Рис. 5.19. Тест Эриксона

При динамических (ударных) испытаниях возникает быстрая деформация. Металлический лист, покрытый с одной стороны, деформируют падающим грузом – полусферическим индентором. Деформация происходит прямо или косвенно, т. е. подвергается воздействию падающего предмета, в результате чего деформируется покрытие или обратная сторона образца (ИСО 6272). Ударную прочность покрытий определяют на приборах У-1, У-2, У-2М по ГОСТ 4765.

Измерение твердости. Известно множество методов определения твердости лакокрасочных покрытий.

Испытание с помощью маятника. Для таких испытаний используется маятник типа Кенига или Персоза (ГОСТ 5233, ИСО 1522). Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием. Число колебаний на стекле принимают за единицу.

Стойкость к царапанию. В методе, описанном в ИСО 1518, используют царапающую иглу с закаленным стальным полукруглым наконечником диаметром 1 мм. Игла движется вдоль поверхности покрытия со специальным грузом либо вручную, либо при помощи устройства, снабженного двигателем.

В методе определения *твердости по карандашу* (ИСО 15184) по исследуемому образцу проводят карандашами с разной твердостью при постоянном нажиме и определенном угле от 30 до 45° в порядке увеличения твердости карандашей. При появлении видимой отметки, оставляемой одним из карандашей, значение твердости выражается в твердости карандаша. Шкала твердости карандашей увеличивается в следующей последовательности: 6В–В, НВ, F, H, 2H–9H.

Определение прочности на истирание. Прочность на истирание (износ) покрытий – это основной фактор их долговечности, которая определяется по взаимодействию абразивной среды и покрытия. Для тестирования используются многообразные типы абразивных сред и методы обработки, например быстрое и медленное движение, маленькая или большая нагрузка, высокая или низкая температура, постоянный или прерывистый контакт. Обычно используют метод падающего песка (абразива), метод обработки пескоструйным аппаратом, метод вращающегося диска, метод вращающегося колеса (стойкость к абразивному износу, ИСО 7784).

5.2. Декоративные (оптические) свойства покрытий

5.2.1. Общие сведения и понятия

В большинстве случаев к внешнему виду декоративных полимерных покрытий предъявляются довольно высокие требования.

К оптическим характеристикам покрытий относятся цвет, прозрачность, укрывистость, блеск. Эти свойства определяются составом и качеством приготовления лакокрасочного материала, природой и качеством подготовки поверхности, соблюдением технологического процесса формирования покрытия. При оценке внешнего вида покрытий необходимо учитывать их функциональное назначение, физиологическое и психологическое воздействие на человека.

Цвет покрытия зависит от состава лакокрасочного материала, в первую очередь цвета пигментов, наполнителей и пленкообразующих веществ, а также от степени дисперсности материала и режима отверждения покрытия (температуры сушки).

Блеск – органолептическое восприятие состояния поверхности, свидетельствующее о качестве обработки и состоянии полимерного покрытия. Изменение блеска является показателем начальной стадии разрушения поверхности полимерного покрытия.

Оптические свойства, как и другие показатели покрытий, ухудшаются в процессе эксплуатации: изменяется цвет, теряется блеск, наблюдаются меление, бронзировка и белесоватость; кроме того, покрытие приобретает способность удерживать на своей поверхности пыль и грязь, поэтому необходимое требование к покрытиям – их длительная стабильность.

Меление – поверхностное разрушение пигментированных покрытий, происходящее в результате структурных превращений под действием фотохимических процессов, протекающих в пленке, и приводящее к образованию свободных частиц пигмента, легко удаляющихся с покрытия.

Бронзировка – миграция пигмента из пленки, выражающаяся в появлении на покрытии цветов побежалости.

Белесоватость – появление на поверхности покрытия налета, образовавшегося в результате физико-химических процессов, протекающих в пленке под действием влаги.

Грязеудержание – способность полимерного покрытия удерживать на своей поверхности несмываемые водой механические загрязнения, такие как пыль, грязь.

5.2.2. Пропускание, поглощение и отражение света покрытиями

Оптическую область спектра электромагнитных колебаний, чаще всего воздействующих на лакокрасочные покрытия, составляют видимые лучи ($\lambda = 7,2 \cdot 10^2 - 3,8 \cdot 10^2$ нм), инфракрасное ($\lambda = 4 \cdot 10^5 - 7,2 \cdot 10^2$ нм) и ультрафиолетовое ($\lambda = 3,8 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10$ нм) излучение. Закономерности преломления, поглощения и отражения этих лучей при прохождении через систему внешняя среда – пленка – подложка одинаковы; результаты различаются только в количественном отношении.

Оптические свойства лакокрасочных покрытий характеризуются коэффициентами отражения ρ , пропускания τ и поглощения α :

$$\rho = \Phi_{\rho} / \Phi_0; \tau = \Phi_{\tau} / \Phi_0; \alpha = \Phi_{\alpha} / \Phi_0, \quad (5.30)$$

где Φ_{ρ} , Φ_{τ} , Φ_{α} , Φ_0 – отраженный, пропущенный, поглощенный и падающий потоки излучения соответственно.

При характеристике терморегулирующих свойств и укрывистости покрытий важны также коэффициенты излучения ϵ и преломления n (отношение скоростей света в вакууме и среде).

Лакокрасочные покрытия являются оптически неоднородными средами. Это обусловлено особенностями их структуры, наличием пигментов и наполнителей, несовместимых компонентов и примесей, что предопределяет для таких покрытий объемное светорассеяние. Изменение светового потока (отражение, поглощение, рассеяние), особенно заметное при толщине покрытий до 20 мкм, вызывает подложка.

Одним из важных факторов, искажающим оптические свойства, является рельеф поверхности покрытий. В зависимости от свойств поверхностей покрытия и подложки будет преобладать диффузионное или зеркальное отражение.

В совокупности влияния различных факторов в реальных условиях оптическое поведение покрытий весьма сложно (рис. 5.20).

Блеск покрытий определяется их отражательной способностью. На практике наибольший интерес представляют покрытия с предельными значениями отражательной способности: высокоглянцевых (максимальный глянец) и глубокоматовых (минимальный глянец). Блеск пигментированных и непигментированных покрытий в большей степени зависит от шероховатости их поверхностей (рис. 5.21).

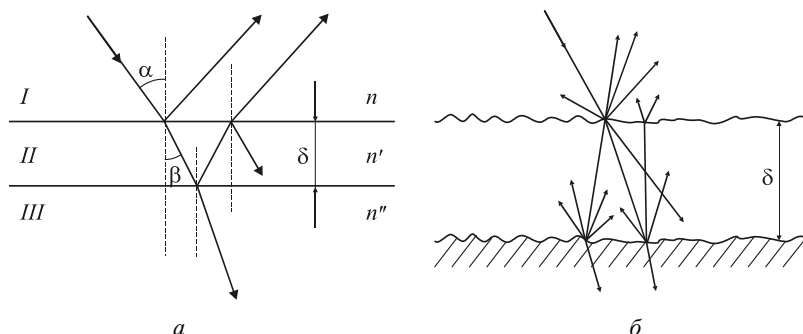


Рис. 5.20. Схема преломления, отражения и рассеяния света лакокрасочным покрытием в идеальном (а) и реальном (б) случаях: I – воздух; II – пленка; III – подложка

Один из приемов получения высокоглянцевых покрытий – облагораживание поверхности (шлифование и полирование). При этом с уменьшением высоты неровностей поверхности наступает момент, когда рассеяние практически исчезает и наблюдается почти зеркальная составляющая отраженного света. Это условие выполняется в том случае, когда высота неровностей h будет значительно меньше длины падающего света λ : $h \ll \lambda$ или

$$h(1 + \cos(\varphi + \vartheta) / \cos \varphi) \ll 1, \quad (5.31)$$

где φ и ϑ – углы падения света и наблюдения соответственно.

Блеск зависит от природы лакокрасочного материала. Наибольшим блеском характеризуются покрытия, сформированные из растворов и расплавов пленкообразователей. Флокуляция пигментов в момент пленкообразования, приводящая к отслаиванию лака в поверхностном слое, увеличивает блеск покрытий.

Применение же дисперсных материалов, красок с повышенной тиксотропией, большим содержанием пигментов и специальных матирующих добавок (аэросила, восков, стеаратов металлов и др.) приводит

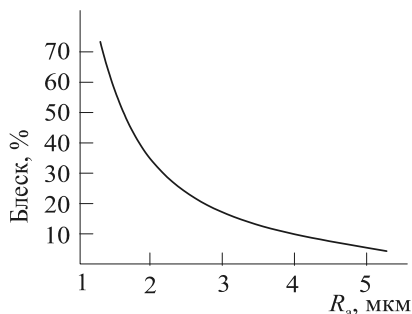


Рис. 5.21. Зависимость блеска покрытий от шероховатости их поверхности

к образованию полуматовых, матовых или глубокоматовых покрытий. Непигментированные матовые покрытия получают при использовании специальных лаков, а также чисто технологических приемов: нанесения лаков и красок пневмораспылением при повышенном давлении, обработки покрытий мягкими абразивами и др.

В соответствии с ГОСТ 9032 покрытия по внешнему виду (блеску в процентах) делятся:

- на высокоглянцевые ≥ 60
- глянцевые 50–59
- полуглянцевые 37–49
- полуматовые 20–36
- матовые 4–19
- глубокоматовые ≤ 3

Покрытия с высоким блеском используются для отделки мебели, бытовой техники, музыкальных инструментов, автомобилей и т. д. Матовые покрытия применяются в приборостроении, строительстве и других областях.

Лакокрасочная промышленность выпускает широкий ассортимент матовых и полуматовых эмалей на основе мочевиноформальдегидных, алкидных, эпоксидных, виниловых, полиакрилатных олигомеров.

Прозрачность покрытий. В видимой области спектра прозрачны только непигментированные покрытия, но за ее пределами прозрачность возможна и в пигментированных.

Факторы прозрачности в видимой области – чистота лицевой и оборотной поверхностей пленки (или подложки) и степень ее однородности. Содержание в пленкообразователе несовместимых с ним веществ (воздуха, выпавшего сиккатива и других примесей, кристаллических дискретных образований) с показателем преломления, отличным от показателя преломления пленкообразователя, снижает светопропускание покрытий, делает их опалесцирующими или недостаточно прозрачными.

Свойства пленкообразователей для прозрачных покрытий – чистота, однородность состава, бесцветность – должны длительно сохраняться при эксплуатации покрытий. Этими свойствами в полной мере обладают полиакрилатные, полиарилатные, полистирольные, полиэфирные, поливинилацетатные, этилцеллюлозные, мочевино- и циклогексанонформальдегидные пленкообразователи. Лаки на их основе надежно зарекомендовали себя при отделке полиграфической продукции, изделий из древесины, картин, при защите оптики.

В ИК-области наиболее прозрачны полимеры без структурных связей, способные к проявлению больших колебаний: полимеры и сополимеры фторолефинов, полиолефины, поливинилхлорид. В ближней ИК-области хорошо пропускают лучи и многие другие пленкообразователи, причем их спектральные характеристики мало зависят от присутствия пластификаторов и остаточного растворителя, но пигменты и наполнители снижают прозрачность.

Пропускание света пленками в УФ-области спектра подчиняется другим закономерностям (рис. 5.22, кривые 1–3). Степень поглощения лучистой энергии пленкообразователем резко увеличивается в коротковолновой области спектра при $\lambda \leq 340$ нм, исключая полифторолефины ($\lambda \approx 250$ нм). Пигменты и специальные вещества обеспечивают варьирование спектральных характеристик покрытий. Например, цинковые белила, сульфат бария, сульфид цинка, диоксид титана поглощают основную массу УФ-излучения. Технический углерод однако более прозрачен в УФ-области спектра, чем в видимой и инфракрасной. Поэтому белое покрытие с оксидом цинка в УФ-свете кажется черным, а черное с техническим углеродом, наоборот, белым.

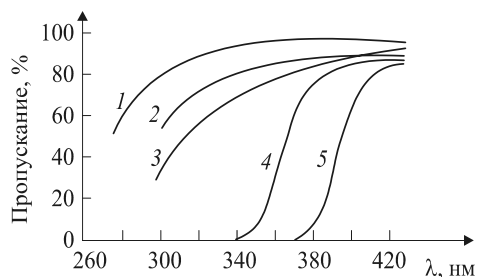


Рис. 5.22. Кривые светопропускания в УФ-области спектра пленками, полученными из лаков:

- 1 – полиакрилатного; 2 – ацетилцеллюлозного; 3 – меламиноалкидного;
- 4 – ацетилцеллюлозного с 0,3% 2-гидрокси-4-метоксибензофенона;
- 5 – ацетилцеллюлозного с 0,55% 2,2'-дигидрокси-4-метоксибензофенона

Наряду с пигментами интенсивно увеличивают светопоглощение в УФ-области (между 300 и 400 нм) производные гидроксibenзофенона, ферроцена, бензотриазолы, арилсалицилаты, бензидин, фенолят меди и др.

Покрытия, содержащие подобные соединения, используют в качестве светофильтров. Так, стекла, покрытые лаками с УФ-адсорбентами, защищают от проникновения УФ-лучей витрины магазинов и другие объекты.

Изучение спектрального поведения материалов в широком диапазоне длин волн важно для создания маскирующих покрытий.

Цвет и видимость покрытий. Цветовые характеристики покрытий (кроме битумных) создаются в основном за счет пигментов или газонаполнения. При этом кроющая способность определяется разностью показателей преломления пигмента (или газа) n_1 и пленкообразователя n_2 . По Френкелю, доля монохроматического светового потока R , прошедшего через границу раздела, равна $R = 1 - (n_1 - n_2)^2 / (n_1 + n_2)^2$, а цвет покрытий – степенью избирательного (селективного) поглощения и отражения падающего на них света.

Показатель преломления большинства непигментированных пленок на границе с воздухом находится в пределах 1,48–1,60, для белых пигментов и наполнителей – 1,6–2,7.

Кроющая и отражательная способность (при постоянстве состава пигментной части) выше у тех покрытий, которые изготовлены на основе пленкообразователей с более низкими показателями преломления. Это определяет видимость покрытий.

5.2.3. Методы определения оптических свойств покрытий

Для определения оптических свойств покрытий применяют нефотометрический, колориметрический и визуальный способы.

Спектрофотометрический метод основан на определении спектрального состава излучения, спектральных коэффициентов пропускания и отражения, яркости образцов, отражающих свет.

Измерение колориметрическим методом основано на принципе смешения окрашенных световых потоков с известными параметрами (или смешения цветов), при котором достигается идентификация определяемого цвета. Для этого применяют спектрофотометры, работающие в различных областях.

Для определения цвета лакокрасочных покрытий применяют визуальный (ИСО 3668) и инструментальные методы (ИСО 7724). Первый метод заключается в визуальном сравнении цвета лакокрасочных пленок с эталоном при стандартных условиях. Инструментальный контроль цвета более объективный и заключается в измерении спектрального отражения лакокрасочной пленки при помощи

спектрофотометра с последующим расчетом величин координат цвета.

Блеск покрытий определяют с помощью фотоэлектрических блескомеров ФБ-2 и ФБ-5 (ГОСТ 896). Определение основано на измерении фототока, возникающего под действием пучка света, падающего на поверхность покрытия под углом 45° и отраженного от нее.

Международный стандарт ИСО 2813 распространяется на пигментированные лакокрасочные материалы и устанавливает метод определения блеска покрытий (кроме покрытий с металлическим эффектом) при трех углах измерения: 20 – для высокоглянцевых, 60 – среднеглянцевых, 85 – матовых поверхностей.

5.3. Защитные свойства покрытий

Одним из основных свойств лакокрасочных покрытий (особенно для наружных работ) является защита окрашиваемой поверхности различной природы от воздействия атмосферных факторов. Например, в результате воздействия влаги на деревянные изделия изменяются их размеры, наблюдаются растрескивание, рост плесени и гниение; под воздействием солнечных лучей (в основном ультрафиолетовых) происходит деполимеризация лигнина, из-за чего на дереве образуются трещины. Железные и стальные изделия в присутствии кислорода и воды покрываются оксидной пленкой, т. е. ржавеют.

Поэтому лакокрасочные покрытия должны препятствовать проникновению жидкостей, паров и газов к поверхности подложки из окружающей среды, обеспечивая защиту окрашиваемых изделий и сооружений.

Защитные свойства покрытий зависят от пористости пленок и характеризуются такими показателями как проницаемость, влагопоглощение, водостойкость.

Пористость – свойство покрытий, обусловленное их структурой и выражающееся в наличии пустых промежутков (пор) между макромолекулами или между элементами структуры.

Пористость не является свойством, присущим данному лакокрасочному материалу, она формируется при получении полимерных покрытий. Различают микропористость и макропористость, или сплошность покрытия. *Микропористость* является структурным параметром. *Макропористость* (или *сплошность*) пленки – это наличие

в ней пор (размером до 0,5 мкм), достигающих подложки (металла). Наличие такого типа пор характеризует не структурный параметр полимерной пленки, а ее дефектность, обусловленную способом нанесения и сушки покрытия.

Поскольку сплошность пленки влияет на защитное действие покрытия, то определение показателя сплошности полимерных покрытий является обязательным.

Проницаемость. При характеристике защитных свойств полимерных покрытий большую роль играет процесс переноса массы газов или паров через полимерные пленки. Это явление называется *массопроницаемостью* или *проницаемостью*.

Паропроницаемость – количество водяных паров, прошедшее за время τ через 1 см^2 поверхности свободной пленки заданной толщины при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Паропроницаемость пленки определяется по коэффициенту диффузионной проницаемости. *Коэффициент диффузии*, или *коэффициент проницаемости*, численно равен количеству вещества (пара, воды), продиффундировавшего через единицу площади поперечного сечения за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

Влагопоглощение – количество воды, сорбированное пленкой при заданной температуре. Влагопоглощение выражается массой сорбированной воды, отнесенной к единице массы пленки.

Водостойкость – стойкость покрытия к действию воды при различных температурах.

Влагостойкость – стойкость покрытия в условиях повышенной влажности воздуха (95–100%) при различных температурах (и перепадае температур до 40°C).

Мерой защитного действия полимерных покрытий является срок их службы. *Срок службы покрытий* – это время до момента потери покрытием защитных свойств.

5.3.1. Проницаемость покрытий

На практике чаще всего приходится сталкиваться с проницаемостью водяных паров, воды, водных растворов электролитов, газов, чаще всего воздуха. По водопроницаемости полимерные пленки занимают промежуточное положение между неорганическими солями и жидкостями. Коэффициенты водо- и газопроницаемости составляют соответственно 10^{-15} – $10^{-11} \text{ м}^2/\text{ч}\cdot\text{Па}$ и 10^{-16} – $10^{-12} \text{ м}^2/\text{ч}\cdot\text{Па}$.

5.3.1.1. Перенос жидкостей и газов через пленки. Жидкости и газы проникают через лакокрасочные покрытия к подложке в результате:

- 1) капиллярного течения;
- 2) диффузии.

Для покрытий с механической пористостью, т. е. имеющих капилляры, поры, микротрещины и т. д., характерно капиллярное течение. Степень капиллярной пористости зависит от метода нанесения лакокрасочного материала, его способности смачивать поверхность, характера подложки (ее рельефа). На ровной поверхности стекла получить беспористое (сплошное) покрытие значительно легче, чем на поверхности древесины. При нанесении красок электроосаждением обычно получают более сплошные покрытия, чем при пневмораспылении.

Пористость покрытий может быть явной, связанной с наличием открытых пор, легко обнаруживаемых обычными методами оценки сплошности, и скрытой (или неявной), обусловленной замкнутыми порами, быстро проявляющимися при эксплуатации покрытия (слабые дефектные места).

Механическая пористость любых покрытий уменьшается с увеличением их толщины и ростом наносимых слоев (рис. 5.23).

В зависимости от материала, типа подложки, способа нанесения и других факторов существует минимальная толщина беспористых покрытий $\delta_{\text{мин}}$. Она минимальна (соответствует доле или единице микрометра) при формировании покрытий из газовой фазы и гораздо больше (десятки и сотни микрометров) при их получении из жидких сред. В соответствии с пористостью изменяется и проницаемость покрытий.

На практике используют разные приемы получения беспористых покрытий при минимальной толщине. Чаще получают многослойные покрытия: каждый последующий слой более чем на 50%

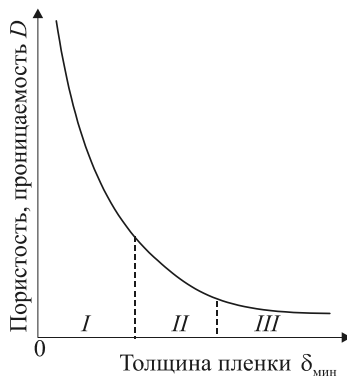


Рис. 5.23. Типовая зависимость пористости и проницаемости покрытий от толщины:
 I – покрытия с явной пористостью; II – покрытия со скрытой пористостью;
 III – беспористые покрытия

перекрывает дефекты предыдущего. Например, число наносимых слоев в зависимости от условий эксплуатации в случае перхлорвиниловых покрытий составляет от 3 до 12.

Если механическая пористость отсутствует, то степень изоляции покрытий определяют их молекулярной или структурной проницаемостью. Механизм проникновения вещества через пленку (газов, паров и низкомолекулярных жидкостей) состоит:

- 1) из сорбции;
- 2) диффузии;
- 3) десорбции с другой стороны пленки.

Сорбционное равновесие (при отсутствии сильного взаимодействия между сорбентом и сорбатом) устанавливается быстро, скорость суммарного процесса в основном определяется скоростью диффузии и описывается уравнением Фика:

$$Q = -DdC / dxS\tau, \quad (5.32)$$

где Q – количество диффундирующего вещества; D – коэффициент диффузии; dC / dx – градиент концентрации; S – площадь; τ – время.

Коэффициент проницаемости P определяют по формуле

$$P = D\sigma, \quad (5.33)$$

где σ – коэффициент сорбции.

В неполярных и слабополярных полимерах растворимость полярных жидкостей (вода, электролиты) и газов мала, их сорбция подчиняется закону Генри:

$$-dC / dx = \sigma dP / dx, \quad (5.34)$$

где dP / dx – перепад давления.

И коэффициент проницаемости может быть вычислен по уравнению

$$P = Q / (S\tau dP / dx). \quad (5.35)$$

В случае контакта полярных полимеров с полярными веществами процессы сорбции усложняются: концентрация сорбированного вещества растет не пропорционально давлению, как это вытекает из закона Генри. В результате взаимодействия полярных групп поглощение может достигать больших значений, а соответственно растет диффузия и проницаемость покрытий.

Как видно из приведенных ниже данных, по равновесной сорбции $G_{\text{равн}}$ (при $W = 100\%$), диффузии D и проницаемости P воды не пигментированными пленками при 20°C (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Свойства не пигментированных пленок

Пленка	$G_{\text{равн}}$, кг/м ³	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$P \cdot 10^{14}$, м ² /ч·Па
Поливинилацетатная	100	25	10,0
Полиамидная	85	3,5	4,7
Масляная (из олифы)	250	3,1	3,6
Алкидная	23	0,95	1,3
Полиуретановая	43	1,34	0,9
Эпоксидная	16	0,84	0,5
Хлоркаучуковая	1	0,5	0,2
Полиэтиленовая	0,1	0,1	0,06

Наибольшей проницаемостью обладают поливинилацетатные пленки. Водопоглощение же покрытий на основе неполярного полиэтилена минимально.

Водопоглощение покрытий с полярными группами существенно возрастает с повышением влажности окружающего воздуха, не изменяясь у покрытий на основе неполярных полимеров и олигомеров (рис. 5.24).

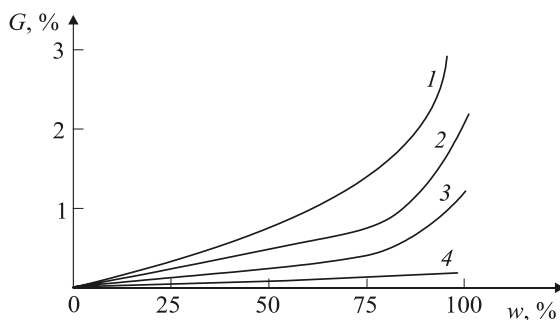
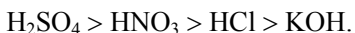


Рис. 5.24. Зависимость сорбции воды покрытиями от влажности окружающего воздуха при 20°C :

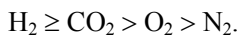
1 – масляное; 2 – алкидное; 3 – хлоркаучуковое;
4 – битумное

Характер диффузионного процесса изменяет присутствие электролитов в воде, в зависимости от природы пленкообразователя диффузия и проницаемость могут увеличиваться или уменьшаться. Диффузия электролитов в эпоксидные пленки уменьшается в следующей последовательности:



Причем скорость диффузии щелочей почти на порядок меньше, чем кислот.

Проницаемость полимерных покрытий по отношению к инертным газам мала и для многих пленок падает в ряду



Низкомолекулярные вещества могут проникать в пленки как с одной, так и с двух сторон в зависимости от материала подложки. Если подложка твердая и неактивная в сорбционном отношении, то доступ жидкостей и газов к ней открыт только с одной стороны, в случае пористых подложек (древесина, бумага, штукатурка) сорбция пленкой вещества происходит как снаружи, так и от подложки, т. е. покрытие не выполняет функцию диффузионного барьера, если не предусмотрена полная изоляция изделия.

5.3.1.2. Факторы, влияющие на проницаемость. Перенос вещества p и его сорбционная способность σ в определяющей степени зависят от природы полимера f , природы сорбата g и степени их химического сродства h :

$$(P, \sigma) = f(F, G, H). \quad (5.36)$$

Наиболее низкими значениями коэффициентов диффузии и проницаемости обладают покрытия, находящиеся в застеклованном или кристаллическом состоянии. Покрытия, полученные из эластомеров, имеют более высокие значения D и P . Покрытия, полученные из пленкообразователей трехмерного строения, обладают лучшими изолирующими свойствами, чем – из линейного.

Большое влияние на проницаемость покрытий оказывают природа, объемное содержание, размер и форма частиц, степень взаимодействия с пленкообразователем пигментов и наполнителей. Отношение проницаемости наполненной P_n и ненаполненной $P_{\text{п}}$ полимерных пленок находится в следующей зависимости от объемного содержания в них наполнителя Φ и полимера $V_{\text{п}}$:

$$P_n / P_n = V_n(1 + K\Phi), \quad (5.37)$$

где K – коэффициент, учитывающий форму частиц.

Например, коэффициент диффузии воды у масляных покрытий при 30%-м наполнении TiO_2 снижается почти вдвое, эпоксидных – примерно на 5%. Эффект торможения переноса веществ через пленки при пигментировании, по-видимому, связан с повышением жесткости молекулярных цепей и уменьшением скорости релаксационных процессов.

Проницаемость покрытий увеличивается с повышением температуры и концентрации диффундирующих веществ:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}, \quad (5.38)$$

$$D = D_0 e^{\nu C}, \quad (5.39)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при начальной температуре или при концентрации $C \rightarrow 0$; E_D – кажущаяся энергия активации диффузионного процесса; ν – постоянная.

Вода относительно быстро проникает через тонкие покрытия, причем проницаемость свободных пленок значительно выше, чем адгезированных, что объясняется структурной упорядоченностью молекул граничного слоя в результате их ориентации под влиянием силового поля твердой поверхности.

Многими исследователями показано, что для получения покрытий с низкой проницаемостью к воде, газам, электролитам, следует применять кристаллические полимеры (полифторолефины, полиолефины, пентапласт, поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида и др.), олигомерные пленкообразователи, превращаемые в нерастворимое трехмерное состояние (эпоксидные, фурановые, фенолоформальдегидные, полиуретановые, полидивинилацетиленовые и др.). Хорошие результаты показало использование смесей полимеров с олигомерами (эпоксидно-фторопластовых, эпоксидно-новолачно-фторопластовых, эпоксидно-фурановых и др.).

Введение в состав лаков на основе химически стойких пленкообразователей инертных наполнителей (графита, технического углерода, оксида хрома, барита) должно уменьшить скорость проникновения агрессивных сред в покрытие на 10–30%. Особенно эффективно применение реакционно-способных наполнителей – веществ, активно взаимодействующих со средой. Например, для снижения

скорости проникновения кислот (HCl , HF , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) наилучшие результаты показало использование порошковых металлов (Mg , Zn , Ca), их оксидов, гидроксидов, солей слабых кислот при массовой доле в пленке 0,5–3,0%. Этот эффект диффузионного торможения связан с образованием внутри пленки новой фазы – нерастворимые продукты взаимодействия оксидов с кислотами – гидратные комплексы. Из-за их большего объема по сравнению с объемом исходных оксидов создается эффект «заклинивания» и уменьшается дефектность покрытий. Подобный эффект замедления диффузии воды наблюдается при введении в покрытия, например, полиэтиленовых добавок вяжущих (цемент, алебастр) и других веществ, легко реагирующих с водой или поглощающих ее.

Покрытия с низкой проницаемостью необходимы для защиты аппаратуры в химической промышленности, защиты электрооборудования и приборов. Для некоторых назначений (окрашивание штукатурки, кожи, древесины) от покрытий требуется высокая проницаемость для обеспечения влаго-, воздухообмена, создания благоприятных гигиенических условий в объеме, изолированном от внешней среды этими материалами (помещения, обувь, одежда).

Для получения таких покрытий:

- 1) увеличивают сродство материала пленки и диффундирующего агента;
- 2) повышают механическую пористость пленок путем перенаполнения, использования грубых пигментов и наполнителей, ориентированных в силовом поле перпендикулярно поверхности подложки и др.;
- 3) используют в рецептуре красок поверхностно-активные и другие гидрофильные вещества – соли, кислоты и т. д.

Применяя покрытия разной проницаемости можно решать различные технические задачи, например обеспечивать дозированную экстракцию веществ (токсинов, лекарственных препаратов и т. д.) из нижележащих слоев и подложки, регулировать индукционный период или скорость химических реакций в подложке, активируемых газами и жидкостями внешней среды и др.

5.3.2. Разрушение покрытий при эксплуатации

В процессе эксплуатации покрытий неизбежно происходит их разрушение (старение), которое связано с протеканием в пленках необратимых химических и физических процессов под влиянием внеш-

них и внутренних факторов. Внешние признаки разрушения покрытий – растрескивание, отслаивание, потеря глянца, меление, изменение цвета и т. д. При старении изменяются практически все свойства покрытий: механические, химические, электрические, оптические, противокоррозионные и др. На определенной стадии старения покрытие перестает выполнять свои защитные функции и требуется его замена. Поэтому проблема долговечности имеет не только научно-технический интерес, но и большое экономическое значение.

Наиболее типичные факторы разрушения покрытий – воздействие нагревания, света, ионизирующего излучения, бактериальной среды, кислорода воздуха, воды и других химических агентов. Нередко (например, в атмосферных условиях) имеет место комплексное воздействие многих факторов.

5.3.2.1. Разрушение покрытий при нагревании

Тепловое старение. Этот вид разрушения свойствен всем покрытиям, работающим при повышенных температурах. В первую очередь это относится к покрытиям для летательных аппаратов, космических кораблей, изделий электротехнической промышленности, радиоэлектроники, различных нагревательных элементов.

При термическом воздействии на полимерную пленку независимо от того, исходит это воздействие от подложки или с внешней стороны, возможно протекание обратимых и необратимых процессов. Первые связаны с ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимере и характеризуют термостойкость, вторые – с разрывом химических связей: они отражают термостойкость. Склонность полимеров к необратимым химическим изменениям связана с энергией их химических связей.

Наиболее высокие значения энергии диссоциации характерны для связей C–F 486 кДж/моль, В–О 475 кДж/моль, Si–O 446 кДж/моль (против 250–295 кДж/моль для связи C–C). Неслучайно фторопласты, бор-, кремний- и другие элементоорганические полимеры относятся к числу наиболее термостойких.

Важным фактором термостойкости является резонансная стабилизация циклических структур. Введение в цепь полимеров циклических (особенно ароматических) структур, а также малоподвижных фрагментов (лестничных, спиранных и других структур) существенно повышает термическую стойкость полимеров и получаемых из них покрытий. Термостойкость пленкообразователей возрастает

при их структурировании, закономерным является повышение термического сопротивления покрытий с увеличением плотности межцепных связей и уменьшением их длины.

Существенное влияние на тепловое старение оказывают компоненты лакокрасочного состава – пигменты, пластификаторы и другие добавки. Разрушение покрытий замедляется при наличии пигментов, обладающих отражательной способностью или выполняющих функции термостабилизаторов, напротив, оно ускоряется, когда пигменты служат катализаторами или инициаторами химических процессов.

Особенно благоприятно влияют на термостойкость самых разных покрытий пигменты с чешуйчатой формой частиц – алюминиевая пудра, бронзы, слюда, графит. Введение алюминиевой пудры в алкидные и масляно-битумные покрытия увеличивает их термостойкость более чем на 100°C. Белые, отражающие тепловые лучи покрытия также медленнее стареют при нагревании, чем аналогичные цветные покрытия. Присутствие пластификаторов и остаточных растворителей в пленке нередко может вызвать усиление деструкции. Замечено, что диалкилфталаты ускоряют разложение поливинилхлорида, поскольку легче него генерируют радикалы при нагревании. На термостойкость покрытий влияет природа субстрата, однако это влияние носит избирательный характер: в зависимости от материала покрытия разложение может ускоряться или замедляться либо сохраняется скорость разложения свободной пленки.

Внешними факторами термической деструкции являются температура, характер среды, продолжительность теплового воздействия. Температурная зависимость константы скорости процесса разложения k описывается уравнением

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (5.40)$$

где E – энергия активации процесса разложения.

Разрушение покрытий носит временной характер. Если принять за критерий оценки термостойкости индукционный период или температуру полураспада (температура, при которой за 40 мин масса материала уменьшается наполовину), то время и температура оказываются экспоненциально связанными между собой (рис. 5.25).

В реальных условиях тепловое старение покрытий происходит в атмосфере воздуха и поэтому сочетается с окислительной деструкцией, которая протекает при значительно более низких температурах.

Температура полураспада большинства полимеров на воздухе на 100–150°C ниже, чем в вакууме. Разрушение покрытий также ускоряется в присутствии содержащейся в воздухе воды и других химически активных веществ.

Большинство пленкообразователей разрушает по свободнорадикальному механизму с образованием низкомолекулярных продуктов. При этом наряду с деструкцией нередко происходит структурирование. Замедление процессов деструкции покрытий может быть достигнуто введением термостабилизаторов, которые выбирают с учетом природы полимера и условий получения и эксплуатации покрытия. Так, в случае меламиноалкидных покрытий эффективным оказался стабилизатор «Стабилин 9» (медный комплекс бензолтриизоиндолтетрамина) в количестве 0,1%, для виниловых – АС-8 (гликолевый эфир β-аминокротеновой кислоты) – 2%, а также эпоксидные олигомеры. Следует иметь в виду, что стабилизаторы, увеличивая индукционный период, не влияют существенно на дальнейший ход процесса разрушения покрытия.

Преобладающее число лакокрасочных покрытий характеризуются ограниченной термостойкостью. Наиболее термостойкими являются покрытия из кремнийорганических (КО-810, КО-811К, КО-813, КО-815 и др.), фторопластовых (ФП-561, ФП-566, ФП-5105), полиимидных (ПАК-1, ПАК-1/20), органосиликатных (ОС-82-05, ОС-82-900 и др.) материалов, а также полибутилтитанатов. Так, покрытия из эмали КО-810 (белая) способны выдерживать без изменения свойств нагревание при 350°C в течение 1000 ч, из эмали КО-813 (с алюминиевой пудрой) при 500°C – 3 ч, из полиимидного (ПАК-1) и фторопластового (ФП-561) лаков при 300°C – 6 ч. Полибутилтитанатные покрытия, пигментированные алюминиевой пудрой, устойчивы при длительном нагревании на воздухе при 450–500°C, а наполненные цинковой пылью – при 600–700°C. Применяют в основном жидкие лакокрасочные материалы, однако разработаны и порошковые составы для получения термостойких покрытий.

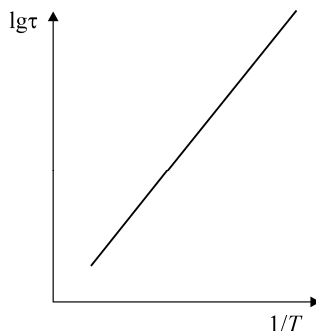


Рис. 5.25. Типовая температурно-временная зависимость процесса разрушения покрытий

Разрушение покрытий при горении. При воздействии открытого огня органические покрытия способны воспламениться и гореть. Горючесть связана с содержанием горючих компонентов в пленке. Особенно легко воспламеняются и горят непигментированные нитратцеллюлозные покрытия. При наполнении горючесть уменьшается, однако самозатухания, как правило, не происходит.

Горение и способность проводить огонь – недостаток большинства покрытий. Поэтому предпринимаются усилия для уменьшения горючести и создания покрытий, обладающих огнезащитными свойствами. Такие покрытия необходимы для предохранения от загорания неогнестойких материалов (древесины, картона, пластмассы и др.) и в целом для снижения пожароопасности любых помещений и объектов. Огнестойкие (негорючие) покрытия и покрытия с пониженной горючестью (не способные поддерживать горения) получают следующими путями:

- 1) применением красок, не содержащих органические компоненты (силикатные, известковые, цементные);
- 2) использованием галоген-, фосфор- и кремнийсодержащих пленкообразователей (полимеров и сополимеров винилхлорида, хлоркаучука, фтор- и фосфорсодержащих полимеров, полиэфиров на основе хлорэндикового, тетрахлор- и тетрабромфталевого ангидридов, органосиликатных материалов и др.);
- 3) введением в состав красок веществ, задерживающих горение, – антипириенов; в ряде случаев такие вещества могут выполнять функции пластификаторов, модификаторов, отвердителей.

Последний способ особенно широко применяется на практике. Наибольшее распространение в качестве антипириенов получили легко разлагающиеся при нагревании неорганические вещества (гидроксид алюминия, борат, сульфат и хлорид аммония, оксид и хлороксид сурьмы, хлороксид цинка, борат и фосфат цинка, основные карбонаты цинка и магния, карбонат кальция, полифосфат аммония), а также галоген- и фосфорсодержащие органические соединения (хлорпарафин, хлорированный дифенил, тетрабромксилол, фосфат гуанидина, димеры гексахлорциклопентадиена, изопронилфенилфосфат и др.). Например, чтобы обеспечить самозатухаемость полиэфирных покрытий, в их состав необходимо добавить в связанном состоянии либо 5–6% фосфора, либо 8–10% брома, либо 30% хлора.

Показателями *горючести* покрытий служат кислородный индекс воспламеняемости (содержание кислорода в процентах в смеси

с инертным газом, который способствует самозатуханию покрытия), стойкость к пламени, длина затухания пламени, показатель возгораемости, уменьшение массы при горении (метод «огневой трубы»). Покрытия, имеющие кислородный индекс более 21, считаются негорючими; они не загораются и не поддерживают горения. К ним относятся бакелитовые, перхлорвиниловые пластифицированные хлорпарафином или соволом, пентапластовые, фторопластовые и другие покрытия. В нашей стране освоен выпуск красок с пониженной горючестью: алкидной (ПФ-218), перхлорвиниловой (ХВ-5169), полиуретановой (УР-1177) и некоторых других; на неорганической основе выпускается состав ОФП-ММ, состоящий из жидкого стекла, асбеста и нефелинового антипирена.

Особый вид представляют *огнезащитные вспучивающиеся покрытия*. В результате вспучивания, т. е. образования пористого теплоизолирующего слоя при разложении, они создают тепловой барьер на пути к подложке. Их получают с применением разных пленкообразователей: поливинилиденхлорида, полиуретанов, эпоксидных олигомеров, латексов поливинилацетата, полиакрилатов и виниловых сополимеров.

Основными компонентами таких составов являются фосфаты (гидро- и дигидрофосфаты аммония, полифосфат аммония, фосфат мочевины), вспенивающие агенты (мочевина, тиомочевина, меламин, дициандиамид), карбонизирующие вещества (пентаэритрит, сорбит, крахмал), галогенсодержащие добавки (хлорпарафин, виниловые полимеры).

По экологическим соображениям наибольший интерес приобрели водно-дисперсионные лакокрасочные материалы. Примером может служить краска следующего состава, мас. %:

– поливинилацетатная дисперсия (30%)	19
– диоксид титана	9
– полифосфат аммония	28
– дипентаэритрит	6
– меламин	7
– хлорпарафин	7
– вода	14

Разработаны разные марки огнезащитных составов («Терма», «Файерфлекс», «Пиропласт ХВ», «Нон-Файе», 2КЛ-1 и др.) для получения покрытий по древесине, металлу, кабельной изоляции. Их наносят слоями от 0,5 до 2 мм. При критической температуре

(для древесины 140–150°C, оболочек кабелей 100–200°C, стали 500°C) степень вспучивания слоя краски увеличивается в десятки раз, что обеспечивает огнезащиту от 30 до 150 мин.

5.3.2.2. Разрушение покрытий под влиянием света и ионизирующего излучения

Фотохимическое старение. Ультрафиолетовые лучи ($\lambda = 250\text{--}400$ нм), составляющие значительную часть солнечного излучения, оказывают сильное разрушающее действие на покрытия. Энергия возрастает с уменьшением длины волны излучения; в УФ-области спектра она становится соизмеримой с энергией С–С и других связей полимеров.

Под действием УФ-лучей молекулы полимеров переходят в активное, или возбужденное, состояние. При этом возможна трансформация либо энергии, либо излучения. В первом случае световая энергия переходит в химическую и возможен разрыв соответствующих связей (по слабым местам), приводящий к образованию низкомолекулярных продуктов деструкции. Во втором возбужденная молекула может вызвать излучение с другой (обычно большей) длиной волны, например в виде тепловой энергии. Чем больше световой энергии способен превращать полимер в тепловую, тем меньше квантовый выход (число разорванных связей на один поглощенный квант света) и тем выше стойкость покрытия к фотодеструкции.

Фотодеструкция молекулы полимера АА условно может быть представлена следующей схемой:



Процесс деструкции резко ускоряется и усложняется в присутствии кислорода воздуха и при повышении температуры, при этом образуются разнообразные продукты окисления и наблюдается уменьшение массы материала пленки (рис. 5.26). Уменьшение массы ΔP связано с интенсивностью УФ-излучения Q следующей зависимостью:

$$\Delta P = aQ^b, \quad (5.41)$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от природы материала пленки и температуры.

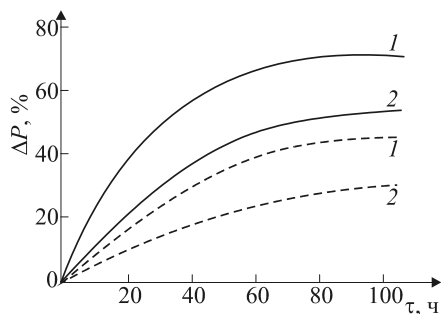


Рис. 5.26. Зависимость уменьшения массы полиакрилатного покрытия от продолжительности УФ-старения при 40 (1) и 20°C (2) и интенсивности излучения 0,3 (—) и 0,1 (---) Дж/(см²·мин)

Стойкость покрытий к УФ-старению зависит от их состава. Наименее подвержены разрушению пленкообразователи, не имеющие активных функциональных групп: фторопласты, полистирол, полиакрилаты, безмасляные полиэферы, полисилоксаны, хлорсульфированный полиэтилен (в отвержденном виде).

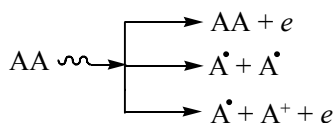
Несколько хуже сопротивляются УФ-старению меламино-, мочевино- и фенолоформальдегидные, алкидные, виниловые пленкообразователи. Тем не менее их достаточно широко используют для изготовления покрытий, эксплуатируемых в условиях повышенной солнечной радиации. Сравнительно быстро стареют под действием УФ-лучей масляные, битумные, полиэтиленовые, полиамидные, нитратцеллюлозные покрытия и особенно покрытия на основе ненасыщенных каучуков.

Пигменты, обладающие повышенной фотохимической активностью (оксид цинка, анатазный диоксид титана), ускоряют разрушение покрытий, напротив, пигменты, экранирующие излучение (технический углерод, алюминиевая пудра, бронзы), задерживают старение. Особенно эффективно предохраняют покрытия от разрушения фотостабилизаторы — производные оксибензофенона, бензотриазолы, арилсалицилаты, ароматические амины и другие, однако многие из них, будучи введенными в масляные пленкообразователи, задерживают их высыхание.

Радиационное старение. Радиоактивное излучение (рентгеновские, α -, β -, γ -лучи и др.) — излучение высокой энергии и частоты — особенно эффективно воздействует на лакокрасочные покрытия. Насколько велико действие ионизирующего излучения на полимерные

материалы, можно видеть из следующих примеров. Полиизобутилен при больших поглощенных дозах излучения настолько сильно деструктурирует, что превращается в жидкость; политетрафторэтилен становится хрупким и способен рассыпаться в порошок, при этом выделяется значительное количество фтора; при облучении полиэтилена может выделиться до 30% имеющегося в его составе водорода и произойти образование изотопа ^{11}C .

Механизм действия излучений высокой энергии на полимеры заключается в возбуждении молекул и образовании положительных ионов и радикалов по схеме:



Результатом действия ионизирующих излучений является деструкция и сшивание молекулярных цепей. Деструктируют главным образом пленкообразователи, имеющие четвертичный углеродный атом в мономерном звене или содержащие в качестве заместителя галоген у С-атома, соседнего с метиленовой группой (полиметакрилаты, полиизобутилен, поливинилхлорид и др.). Напротив, для полимеров, имеющих структуру $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$, преобладающим процессом является сшивание. Покрытия из таких полимеров проявляют достаточно высокую стойкость к радиационному старению.

Срок службы покрытий в условиях радиации определяется в первую очередь природой пленкообразующего вещества. Пигменты и наполнители не оказывают существенного влияния на стойкость покрытий. Наиболее благоприятный эффект достигается при введении наполнителей волокнистой и чешуйчатой структуры – микроасбеста, стекловолокна, молотой слюды, алюминиевой пудры.

Ниже указаны предельные дозы излучения (в мегагреях) для различных покрытий, свидетельствующие об их радиационной стойкости:

полистирольное	50	поливинилацетатное	5
кремнийорганическое	50	поливинилхлоридное	1
эпоксидно-фенолформальдегидное	50	полиэтиленовое	1
эпоксидное	1–10	фторопластовое (фторопласт-3)	0,1–1
полиуретановое	1–10	перхлорвиниловое	0,1
битумное	1–10	полиметакрилатное	0,01–0,1
меламиноформальдегидное	5	нитратцеллюлозное	0,001

Наибольшей радиационной стойкостью обладают эпоксидные, кремнийорганические (арилсилоксановые), полиуретановые и битумные покрытия. Они и получили наибольшее применение в атомной технике и отраслях, связанных с воздействием радиации. Полистирольные покрытия из-за хрупкости практически не применяются.

Стойкость покрытий на разных субстратах неодинакова. Например, перхлорвиниловые покрытия на алюминиевой подложке разрушаются при дозах излучения в 4–5 раз меньших, чем на бетоне.

Признаками разрушения покрытий являются изменение цвета (обесцвечивание, потемнение), потеря глянца, появление пузырей, сетки трещин и липкости, шелушение; при больших дозах возможно снижение адгезии. Для повышения радиационной стойкости покрытий применяют специальные добавки, называемые антирадами: антрацен, фенантрен, оксихинолин, нафталин, дифенил, бензантрацен и другие полициклические соединения.

При выборе покрытий, стойких к радиации, руководствуются не только параметрами их старения, но и способностью к дезактивации, которая оценивается по остаточной радиоактивности (в процентах) после 5 циклов активации – дезактивации. Активацию обычно проводят водными растворами изотопов радиоактивных металлов или смесями радионуклидов, а дезактивацию – водными моющими составами. Пригодными считаются покрытия, у которых остаточная радиоактивность не превышает 3%.

Этому требованию удовлетворяют лишь покрытия с гладкой ровной поверхностью, получаемые на основе гидрофобных пленкообразователей, таких как эпоксидные, фторопластовые, пентапластовые, полиэтиленовые, на основе полимеров и сополимеров винилхлорида, полиакрилатные, кремнийорганические. В частности, для разных назначений используются эмали ЭП-569, ЭП-1155, ЭП-5165, лаки Ф-32Л, Ф-42Л и др. Остаточная радиоактивность получаемых из них покрытий не более 2%, алкидных (глифталевых, пентафталевых) и нитратцеллюлозных покрытий – 15–70%, а масляных – еще выше.

5.3.2.3. Разрушение покрытий при воздействии химических реагентов. В процессе эксплуатации покрытия могут испытывать воздействие различных химических агентов: кислорода воздуха и других газов, воды, водных растворов кислот, щелочей, солей, растворителей, жидкого топлива, нефтепродуктов, пищевых продуктов и т. д. Воздействие может быть индивидуальным и комплексным,

с участием одной или многих разнообразных сред. Если сопротивление материала пленки протеканию химических и физических процессов окажется недостаточным, произойдет ее разрушение. Последнее обычно начинается с обратимых физических процессов, которые перерастают в необратимые химические. Так, пролитая на полированном столе вода может вызвать побеление пленки лака. При быстром удалении воды побеление (результат набухания полимера) может исчезнуть, если же вода действует длительно, она может вызвать необратимый процесс гидролиза пленкообразователя и побеление не исчезнет, несмотря на полное удаление воды. Независимо от характера процессов начальным этапом химического разрушения покрытия являются диффузия и сорбция агрессивных агентов.

Растворимость газов в полимерах при нормальной температуре низка, она обычно не превышает 0,2%. Растворимость водяного пара колеблется в широких пределах: от нуля для фторопластов до сотен процентов, например, для поливинилового спирта. Сорбция органических растворителей относительно высока для всех полимеров.

Химическое поведение покрытий определяется природой полимера и других компонентов пленки. Стойкость к гидролизу полимеров с функциональными группами в звене возрастает в следующем порядке:



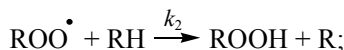
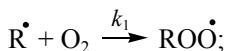
Отсутствие функциональных групп создает благоприятные условия для стойкости пленок – гидrolитической, окислительной и др. На химической стойкости полимерных пленок сказываются и структурные факторы. Практика показывает, что независимо от характера среды наибольшей химической стойкостью обладают покрытия на основе кристаллических и пространственно сшитых аморфных полимеров.

Пигменты могут увеличивать и уменьшать химическую стойкость покрытий. Положительный эффект достигается при использовании инертных пигментов и наполнителей – диоксида титана, оксида хрома, технического углерода, графита, микроасбеста, барита и др. Пластификаторы, особенно низкомолекулярные, понижают химическую стойкость пленок. Разрушение покрытий в химически активных средах резко ускоряется с повышением температуры. Многие покрытия, считающиеся водостойкими при комнатной температуре,

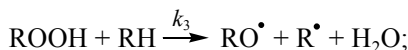
в кипящей воде быстро разрушаются. Наиболее часто встречающийся вид химического разрушения покрытий – окислительная деструкция. Особенно эффективно она протекает в атмосферных условиях, этому способствует воздействие солнечного излучения.

Окисление полимеров – цепной процесс, проходящий по радикальному механизму обычно с автоускорением. Оно включает следующие акты:

- инициирование – образование радикалов;
- развитие кинетических цепей:



- вырождение разветвленных цепей:



- обрыв цепей – взаимодействие радикалов между собой с образованием нерадикальных продуктов.

Процесс ускоряется в присутствии металлов переменной валентности. Так, окислительной деструкции (старению) масляных покрытий способствуют сиккативы, а также оксид цинка, вводимый в качестве пигмента.

Обеспечение сохранности покрытий достигается разными путями. Материал покрытия необходимо выбирать с учетом характера воздействующей среды. Наиболее устойчивы к окислительной деструкции насыщенные полимеры линейного и трехмерного строения: полифторолефины, хлорсульфированный полиэтилен, полиэферы, полиакрилаты и полиметакрилаты, полиорганосилоксаны, мочевино- и меламиноформальдегидные пленкообразователи. Напротив, быстро стареют (окисляются) ненасыщенные каучуки, полимеры дивинилацетилена, битумы, полиолефины. Их применение, особенно в атмосферных условиях, возможно лишь при соответствующей стабилизации (введении антиоксидантов).

В растворах кислот наибольшую стойкость проявляют покрытия на основе полифторолефинов, пентапласта, полиолефинов, полимеров и сополимеров винилхлорида, фуриловых, фенолоформальдегидных,

эпоксидно-фторопластовых пленкообразователей. Для защиты от действия щелочей используются эпоксидные, эпоксидно-фторопластовые покрытия, а также покрытия на основе виниловых пленкообразователей и хлорированного каучука.

Воздействию горячей воды и водяного пара лучше всего противостоят покрытия, получаемые из фенолоформальдегидных (эмаль ФЛ-61), фуриловых (лак Ф-10), эпоксидно-фторопластовых (лак ФЭН) пленкообразователей и пентапласта.

При контакте с нефтепродуктами (бензин, смазочные масла, жидкое топливо) оправдало себя применение многих полярных пленкообразователей, в том числе эпоксидных, феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидных, кремнийорганических, алкидно-стирольных, полиуретановых, а также нитрата целлюлозы, ацеталей поливинилового спирта и др. В органических растворителях стойкими являются лишь немногие покрытия, а именно полиуретановые, фуриловые и эпоксидно-фуриловые, фенолоформальдегидные (из эмали ФЛ-787), полиамидные, фторопластовые.

Особенно высокая химическая стойкость требуется от покрытий, если на них при эксплуатации воздействуют противоположные по знаку полярности жидкости или составы с разными значениями pH, например жидкое топливо и вода (покрытие внутренней поверхности танкеров), кислоты и щелочи (защита химических аппаратов) и т. д. В этом случае эффективны только пленкообразователи кристаллического или трехмерного строения. В частности, ОАО НПФ «Пигмент» рекомендует для таких случаев алкилуретановую «Акропласт» и фторсодержащую «Винифтор» эмали.

Следует иметь в виду, что долговременная химическая защита достигается только при использовании многослойных систем покрытий, каждый слой которых должен отвечать требованиям по эксплуатации в данной среде.

5.3.2.4. Биологическая повреждаемость покрытий. Биологическая повреждаемость – разрушение покрытий под влиянием биологических агентов: плесневых грибов, актиномицетов, бактерий. Этот вид разрушения наиболее часто встречается при эксплуатации покрытий в атмосфере с повышенной влажностью, особенно в тропическом и субтропическом климате.

В теплой морской воде, богатой растительными и животными организмами, наблюдается обрастание покрытий. На поверхности

образуется бактериальная слизистая пленка, состоящая из бактерий, простейших микроорганизмов и диатомовых водорослей, которая, увеличиваясь, достигает большой толщины (количество отлагающейся биомассы нередко доходит до 40 кг/м^2 в год и более). Обращение вызывает ускоренное разрушение покрытий и преждевременную коррозию металла. Одновременно резко ухудшаются эксплуатационные характеристики объектов, находящихся в воде: скорость движения судов уменьшается на 50–100%, выходят из строя судовые и океанологические приборы, возрастает волновая нагрузка на гидротехнические сооружения. Все это вызывает необходимость борьбы с неблагоприятным воздействием биологической сферы.

Разрушение под действием микроорганизмов. Этот вид разрушения обусловлен тем, что многие покрытия служат питательной средой для плесневых грибов и бактерий. В результате их воздействия снижается молекулярная масса полимеров в пленках и образуются летучие низкомолекулярные продукты, состав которых специфичен для каждого покрытия.

Практически все органические полимеры могут быть ассимилированы плесневыми грибами, однако в наибольшей степени подвержены плесневению и загниванию белковые вещества (казеин, камеди, декстрин, альбумин, крахмал) и покрытия, содержащие их хотя бы в небольших количествах.

На микробиологическую повреждаемость влияют температура, влажность, рН среды. Оптимальная температура для развития всех видов плесени $24\text{--}30^\circ\text{C}$; ассимиляции, как правило, не происходит выше 45 и ниже 0°C (рис. 5.27). Плесневые грибы в вегетативной стадии более чувствительны к температуре, чем конидии; грибы в вегетативной стадии гибнут выше 80 и ниже -10°C , конидии же нередко оказываются стойкими даже при 100 и -20°C .

Скорость образования плесени зависит от водопоглощения покрытия и влажности окружающего воздуха.

Внутри помещений, где отсутствует обмен воздуха, степень поражения покрытий бактериями выше, чем в вентилируемых помещениях или вне помещений на открытом воздухе. Оптимальной для развития плесени является среда с рН 4–8. Сильнокислая и сильнощелочная среды губительно действуют на бактерии.

В результате климатических испытаний были определены пленкообразователи с наименьшей биологической повреждаемостью. К ним относятся все полимеры, обладающие низким водопоглощением:

полиолефины, полифторолефины, виниловые, полиакрилатные, кремнийорганические, феноло- и мочевиноформальдегидные (отверждаемые при нагревании), эпоксидные и др. Достаточно стойки к действию микроорганизмов покрытия на основе природных олигомеров – битумов, канифоли, шеллака, что объясняется их кислотными свойствами. В отличие от этих пленкообразующих веществ, большинство воднодисперсионных, нитратцеллюлозных, масляных, алкидных лаков и красок образуют недостаточно стойкие к действию микроорганизмов покрытия. В условиях тропиков такие покрытия быстро покрываются плесенью, теряют глянец, их защитные функции резко снижаются. Стойкость масляных покрытий заметно возрастает с повышением температуры сушки.

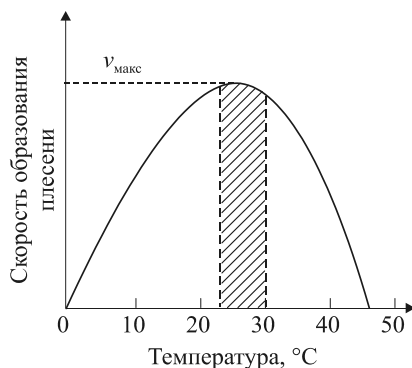


Рис. 5.27. Температурная зависимость скорости образования плесени на лакокрасочных покрытиях

Пигменты и наполнители в большинстве случаев улучшают защитные функции покрытий. Механизм их действия сводится к уменьшению гидрофильности пленок и направленному изменению рН среды. Последнее характерно для пигментов, имеющих основной характер (цинковые и свинцовые белила, карбонат кальция и др.). Ряд пигментов (сульфиды кадмия, соединения меди) оказывают токсическое действие на микроорганизмы. Аналогичный эффект проявляется при введении в состав красок, служащих верхним покрытием, 0,1–2,0% фунгицидов – органических соединений меди, олова, цинка (8-гидроксифинолината меди, бис(трибутил)оксида олова, тетрахлорфенола, *o*-фенилфенола, пентахлорфенолята меди и др.). Хорошие

результаты, в частности в эпоксидных покрытиях (грибостойкость 0–1 балл), показали тиурам Д, нистатин, трихоцетин, а также смеси салициланилида с изобутиловым эфиром *n*-оксibenзойной кислоты в количествах 0,5–10%.

Из биоцидов, отвечающих более высоким требованиям по токсичности, следует указать на карбендиазим, хлорфталонин, октил-изотиазолинон и др.

Для защиты покрытий во время транспортировки и складского хранения применяют фунгицидные смазки (ФП-1, ФП-2), состоящие из воска, парафина, уайт-спирита и 10% трихлорфенолята меди или пентахлорфенола.

Обрастание покрытий. От обрастания морскими организмами в наибольшей степени страдает морской флот.

Степень обрастания определяется многими факторами: географическим районом моря, температурой, соленостью и скоростью движения воды, глубиной погружения объекта и др. Наибольшая плотность личинок обрастателей (балабусов, мидий, моллюсков, морских уток и др.) в прибрежных районах тропических морей на глубине до 15 м. Именно там и наблюдается самая большая скорость обрастания, достигающая до 100 г/(м²·сут).

Для защиты морских судов и гидротехнических сооружений от обрастания применяют *необрастающие покрытия*. Они состоят из пленкообразующей основы и токсинов (ядов). В качестве пленкообразователей используют канифоль и ее эфиры, перхлорвинил, хлоркаучук, сополимеры винилхлорида с винилацетатом, хлорсульфированный полиэтилен, синтетические каучуки. Ядами служат оксид меди (I), бис(трибутил)оксид олова, 10-хлорфеноксиарсин, трифенилацетат свинца, метаборат бария, анид салициловой кислоты, фенолы и их производные, соединения карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот и др. В отдельных случаях функции пленкообразователя и токсина может выполнять одно соединение, например оловосодержащие полимеры и сополимеры акриловой, малеиновой и других кислот.

Некоторые из перечисленных соединений, в первую очередь оловосодержащие, будучи эффективными биоцидами, не отвечают требованиям по экологии водных бассейнов, поэтому ограниченно применяются в судостроении. В ОАО НПФ «Пигмент» разработана серия новых необрастающих составов (КФ-5225, ХВ-5286, система покрытий «Шанс» и др.) со сроком защитного действия 1,5 года и более.

Необрастающие покрытия служат своеобразным защитным барьером в системах противокоррозионных подводных покрытий. Важное требование к ним – обеспечение такой степени извлечения токсинов, которая бы губительно действовала на обрастателей.

Выделение токсинов может происходить:

- 1) в результате дозированной диффузии из пленки;
- 2) посредством частичного растворения пленкообразующего вещества (самополирующиеся составы).

Для достижения нужного эффекта содержание ядовитых веществ в пленке должно быть большим. Например, 50–70% Cu_2O , скорость растворения которого не менее $0,1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$.

Принцип биологического воздействия на микроорганизмы может быть использован не только для борьбы с обрастанием, но и для обеспечения бактерицидного и бактериостатического эффекта. Так, при введении в различные эмали препарата алкацида (смеси этанол-меркурхлорида с алкамоном ОС-2) получены самодезинфицирующиеся покрытия с радиусом бактериостатического действия до 20 мм. Бактерицидные эмали (МЛ-268 и НЦ-269) используют для окрашивания помещений диспансеров, боксов, медицинских инструментов и приборов.

5.3.2.5. Атмосферное старение покрытий. Атмосферное старение обусловлено комплексным воздействием многих факторов – солнечной радиации, воды, кислорода воздуха, переменных температур и т. д. Скорость разрушения покрытий в атмосферных условиях примерно в 50 раз больше, чем в помещении. Основной вклад в разрушение покрытий вносят фотохимические процессы, инициируемые солнечным светом, а также процессы окислительной и гидrolитической деструкции, происходящие под влиянием кислорода, озона и содержащейся в воздухе воды. Чем выше интенсивность солнечной радиации, колебаний температуры и влажности воздуха, тем с большей разрушительной силой происходит процесс старения (рис. 5.28). Например, потеря блеска покрытий при действии прямого солнечного света в несколько раз больше, чем при действии рассеянного. Наибольшая скорость потери блеска и, соответственно, старения приходится на весенне-летний период, т. е. период наибольшей солнечной радиации.

Атмосферное старение связано с протеканием химических (деструкция и структурирование) и физических (структурообразование)

процессов в пленке. Чем выше химическая стойкость пленкообразователя и стабильнее его структура в покрытии, тем менее оно подвержено внешним изменениям.

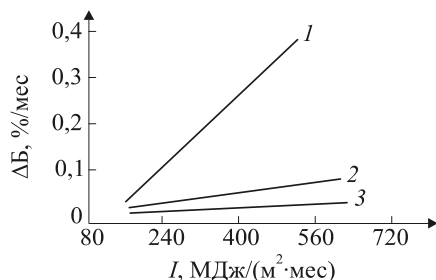


Рис. 5.28. Зависимость скорости снижения блеска покрытий из пентафталевой ПФ-115 (1), полиакрилатной АС-182 (2) и меламиноалкидной МЛ-12 (3) эмалей от суммарной интенсивности солнечного излучения

Срок службы покрытий в атмосферных условиях может колебаться от 2 до 10 лет и более. Это зависит от природы пленкообразующего вещества, вида и цвета пигментов, технологии изготовления покрытия, конкретных условий его эксплуатации.

Типичные признаки разрушения покрытий – изменение цвета, потеря глянца, меление, растрескивание, отслаивание, появление точек и очагов коррозии металла. В соответствии с макроклиматическими условиями эксплуатации и факторами, воздействующими на покрытия, рекомендуются для применения соответствующие лакокрасочные материалы и системы покрытий.

Высокую атмосферостойкость проявляют покрытия на основе поливинилфторида, полиакрилатов, хлорсульфированного полиэтилена, сополимеров винилхлорида, перхлорвинила, эпоксидно-виниловых, меламиноалкидных, полиэфирных, эпоксиэфирных, полиуретановых, акрилуретановых, алкидноуретановых и пентафталевых пленкообразователей. Эти покрытия успешно используются при защите изделий и объектов, эксплуатирующихся в атмосферных условиях (железнодорожные вагоны, автомобили, сельскохозяйственное и подъемно-транспортное оборудование, мостовые сооружения и др.).

Пигменты могут существенно изменять скорость старения покрытий. На старение многослойных покрытий (изменение блеска,

меление и начало коррозии металла) большое влияние оказывает природа грунтовочного слоя. Особенно эффективны грунтовки и покрытия, содержащие в качестве пигмента порошки цинка, а также светоотражающие покрытия, выполняющие роль промежуточного слоя.

В большей степени сохранность покрытий в атмосферных условиях определяется подготовкой поверхности. Оптимальные способы подготовки – струйно-абразивная очистка, кристаллическое фосфатирование или оксидирование.

Сложность процессов старения покрытий обуславливает необходимость их всесторонней и правильной оценки.

5.3.3. Методы определения защитных свойств покрытий

Определение проницаемости. Прямые, или мембранные, методы основаны на непосредственном замере количества жидкости, пара или газа, прошедшего через пленку при заданных условиях, для чего создается определенный градиент концентрации или давления по обе стороны пленки. При этом используют приборы, которые представляют собой замкнутые ячейки, разделенные на две камеры испытываемой пленкой. В одну из них заливается раствор заданной концентрации либо подается газ (пар) под определенным давлением, в другой определяют количество прошедших через пленку ионов, газа или паров по концентрации, объему, массе или давлению.

Косвенные методы определения проницаемости связаны с количественной либо качественной оценкой степени сорбции или диффузии испытываемых веществ. О диффузии судят по скорости переноса, изменению концентрации вещества, скорости движения фронта диффундирующего вещества или другим признакам.

Методами определения коэффициентов диффузии и проницаемости являются сорбционно-десорбционный, интерференционный, микроскопический, метод фазовой границы с применением вертикального оптиметра, сканирующей и отражательной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, хроматографический и др. Определения проводят на образцах свободных или адгезированных пленок. Единица измерения проницаемости – $\text{м}^2/\text{ч}\cdot\text{Па}$ или $\text{г}/\text{м}^2\cdot\text{сут}$.

Определение пористости. Пористость покрытий на металлических подложках определяют с помощью дефектоскопов, электрохимическим и химическим методами.

Сплошность определяют электрохимическим и химическим методами. Электрохимическим методом определяют пустоты размером

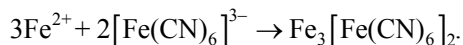
до 0,5 мкм, образованные на поверхности пленки и доходящие до подложки металла (алюминий, сталь), на которую нанесено покрытие. Метод заключается в вытеснении ионами железа или алюминия металла из соли при проникновении к подложке через поры в покрытии раствора сульфата меди или нитрита висмута.

Сплошность C , см⁻², рассчитывают по формуле

$$C = \Pi / S, \quad (5.42)$$

где Π – число пор; S – площадь поверхности покрытия, см².

Химический метод заключается в обнаружении нарушения сплошности покрытия по образованию турнбулевой сини в результате реакции гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли) с ионами двухвалентного железа (при pH ≤ 7):



Сплошность оценивается в баллах (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Зависимость сплошности от количества пор

Поры	Балл
Отсутствуют	1
До 10	2
От 10 до 100	3
Свыше 100	4
Заметные невооруженным глазом	5

Методы определения противокоррозионных свойств покрытий.

Для определения противокоррозионных свойств покрытий пользуются стандартными методами в соответствии с «Единой системой защиты от коррозии и старения» и другими широко освоенными методиками, не вошедшими в стандарты.

Простым и распространенным способом определения защитной способности покрытий является испытание погружением покрытых образцов в неподвижный или подвижный коррозионноактивный раствор. Эти испытания проводят по ГОСТ 9.083 и ГОСТ 9.403 (ИСО 2812). Погружение образцов в подвижный раствор особенно широко применяют при испытании судовых покрытий в морской воде и химически стойких покрытий в агрессивных средах. При испытании судовых покрытий пользуются шпиндельными аппаратами,

щелевыми установками и ваннами с проточной водой. Скорость движения воды изменяют от 5 до 27 м/с.

При противокоррозионных испытаниях в химически активных средах пользуются образцами в виде пластин и стержней. Применение стержней со сферическими или конусообразными концами считается обязательным, если испытание проводят в сильноагрессивных средах. Отсутствие острых граней и углов исключает появление «слабых мест» в покрытии и делает более стабильными результаты испытаний. Критериями оценки качества покрытий при этом служат изменение внешнего вида, уменьшение массы металла в результате подпленочной коррозии, изменение электрического сопротивления. По результатам испытаний рассчитывают время до появления коррозии металла и скорость ее развития в последующий период.

Стандарт ИСО 4628 (ГОСТ 9.407) описывает систему оценки дефектов покрытия. Интенсивность, количество и размер обычных дефектов классифицируется по числовой шкале в баллах от 0 до 5, где 0 – отсутствие дефектов, 5 – намечено сильное повреждение.

Коррозионные испытания проводят в самых разных жидких и газообразных средах. Наиболее типичными являются испытания в дистиллированной воде, атмосфере 100%-й влажности (гидростат), 3%-м растворе NaCl – жидкости или аэрозоле (камера солевого тумана), атмосфере SO₂ (0,15%), растворах кислот и щелочей разных концентраций.

Лакокрасочные покрытия под влиянием атмосферных воздействий подвержены старению, которое проявляется в виде изменения цвета и глянца покрытий, появления трещин, пузырей, потери адгезии и эластичности. Сложность процессов старения покрытий обуславливает необходимость их всесторонней и правильной оценки. Наиболее объективную характеристику стойкости покрытий дают натурные испытания, проводимые на испытательных станциях или атмосферных площадках в различных климатических зонах. По ГОСТ 9.104 и ГОСТ 9.032 определены макроклиматические районы, различающиеся климатом (умеренный, холодный, умеренно-холодный, морской и т. д.), и основные факторы, воздействующие на покрытия.

В стандарте ИСО 2810 изложены требования к методам испытаний покрытий. Стенды и географическая местность, где будет испытываться образец, должны быть подобраны в зависимости от того, в каких условиях будет эксплуатироваться покрытие. Образцы или конструкции с нанесенным покрытием при проведении испытаний должны располагаться под определенным углом.

Исследовательские институты во Флориде часто наделяют полномочиями для проведения испытаний на естественное разрушение под влиянием атмосферных воздействий. Погодные условия во Флориде благоприятны для этих целей, так как некоторые явления старения происходят там быстрее, чем в других регионах. Поэтому время тестирования можно уменьшить вдвое или вчетверо. Кроме того, ускорить старение можно, помещая образцы в черные ящики или в черные ящики с подогревом.

Интенсивность старения, количество и размеры дефектов (например, пузыри, трещины, меление), вызываемые естественным разрушением под влиянием атмосферных воздействий, можно классифицировать в соответствии со стандартом ИСО 4628 (оценка разрушения лакокрасочных покрытий).

При атмосферных испытаниях оцениваются практически все основные виды разрушений. По полученным результатам рассчитывается суммарный показатель (обобщенная количественная оценка) защитных свойств покрытия в атмосферных условиях (АЗ):

$$AZ = X(B + T + C + P + K), \quad (5.43)$$

где X – коэффициент весомости (для разных видов разрушений он составляет 0,1–0,4); B, T, C, P, K – количественные оценки выветривания, растрескивания, отслаивания, образования пузырей и коррозии соответственно (определяются при испытании с учетом поверхности и размера разрушения).

Значения АЗ выражаются в баллах (от 1 до 5). Натурные испытания, однако, длительны. Поэтому широко практикуются ускоренные испытания в аппаратах искусственной погоды, где в ужесточенном варианте имитируются погодные условия. В отечественной практике зарекомендовали себя аппараты искусственной погоды ИП-1-2 и ИПК-3, различающиеся источниками излучения. Предусматривается использование и комплекса другой аппаратуры – камер влажности, холода, солевого тумана, сернистого газа, термокамер, аппаратов для оценки биоповреждений.

Разработаны методики ускоренных климатических испытаний лакокрасочных покрытий, которые включены в ГОСТ 9.401. Они позволяют получать результаты в 20–50 раз быстрее по сравнению с натурными испытаниями. ГОСТ 9.401 устанавливает общие требования и методы ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий металлических и неметаллических (деревянных) поверхностей изделий.

Искусственное разрушение покрытия под влиянием атмосферных воздействий включает небольшое количество параметров, которые имеются в естественных условиях, но их можно постоянно контролировать и есть возможность ускорять условия испытаний.

Обычно нельзя ожидать надежной корреляции между процессами старения в искусственных и естественных условиях, поскольку они зависят от многих факторов. Четко определенную взаимосвязь можно ожидать только в том случае, если наиболее важные параметры одинаковы и известно их влияние на состояние поверхности. Стандарты ИСО 4892 и ИСО 11341 описывают испытания искусственного старения покрытий под воздействием отфильтрованного излучения ксеноновой лампы. Источник оптического излучения и систему фильтров выбирают таким образом, чтобы получить спектральное распределение поверхностной плотности потока излучения, схожее с суммарным солнечным излучением. Облученность фиксируется внутри прибора измерителей излучения. Образцы смачивают путем орошения или погружения в воду. В стандартах ИСО 2809 и ИСО 787/15 приводятся методы определения светостойкости красок в искусственных условиях, соответствующих натуральным.

Стойкость органических покрытий к воздействию солевого тумана определяют в соответствии с международными стандартами DIN 50021, ИСО 7253. Испытания проводят в специальной камере, снабженной распылительным устройством для образования аэрозоля водного раствора NaCl с концентрацией 50 г/л; температура испытания 35°C.

Тест на стойкость покрытий в промышленной атмосфере (влажной камере в присутствии SO₂) проводят по DIN 50018; покрытия в гидростате испытывают по ИСО 6270.

При климатических испытаниях и испытаниях в неагрессивных средах нередко оценивают защитные свойства покрытий по металлу по краевой коррозии. Метод заключается в том, что испытание проводят с нарушением сплошности покрытия: на нем специально делают соответствующие надрезы (рис. 5.29). По окончании испытания определяют ширину распространения коррозии относительно линии надреза.

Степень краевой коррозии оценивают по пятибалльной шкале: ширине коррозионной полосы до 1 мм соответствует 1 балл, до 7 мм – 3 балла, свыше 10 мм – 5 баллов.

В лабораторной практике для противокоррозионных испытаний применяют электрохимические методы: емкостно-омический, потенциостатический и гальваностатический.

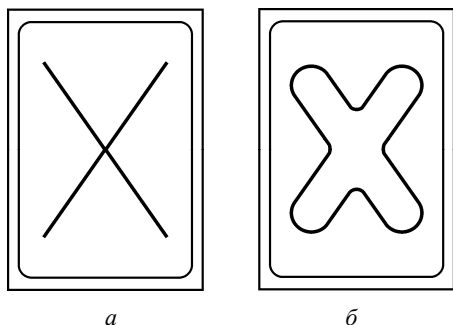


Рис. 5.29. Противокоррозионное испытание с нарушением сплошности покрытия:
 а – исходное покрытие;
 б – покрытие после испытания

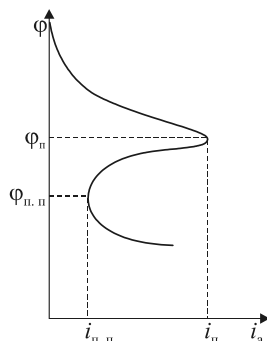


Рис. 5.30. Анодная потенциостатическая кривая пассивирующегося металла:
 φ_n и i_n , $\varphi_{п.п}$ и $i_{п.п}$ – потенциал и плотность тока пассивации и полной пассивации

Емкостно-омический (или $R-C$) метод основан на фиксации частотных зависимостей сопротивления R и емкости C покрытий или изменения этих показателей во времени. В процессе контакта с электролитами электрическое сопротивление пленок падает, емкость и сила тока при этом возрастают. Кинетика изменения этих свойств позволяет судить о защитных функциях покрытий. Особенно показательным является изменение частотного коэффициента K :

$$K = (\lg R / \lg f) / (\lg C / \lg f) = \operatorname{tg} \alpha / \operatorname{tg} \beta, \quad (5.44)$$

где f – частота тока; α и β – углы наклона прямых зависимостей $R = f(f)$ и $C = f(f)$.

У исходных покрытий значение K велико и составляет десятки и сотни единиц. По мере выдержки покрытий в водных средах частотный коэффициент падает. Условно считают, что при $K \approx 1$ покрытие теряет защитные свойства.

Потенциостатический метод и метод импульсной поляризации (гальваностатический) позволяют оценивать потенциал электрода под покрытием, возможность установления пассивного состояния металла и выход его из этого состояния. На рис. 5.30 приведена типовая анодная потенциостатическая кривая металла, склонного переходить в пассивное состояние. Такие кривые снимаются с помощью потенциостата.

Весьма распространен метод определения защитных свойств покрытий, основанный на регистрации изменения сопротивления подложки (слой напыленного в вакууме металла) при испытании покрытия в коррозионноактивной среде. Сопротивление возрастает вследствие растворения (коррозии) металла под пленкой и достигает максимума (10^3 – 10^4 Ом), когда слой металла практически полностью растворяется. Этот метод, известный как метод Зубова и Михайловского, позволяет с большой точностью судить о начале коррозии металла под покрытием, а также кинетике протекания этого процесса.

Разработан рентгеновский метод испытания защитных свойств покрытий. О появлении и росте коррозии судят по изменению интенсивности рентгеновских линий на рентгенограмме, обусловленных образованием кристаллических продуктов коррозии.

5.4. Электрические свойства покрытий

Лакокрасочные покрытия в последние годы широко применяются в радио-, электротехнической, электронной, в том числе микроэлектронной технике. Их применяют в катушках сопротивления, для изготовления тончайших проводов, микромодулей, интегральных схем, локаторных антенн, электронных генераторов, мощных электродвигателей и турбин. При этом покрытия подвергаются воздействию электрического тока самых разных напряжений – от нескольких милливольт до сотен киловольт, часто в широком диапазоне частот, воздействия низких и высоких температур. Электрические свойства, например сопротивление, играют существенную роль в обеспечении противокоррозионных свойств покрытий.

Не менее важны задачи и по созданию покрытий с повышенной электрической проводимостью, т. е. электропроводящих покрытий, использование которых позволяет снижать статическое электричество, а также решать ряд других технически важных задач. К основным электрическим свойствам лакокрасочных покрытий относятся электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность.

Электрическая проводимость характеризует перенос электрических зарядов в веществе под воздействием внешнего электрического поля. Обычно пользуются следующими показателями: удельная

объемная проводимость γ_V (отношение плотности тока, текущего через образец, к напряженности электрического поля) или обратная величина – удельное объемное сопротивление ρ_V . Удельную объемную электрическую проводимость выражают в сименсах на метр ($1 \text{ См/м} = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), удельное объемное сопротивление – в омах на метр.

В основном полимерные пленки-диэлектрики обладают низкой электрической проводимостью, прохождение электрического тока через которые может быть обусловлено ионной или электронной проводимостью. Ионная проводимость характерна для полимеров с большим водопоглощением. Так, электронная проводимость нитратцеллюлозных, мочевино- и фенолоформальдегидных пленок более чем на 30% определяется их ионной проводимостью.

Электронная проводимость связана с образованием электронов в полимерах при ионизации макромолекул, которая может быть вызвана нагреванием, радиационным или световым воздействием. Электронной проводимости благоприятствует наличие пигментов и других неорганических веществ в покрытии. Электронная проводимость пленок кристаллических полимеров выше, чем аморфных, ионная – наоборот. Наиболее высокой электронной проводимостью отличаются полимеры-полупроводники, а также композиции с углеродными и металлическими наполнителями (техническим углеродом, графитом, порошками металлов). Полученные из них покрытия по электрической проводимости занимают промежуточное положение между диэлектриками и проводниками; для них $\gamma_V = 10^{-8} - 10^{-1} \text{ См/м}$. Электрическая проводимость большинства лакокрасочных покрытий находится на уровне электрической проводимости полимеров и составляет $10^{-11} - 10^{-14} \text{ См/м}$.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Эти характеристики взаимосвязаны. Если внести диэлектрик, например пленку полимера, в электрическое поле, то происходит его поляризация, т. е. образование электрического (дипольного) момента μ , направленного вдоль поля:

$$\mu = qx, \quad (5.45)$$

где q – заряд; x – расстояние между центрами зарядов.

Чем больше μ , тем больше поляризация и выше диэлектрическая проницаемость ϵ . У разных полимеров ϵ составляет от 2,1 до 4,5. У полярных пленкообразователей (эпоксидных, фенолофор-

мальдегидных) она равна 3,5–4,5, у неполярных (полифторолефинов, полистирола) – 2,0–2,5.

Диэлектрическая проницаемость обуславливает радиопрозрачность покрытий: чем меньше ϵ , тем лучше проходимость радиоволн.

О диэлектрических потерях судят по тангенсу угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ – отношению диссипированной электрической энергии (фактора потерь ϵ'') к запасенной, определяемой диэлектрической проницаемостью ϵ :

$$\operatorname{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon. \quad (5.46)$$

Диэлектрические потери – часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в виде теплоты.

У различных покрытий $\operatorname{tg}\delta$ составляет от 0,1 до 0,001. Хорошие диэлектрики те, у которых $\operatorname{tg}\delta = 0,002$ –0,005 и не изменяется в широком диапазоне частот от 10^2 до 10^6 Гц (полиэтилен, полистирол, эпоксидные олигомеры).

Электрическая прочность (пробивное напряжение) – это характеристика физической способности материала диэлектрика выдерживать воздействие электрического тока. Она выражается в мегавольтах на метр. В однородном электрическом поле

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}} / h, \quad (5.47)$$

где $U_{\text{пр}}$ – напряжение пробоя; h – толщина покрытия.

У покрытий-диэлектриков $E_{\text{пр}}$ составляет 50–80 МВ/м. Электрическая прочность существенно зависит от качества покрытия. Наличие слабых мест и дефектов в пленках значительно снижает их электрическую прочность.

5.4.1. Факторы, влияющие на электрические свойства

Главными факторами, определяющими электрические показатели покрытий, являются природа материала пленки и условия эксплуатации. По диэлектрическим свойствам лучшими считаются покрытия на основе полимеров, не содержащих полярных функциональных групп, и пленкообразователей, имеющих трехмерное строение.

Электрическая проводимость покрытий увеличивается при введении полярных ингредиентов – пластификаторов, стабилизаторов, а также пигментов и наполнителей. Влияние последних на диэлектрические показатели покрытий не однозначно: они мало изменяются при введении наполнителей и пигментов с низкими значениями

диэлектрической проницаемости – молотого кварца, цинковых белил, талька, слюды, у которых $\varepsilon = 4,2-7,0$, но резко возрастают при использовании, например, диоксида титана с $\varepsilon = 130$. Наполнители вызывают смещение максимумов $\text{tg}\delta$ в сторону более высоких температур, при введении же пластификаторов максимумы $\text{tg}\delta$ и ε смещаются в низкотемпературную область в соответствии с изменением температуры стеклования.

С повышением температуры электрическая проводимость изменяется по экспоненциальному закону:

$$\gamma = Ae^{-E/RT}, \quad (5.48)$$

где A – постоянная; E – энергия активации.

Наиболее резко увеличивается электрическая проводимость при нагревании термопластичных полимерных пленок; покрытия трехмерного строения (термореактивные) способны работать в более широком температурном интервале без значительного ухудшения электрических свойств.

С повышением температуры изменяется и электрическая прочность покрытий. В области низких температур покрытия на основе полярных полимеров (эпоксидные, полиэфирные, полиакрилатные и др.) имеют, как правило, высокую электрическую прочность, превышающую в 2 и более раз электрическую прочность покрытий из неполярных материалов (полиолефинов, каучуков и др.). При достижении T_c для аморфных полимеров и $T_{пл}$ для кристаллических независимо от их полярности электрическая прочность резко падает.

Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры имеет экстремальный характер (рис. 5.31), причем положение максимумов на кривых определяется не только природой материала пленки, но и частотой тока: при повышении частоты максимум диэлектрических потерь сдвигается в сторону более высоких температур ($\text{tg}\delta$ увеличивается нередко на целый порядок).

Большое влияние на электрические свойства покрытий оказывает внешняя среда. Даже небольшое увлажнение покрытий вызывает резкое ухудшение всех электрических показателей: снижаются электрическое сопротивление и электрическая прочность, увеличиваются диэлектрические потери, особенно при малых частотах. Наличие в воде диссоциирующих на ионы соединений усугубляет эти изменения.

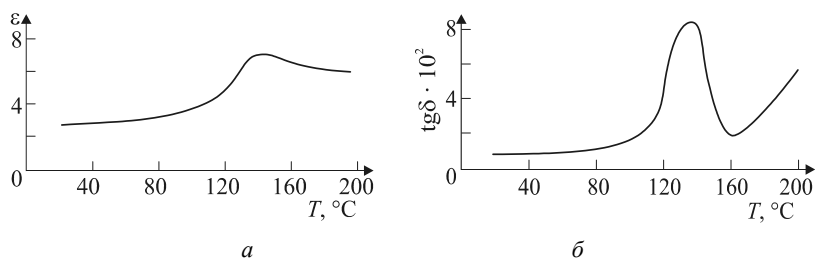


Рис. 5.31. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для эпоксидного покрытия (отвердитель – метилтетрагидрофталевый ангидрид)

В процессе эксплуатации (при отсутствии увлажнения) электрические свойства покрытий могут длительно сохраняться на первоначальном уровне; их ухудшение наступает при деструкции, растрескивании и других механических повреждениях покрытий.

5.4.2. Методы определения электрических свойств

Для определения электрических свойств лакокрасочных покрытий существуют тестированные методы и приборы. В частности, удельное объемное сопротивление определяют по ГОСТ 6433.2, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты – по ГОСТ 6433.4 или ГОСТ 22372, а электрическую прочность – по ГОСТ 6433.3. Для определения пользуются приборами типа ПУС-1, М-218, ИТН-6 или тераомметром Еб-3 (МОМ-4). Принцип измерения основан на оценке напряжения и силы тока, который проходит через образец, находящийся между двумя электродами. В случае порошковых красок применяют таблетированные образцы. Значение ρ_V рассчитывают по формуле

$$\rho_V = KR_x, \quad (5.49)$$

где K – постоянная, определяемая геометрическими размерами электродов; R_x – значение сопротивления по показаниям прибора.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяют с помощью высокочастотного измерителя индуктивности и емкости Е-7-5А, моста Р-571, куметров типа КВ-1, Е4-7, измерителей добротности типа Е-9-4, Е-9-5 и других приборов. Значение ϵ находят путем сопоставления емкости конденсатора с образцом между обкладками C_d с емкостью воздушного конденсатора C_B :

$$\varepsilon = C_d / C_b. \quad (5.50)$$

Тангенс угла диэлектрических потерь рассчитывают по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \omega R C_k, \quad (5.51)$$

где $\omega = 2\pi f$ (f – частота, обычно $f = 50$ Гц); R – сопротивление; C_k – емкость конденсатора.

Электрическую прочность определяют на установке АИИ-70 путем кратковременного воздействия электрическим током высокого напряжения на покрытие, находящееся на медной подложке (фольга, пластинка). Отмечают значение напряжения, при котором происходит пробой, и относят его к толщине покрытия в месте пробоя.

5.5. Теплофизические свойства покрытий

Наиболее важными теплофизическими характеристиками покрытий, как и любых материалов, являются теплопроводность, температуропроводность, теплоемкость, коэффициент теплового линейного (или объемного) расширения.

Температуропроводность a связана с *теплопроводностью* λ следующей зависимостью

$$a = \lambda / c\rho, \quad (5.52)$$

где c – удельная теплоемкость; ρ – плотность материала.

Знание теплофизических характеристик необходимо при разработке покрытий теплообменной аппаратуры, электрических двигателей, электроприборов, обмоток электрических машин, элементов радио- и электронной аппаратуры. Теплопроводность слоя пленки определяет чувствительность термоиндикаторных покрытий, а *коэффициент теплового линейного расширения* a – значение термических напряжений в покрытиях.

Лакокрасочные покрытия представляют собой достаточно теплоизолирующие материалы. Теплопроводность большинства покрытий в 100–400 раз меньше теплопроводности стали и почти в 1000 раз меньше теплопроводности меди. Это обуславливает плохую теплопередачу от окрашенных нагретых изделий и затрудняет их быстрый нагрев. Характерно, что тепло- и температуропроводность покрытий на основе кристаллических полимеров выше, чем покрытий, изготовленных из аморфных полимеров (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Теплофизические свойства полимеров и стали

Природа материала	λ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^6$, м ² /с	$c_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кг·ч)	$\alpha \cdot 10^4$, К ⁻¹
Полимеры:				
– аморфные	0,09–0,27	0,1–0,17	0,8–1,2	0,4–1,0
– кристаллические	0,25–0,42	0,1–0,3	1,0–2,2	0,6–6,0
Сталь	54,5	16,7	0,4	0,11

Удельная теплоемкость полимерных пленок при нормальных условиях приблизительно в 2 раза выше удельной теплоемкости стекла и в 3–5 раз выше теплоемкости металлов. Теплофизические свойства покрытий изменяются с изменением температуры, при этом температурная зависимость λ , a и c_p в случае кристаллических пленкообразователей имеет более сложный характер, чем аморфных (рис. 5.32).

Коэффициент теплового расширения полимеров является функцией удельной теплоемкости. С повышением температуры объем и линейные размеры пленки непрерывно возрастают. Особенно резкий скачок наблюдается в области температур стеклования и плавления полимеров, что связано с увеличением подвижности макромолекул.

Теплофизические свойства покрытий значительно изменяются при наполнении (рис. 5.33).

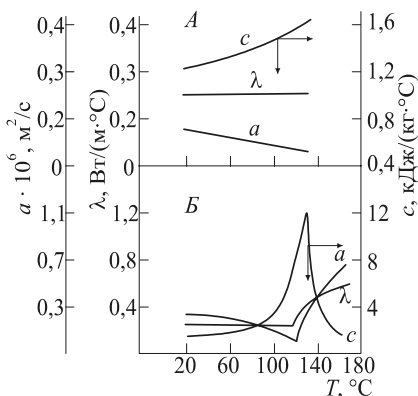


Рис. 5.32. Температурная зависимость теплофизических свойств поливинилбутиральных (А) и полиэтиленовых (Б) покрытий

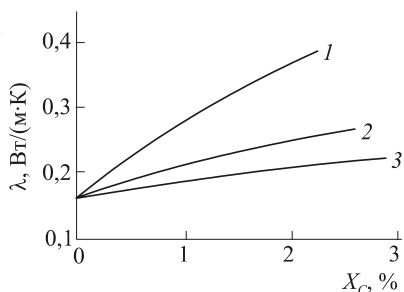


Рис. 5.33. Зависимость теплопроводности полиакрилатных покрытий от массовой доли пигментов: 1 – диоксид титана; 2 – оксид хрома; 3 – цинковые белила

У минеральных пигментов и наполнителей тепло- и температуропроводность на 1–2 порядка выше, чем у полимерных материалов. Так, для оксида цинка $\lambda = 19,5$, а для диоксида титана $\lambda = 9,86$ Вт/(м·К). Особенно заметно улучшают тепло- и температуропроводность пленок металлические порошки (цинковая пыль, алюминиевая пудра, бронзы, железная слюда), а также оксиды металлов с высокими значениями λ и a . Снижение теплоизолирующих свойств покрытий может быть достигнуто также уменьшением толщины покрытий. Напротив, для повышения теплоизоляции (создания «теплых» покрытий) применяют в качестве наполнителей микроасбест, древесную муку, стеклянные и пластмассовые микросферы (синтактовые пены), кероген сланца, лигнин и др.

В табл. 5.5 приведены значения тепло- и температуропроводности для покрытий на основе ряда промышленных лакокрасочных материалов.

Таблица 5.5

Теплофизические свойства некоторых лаков и эмалей

Наименование лаков и эмалей	λ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^7$, м ² /с
Лак:		
– пентафталевый ПФ-231	0,114	0,550
– полиакрилатный АС-82	0,118	0,314
Эмаль:		
– перхлорвиниловая ХВ-16 красная	0,180	0,881
– пентафталевая ПФ-223 желтая	0,195	1,015
– полиакрилатная АС-131 белая	0,247	1,641
– меламино-алкидная МЛ-165 серебристая	0,256	1,804
– эпоксидная ЭП-140 защитная	0,398	2,421

Методы определения теплофизических свойств покрытий разнообразны. Для определения тепло- и температуропроводности покрытий пользуются методом плоского слоя в условиях нестационарного теплового потока, при котором оценивается перепад температур между внешней и внутренней сторонами пленки при одностороннем нагреве.

Коэффициент теплового линейного расширения определяют по удлинению свободной пленки (или ее части) при постоянной скорости подъема температуры. Определение проводится катетометром или с помощью специального прибора – бесконтактного оптического дилатометра.

5.6. Покрытия целевого назначения

5.6.1. Морозостойкие покрытия

Главное требование к морозостойким покрытиям – отсутствие хрупкости, т. е. сохранение требуемых механических свойств при низких температурах. Критерий морозостойкости полимерных материалов – температура хрупкости $T_{\text{хр}}$. Она определяется графически путем построения зависимости $\sigma_{\text{вын.-эласт}} = f(T)$ (рис. 5.34).

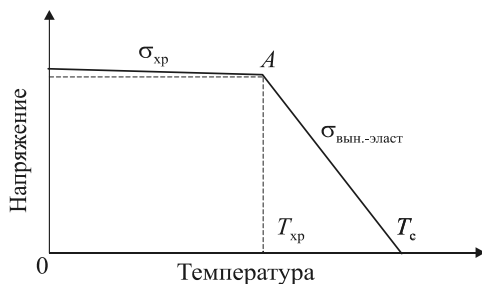


Рис. 5.34. Температурная зависимость вынужденно-эластической деформации $\sigma_{\text{вын.-эласт}}$ и хрупкой прочности $\sigma_{\text{хр}}$ стеклообразных пленок

С понижением температуры $\sigma_{\text{вын.-эласт}}$ застеклованных полимеров увеличивается, но до определенного предела, затем наступает хрупкое состояние материала, которое характеризуется более пологой прямой зависимостью $\sigma_{\text{хр}} = f(T)$. Точка перегиба A , при которой достигается равенство пределов вынужденно-эластической деформации и хрупкой прочности ($\sigma_{\text{вын.-эласт}} = \sigma_{\text{хр}}$), отвечает $T_{\text{хр}}$ материала. Ниже этой температуры пленка не выдерживает больших деформаций и хрупко разрушается при приложении нагрузки. Поэтому $T_{\text{хр}}$ – это нижняя граница температурной области эксплуатации покрытий. Верхняя граница температурной области эксплуатации в зависимости от эксплуатационных требований к покрытию определяется T_c , $T_{\text{пл}}$ или реже температурами текучести, разложения, потери прочности материала. Чем больше разность между этими температурами и $T_{\text{хр}}$, тем шире интервал рабочих температур покрытия ΔT .

Значения $T_{\text{хр}}$ и ΔT для ряда пленкообразователей приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Температура хрупкости и интервал рабочих температур пленкообразователей

Пленкообразователь	$T_{хр}$, °С	ΔT , °С
Фторопласт	– 170	430
Полиэтилен	– 70	190
Полипропилен	– 15	180
Поливинилхлорид	– 10	90
Поливинилацетат	– 5	33
Полистирол	90	10

О морозостойкости покрытий судят по их способности выдерживать без растрескивания резкое охлаждение до температур $-60...-180^{\circ}\text{C}$, многократные циклы охлаждения и нагревания в пределах $-60...+30^{\circ}\text{C}$ или противостоять в охлажденном состоянии без разрушения ударным воздействиям.

Морозостойкость покрытий зависит от их толщины (увеличиваясь с уменьшением толщины), условий подготовки поверхности материала подложки. Неморозостойкие покрытия самопроизвольно растрескиваются под влиянием внутренних напряжений. При низких температурах снижаются механические свойства (ударная прочность, эластичность при изгибе, адгезия) практически всех покрытий.

Материалы и покрытия для эксплуатации в условиях холодного климата выбирают в соответствии с ГОСТ 9.404. В атмосферных условиях применяют комплексные покрытия из грунтовок В-ФЛ-093, ВЛ-02 с алюминиевой пудрой, ЭП-0156, ГФ-017, ХС-010 и эмалей МЛ-1110, МЛ-197, АС-182, ПФ-188, ХВ-16, ХВ-124. Для защиты металлов от воздействия сжиженных газов (температура до -200°C) применяют покрытия на основе акрилатной эмали АС-730 и поливинилбутиральных грунтовок ВЛ-02, ВЛ-08 толщиной 50–60 мкм. Перед нанесением покрытий из лакокрасочных материалов во всех случаях полезна дробеструйная обработка поверхности.

5.6.2. Износостойкие покрытия

Износ – это сложный вид механического разрушения материала, возникающий в результате трения соприкасающихся поверхностей. Различают усталостный и абразивный износ. Усталостный износ обусловлен трением скольжения, а абразивный – абразивным

воздействием (микрорезанием) неровностей контактирующих поверхностей.

При малых давлениях износ лакокрасочных покрытий наступает после индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, обусловленного накоплением дефектов в пленке. Продолжительность индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, толщина изношенного слоя покрытия, износ h и время полного изнашивания τ_h определяются прочностью межатомных и межмолекулярных связей и скоростью релаксационных процессов в пленке:

$$\tau_h = A e^{(a \lg \tau_{\text{рел}})/b}, \quad (5.53)$$

где A , a и b – постоянные, зависящие от природы полимера и условий нагружения.

Невелико сопротивление износу у высокомолекулярных аморфных и кристаллических полимеров с жесткой трехмерной, плотно упакованной фибриллярной или крупносферолитной структурой. Высокой стойкостью к износу характеризуются покрытия с мелкосферолитной, дезориентированной фибриллярной структурой, имеющие умеренную степень сшивания макромолекул и отличающиеся большими значениями обратимой деформации и малыми временами релаксации. Индукционный период и износ имеют оптимум на температурной зависимости, что связано с понижением подвижности цепей макромолекул и увеличением доли пластической деформации, снижающей прочность материала пленки.

При увеличении давления износ линейно возрастает, причем он тем меньше, чем меньше коэффициент трения покрытия и больше его адгезионная прочность. Покрытия, обладающие низкими значениями коэффициентов трения, называются антифрикционными. К ним относятся: полиамидные, фторопластовые, пентапластовые, полиэтиленовые, эпоксидные. Часто это смеси полимеров: полиамид – фторопласт (10/4), полиамид – полиэтилен (8/2), полиамид – поливинилбутираль (1/1). Их наносят на поверхность в виде порошка с последующим сплавлением.

Для снижения коэффициента трения и увеличения стойкости к износу в композиции лакокрасочных материалов вводят минеральные (дисульфид молибдена, графит, тальк, оксид алюминия, порошок свинца и др.) и полимерные (фторопласты, полиэтилен) наполнители, а также пластифицируют покрытия.

Стойкость к абразивному износу наиболее высока у полиуретановых покрытий. В ряде случаев они превосходят по эрозионной стойкости стальные образцы в 6–8 раз. Их используют при защите пропеллеров вертолетов, лопастей турбин, пылевых вентиляторов, паркета, верха обуви и т. д. Абразивостойкие покрытия из вулканизованных натурального и хлоропренового каучуков.

Для лакирования деревянных полов используют мочевиноформальдегидный лак МЧ-26, пентафталевый лак ПФ-231, краску ПФ-226; для разметки асфальтовых дорог – термопластичный состав на полиэфирной основе и др.

При введении в состав красок абразивов (электрокорунд, кварцевый песок) получают покрытия с высоким коэффициентом трения скольжения – нескользящие покрытия. Их используют для защиты трапов, полов и как палубные покрытия с целью обеспечения безопасности передвижения людей и перемещения грузов. Например, известна нескользящая эмаль ЭФ-5179 с наполнителем – электрокорундом, который вводят в лак перед применением в соотношении 1/1.

5.6.3. Вибропоглощающие покрытия

Вибропоглощающие, или демпфирующие, покрытия используются как эффективные средства борьбы с вибрациями и шумом в промышленности и на транспорте, возникающими в результате колебаний элементов машин и конструкций. Покрытия рассеивают (гасят) энергию колебания подложки, препятствуя шумообразованию. Это свойство обусловлено полимерным строением их пленкообразующих компонентов. Полимеры по механическому поведению занимают промежуточное положение между упругими телами и жидкостями. Они не запасают всю работу внешних сил в виде потенциальной энергии в отличие от упругих тел и не диссипируют ее полностью в теплоту в отличие от жидкостей. Для них характерно частичное превращение колебательной энергии в потенциальную и ее частичное рассеивание в виде теплоты. Диссипированная энергия проявляется как механическое демпфирование, мерой интенсивности которого служит отношение диссипируемой энергии к максимальной потенциальной энергии, запасенной на протяжении цикла колебаний:

$$\operatorname{tg}\delta = E'' / E', \quad (5.54)$$

где $\operatorname{tg}\delta$ – коэффициент диссипации или тангенс угла механических потерь; E'' , E' – модули накопления и потерь энергии соответственно.

Аналогичными параметрами $\operatorname{tg}\delta$ являются логарифмический декремент Δ и удельная демпфирующая способность или внутреннее трение ψ :

$$\operatorname{tg}\delta \approx \Delta / \pi \approx \psi / 2\pi. \quad (5.55)$$

Логарифмический декремент у полимеров на 1–2 порядка больше, чем у металлов. Скорость распространения звука (c), определяемая как отношение модуля упругости E к плотности материала ρ у полимеров относительно низка:

$$c = (E / \rho)^{1/2}. \quad (5.56)$$

Все это в совокупности обеспечивает полимерам свойство вибропоглощения. Наиболее высока удельная демпфирующая способность полимеров при температуре стеклования (T_c), в связи с чем в условиях эксплуатации покрытие должно находиться в состоянии, близком к высокоэластическому. Применение кристаллических полимеров для вибропоглощения более предпочтительно, чем аморфных, поскольку они проявляют свойство вибропоглощения в более широком интервале температур.

В качестве вибропоглощающих наиболее эффективны наполненные системы, поскольку внутреннее трение наиболее значительно в гетерогенных средах, состоящих из вязкоупругой (полимерной) и твердой фаз. В качестве наполнителей используются вещества с чешуйчатой и волокнистой формой частиц (графит, микрослюда, алюминиевая пудра, микроасбест) в количествах до 20%. Положительные результаты достигаются и при использовании барита, мела, молотого кварца и др. Но при больших степенях наполнения (35–40%) показана сравнительная демпфирующая способность ненаполненных и наполненных эпоксидных покрытий.

Степень вибропоглощения ξ зависит от соотношения толщин пленки и металлической подложки ($= h_{\text{пл}} / h_{\text{п}}$) и их динамических модулей ($\beta = E_{\text{пл}} / E_{\text{п}}$); для ее оценки используют следующее эмпирическое уравнение:

$$\xi = A\alpha^m\beta^n\operatorname{tg}\delta, \quad (5.57)$$

где A , m , n – постоянные.

На массивных подложках демпфирующий эффект покрытий мал, но он существенен на тонкослойных изделиях, когда $\alpha \geq 1$ (рис. 5.35).

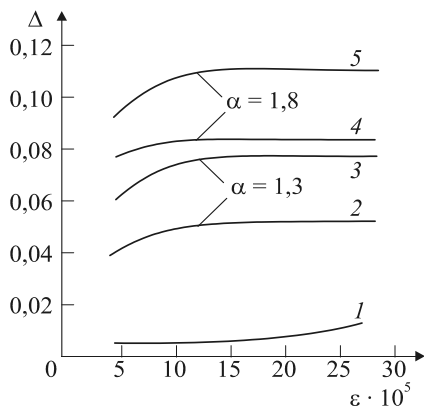


Рис. 5.35. Зависимость логарифмического декремента оксидных покрытий от относительной деформации:

1 – образец без покрытия (стальная подложка);

2, 4 – образцы с ненаполненным покрытием;

3, 5 – образцы с покрытием, наполненным чешуйчатым графитом

В вибрирующих узлах и механизмах используют покрытия из порошковых пентапластовых, полиамидных и полиэтиленовых композиций, жидких эпоксидных (марка СВМ-51), олигоэфиракрилатных (марка СВМ-428) и битумных (противошумные мастики № 579, 580 и др.) составов. Их толщина, составляя 0,3–3 мм, обеспечивает снижение вибрации в частотном диапазоне 50–10 000 Гц. При этом с уменьшением вибрации и шума повышается срок эксплуатации конструкций.

5.6.4. Кавитационностойкие покрытия

Изделия и объекты, которые эксплуатируются при контакте с движущимися жидкостями и газами (гидросиловое оборудование ГЭС, днища судов, гидротехнические сооружения и др.), при скоростях обтекания ≥ 30 м/с подвергаются эрозионному разрушению в результате кавитации поверхности, вызванной воздействием ударных волн. Такому виду разрушения подвержены почти все твердые материалы, в их числе металл и бетон.

Стойкость покрытий к кавитации зависит от характера и скорости движения среды, природы подложки, структуры и физического состояния материала пленки, ее адгезии к подложке, от деформационных

свойств покрытий. В наибольшей степени противостоят эрозионному разрушению покрытия из эластомеров, обладающие высокой прочностью, относительным удлинением, адгезией и малым временем релаксации. Они служат демпфером, способным гасить ударные кавитационные импульсы. Их формируют используя комбинированные пленкообразователи превращаемого типа – как правило, это смеси жесткоцепных полимеров или олигомеров (виниловых, эпоксидных) с эластомерами (каучуками). Установлено, что пигменты и наполнители практически не влияют на кавитационную стойкость покрытий.

Для создания кавитационных покрытий на металлах разработаны эмали: перхлорвиниловая ХВ-74, на основе сополимера винилхлорида ХС-48, эпоксидно-каучуковые ЭП-43, ЭП-917.

Кавитационная стойкость покрытий из эмали ЭП-43 толщиной 300–400 мкм при ускоренных испытаниях в трубе Вентури (скорость омыwania водой 60 м/с) – 70–100 ч ($k \approx 0,25$ г/мкм):

$$k = \tau_p / h; k \approx 1 / v^n, \quad (5.58)$$

где τ_p – время разрушения пленки; h – толщина пленки; v – скорость кавитационного потока; $n = 4-5$.

Такие покрытия обеспечивают надежную защиту гребных винтов на судах и других объектов от разрушения и коррозии.

Разработаны покрытия, снижающие сопротивление трению в воде, которые применяют с целью повышения ходовых качеств судов, для уменьшения энергетических затрат при транспортировании водных сред по трубам и др. Для их создания в качестве пленкообразователей используют водорастворимые и водонабухающие полимеры (полиэтиленоксид с ММ 10^6-10^7 , гидроксилсодержащие акриловые, некоторые оловоорганические), обладающие способностью полироваться водой. Положительный эффект достигается также при введении в состав красок водорастворимых полимерных наполнителей (полиакриламида, Na-карбоксиметилцеллюлозы, сополимеров акриламида с N-винилпирролидоном). При набухании пленок покрытия коэффициент трения на межфазной границе близок к коэффициенту трения воды.

5.6.5. Противообледенительные покрытия

Противообледенительные покрытия – это покрытия, обладающие низкой адгезией ко льду, которая достигается применением:

- 1) красок, содержащих наполнители – антифризы;

2) гидрофобных пленкообразователей с низкой поверхностной энергией.

Краски, содержащие твердые (солевые) антифризы (хлориды аммония, натрия, магния, кальция) или жидкие (алкиленгликоли C_2-C_6) антифризы, основаны на применении гидрофильных пленкообразователей (полимеры и сополимеры винилацетата, эфиры целлюлозы, полиакриловая кислота). Содержание антифризов в композициях должно быть максимальным, но при условии получения покрытий с требуемыми механическими характеристиками.

В зависимости от природы антифриза и его содержания температура образования льда на покрытии может понижаться на десятки градусов.

Адгезия образующегося льда сильно понижается на покрытиях, которые формируются из пленкообразователей, обладающих низкой поверхностной энергией. Наиболее низкой поверхностной энергией (<25 мДж/м²) и, соответственно, критическим поверхностным натяжением материала (рис. 5.36) обладают фторуглеродные покрытия (табл. 5.7).

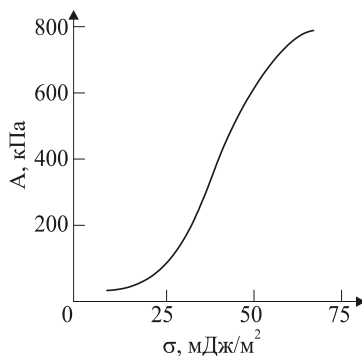


Рис. 5.36. Зависимость адгезионной прочности льда от критического поверхностного натяжения материала пленки

Таблица 5.7

Адгезия льда при -15°C к полимерам с различными значениями критического поверхностного натяжения

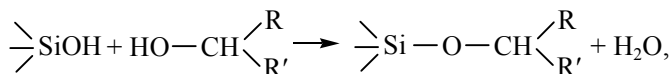
Полимер	$\sigma_{\text{кр}}$, мДж/м ²	Краевой угол смачивания водой θ , град	A , кПа
Политетрафторэтилен	18,5	97	12
Политрифторхлорэтилен	22	94	15
Поливинилиденфторид	25	90	20
Полиорганосилоксан	22	93	18
Парафин	25	91	30
Полипропилен	29	85	100
Полиэтилен	31	82	170
Полистирол	33	73	220
Поливинилхлорид	40	60	350
Полиметилметакрилат	39	61	450
Эпоксиполимеры	44	56	520
Полиамиды	61	20	920

Адгезионная прочность льда является функцией поверхностной энергии и критического поверхностного натяжения материала пленки.

Покрытия, получаемые из пленкообразователей с низкой поверхностной энергией, не препятствуют льдообразованию, но адгезия образующегося льда сильно понижается.

Большинство лакокрасочных покрытий (виниловые, алкидные, эпоксидные, нитратцеллюлозные, поливинилацетальные) обладают краевым углом смачивания водой менее 72°; адгезия льда к ним достаточно высока (220–920 кПа). Для уменьшения их сцепления со льдом используют обработку поверхностей гидрофобизаторами или вводят их непосредственно в состав красок. В качестве гидрофобизаторов используют кремнийорганические жидкости (ГКЖ-94, АМГ-9, ВМС-1000), мыла поливалентных металлов, перфторированные жидкости.

В результате поверхностной обработки масляных покрытий полиалкилгидросилоксанами образуются, например, соединения



которые обеспечивают снижение гидрофильности поверхности, хотя не исключено взаимодействие полиалкилгидросилоксанов и по другим функциональным группам. При этом краевой угол смачивания покрытий водой резко возрастает до 88–106°. Разработана технология получения гидрофобных покрытий с низкой (10–30 кПа) адгезией ко льду на основе виниловых и эпоксидных пленкообразователей (эмали ХС-527, ХС-1168, краска ЭП-КОС-3). Непосредственно гидрофобизированные покрытия формируются при использовании порошков, дисперсий и растворов фторопластов (Ф-1, Ф-2, Ф-30П, Ф-40ДП), полиолефинов и органосиликатных материалов (АС-9, В-23, ОСМ-61). Так, адгезия льда к металлическим поверхностям составляет 1,0–1,2 МПа, а к покрытию, полученному из органосиликатных материалов (ОСМ-61) – 40–70 кПа.

Противообледенительные покрытия незаменимы при защите судов, самолетов, строительных конструкций, при эксплуатации морозильного оборудования. Так, из-за малой адгезии и пониженной прочности скалывание льда на обледеневших судах с использованием таких покрытий возрастает в 1,5–2,5 раза.

5.6.6. Съемные покрытия

Съемные (низкоадгезионные) покрытия находят применение для временной защиты от загрязнения, механических и других повреждений металлических и пластмассовых изделий на период консервации, хранения, транспортировки и монтажа, для защиты мест, не подлежащих химической обработке (травлению, химическому фрезерованию), а также нанесению гальванических и лакокрасочных покрытий. Эти покрытия должны легко удаляться (сдираться) с поверхности изделия, не оставляя на ней дефектов, независимо от срока хранения, при этом поверхность должна выглядеть, как только что окрашенная. Их получают из растворов, дисперсий, расплавов пленкообразователей, плохо адгезирующих к различным материалам: фторопласты, перхлорвинил, сополимеры винилхлорида, полистирол, этилцеллюлоза, сополимеры этилена с пропиленом, атактический полипропилен, синтетические каучуки (полихлоропреновый, полиакрилонитрильный, бутадиенстирольный) и др. В состав композиций добавляют антиадгезивы (пластификаторы, воски, парафин, минеральные и силиконовые масла, амиды жирных кислот и др.). Компонентами покрытий могут также использоваться ингибиторы коррозии, например, Акор-1 (нитрованное минеральное масло), МСДА-11 (соль дициклогексиламина и жирных кислот), хромат гуанидина.

Съемные покрытия наносят толстыми слоями от 100 до 800 мкм. Удаляют их с поверхности механическим способом с последующей переработкой в исходные лакокрасочные материалы (за исключением латексных).

Разработаны лакокрасочные материалы, образующие съемные покрытия: на основе виниловых полимеров и сополимеров (лаки ХС-567 и ХС-596, эмаль ХВ-114, состав ХВ-036); на фторсополимере и эфирах целлюлозы (ФП-5, ФП-6, ЗИПУ, АБЦУ, АЦЗК), водоразбавляемые составы (АК-535, ИС-ВА, ИС-КЧ-51); на латексах полиакрилатов, поливинилацетата и каучуков («Карболатс», «Нитролатс»). Они применяются избирательно по черным и цветным металлам, пластмассе, резине или наносятся поверх лакокрасочных покрытий. При комнатной температуре низкая адгезионная прочность покрытий сохраняется в течение нескольких лет.

Можно получать также многослойные, послойно разделяемые покрытия, используя разнородные некоалесцирующие материалы путем чередования слоев, например эпоксидного (эмаль ЭП-574)

или перхлорвинилового (эмаль ХВ-124) лакокрасочного материала и фторопластового лака (Ф-32л, Ф-42л).

Возможен прием получения съемных покрытий путем нанесения на промежуточный слой низкоплавких не совмещающихся с полимером веществ. При нагревании покрытия вещество плавится, образуя на межфазной границе слой жидкости, в результате чего покрытие легко отделяется от подложки. В качестве промежуточного слоя можно использовать парафин, а также органические и неорганические кристаллические вещества.

Использование съемных и послойно разделяемых покрытий позволяет простым способом обновлять окраску и осуществлять дезактивацию поверхностей от радиоактивных и химических загрязнений.

5.6.7. Покрытия как средство цветового оформления изделий и объектов

Цветовая отделка изделий, промышленного оборудования, строительных и других объектов наряду с техническими целями предусматривает решение ряда функциональных и художественно-эстетических задач. К ним относятся – создание благоприятных условий зрительной работы и безопасности трудовых процессов, повышение производительности труда, обеспечение необходимого эмоционально-психологического восприятия окружающих предметов. При определении системы покрытий для изделий и объектов, выборе их цвета и фактуры поверхности принимают во внимание многие факторы: габариты, функциональное назначение, характер окружающей среды, условия эксплуатации, особенности процесса производства и т. д.

Цвет оказывает на человека не только эстетическое, но и психологическое, и физиологическое воздействие. Условно гамму цветовых тонов подразделяют на теплые (красные, оранжевые, желтые, желто-зеленые) и холодные (голубые, синие, зеленые, сине-зеленые) цвета. Одни и те же предметы, окрашенные в светлые и темные цвета, кажутся одному и тому же человеку легче или тяжелее.

Темные цвета большинство людей воспринимают как мрачные, а светлые – как радостные. Холодные цвета снимают напряжение зрения, успокаивают человека, благоприятствуют рабочему настроению. Теплые, ассоциирующиеся с более высокими температурами, оказывают возбуждающее действие, бодрят, их относят к активным цветам. Возбуждающе действуют на человека и яркие,

высоконасыщенные цвета, а также пестрая гамма цветов; при их длительном воздействии наступает утомление.

Отдельные цветовые тона обладают свойством создавать впечатление удаления или приближения поверхностей. Теплые цвета кажутся более близкими, а холодные – удаленными. При отделке внутри зданий подбором цвета окраски поверхности можно достичь кажущегося уменьшения или увеличения помещения. Согласно ГОСТ 23852, для сельскохозяйственных машин, работающих в полевых условиях, рекомендуются покрытия ярких красного и оранжевого цветов; для машин, работающих стационарно, – голубого, салатного и других разбеленных цветов; грузовые автомашины окрашивают в темно-зеленый и светло-серый цвета и т. д. Сигнальные цвета выбирают согласно ГОСТ 12.4.026, а опознавательные – по ГОСТ 14202.

5.6.8. Терморегулирующие покрытия

Терморегулирующие покрытия применяют для поддержания необходимого теплового режима объектов за счет установления баланса между поглощаемой извне энергией и энергией, излучаемой в окружающую среду. Основной внешний источник энергии – солнечное излучение, но могут быть и другие источники нагрева. Терморегулирующие покрытия характеризуются коэффициентом поглощения солнечного излучения α_s и коэффициентом излучения (черноты) ε . Для покрытий класса «солнечные отражатели» желательно иметь следующие значения этих параметров: $\alpha_s < 0,2$; $\varepsilon > 0,9$; для покрытий класса «истинные поглотители» – $\alpha_s = \varepsilon > 0,9$.

Регулирование отражательной способности покрытий осуществляют введением в состав красок белых пигментов (TiO_2 , ZnS , ZnO) и алюминиевой пудры, а также использованием пленкообразователей, прозрачных для ИК-лучей. Для поглощения лучистой энергии используют черные матовые покрытия, получаемые с применением технического углерода и других светопоглощающих пигментов.

Терморегулирующие покрытия находят широкое применение. Покрытия класса «солнечные отражатели» используют для уменьшения температуры нагрева изделий и объектов (бензо-, нефте- и газохранилища, рефрижераторы, нефтеналивные суда), термостатирования космических кораблей, летательных аппаратов, башен телескопов. Покрытия класса «поглотители тепловой энергии» применяют в геотехнических установках, при изготовлении термоэлементов, экранировании рабочих мест, подверженных тепловой радиации.

5.6.9. Термоиндикаторные покрытия

Термоиндикаторные покрытия – это покрытия, изменяющие свой цвет при изменении температуры подложки или окружающей среды. Их применяют с целью регистрации и измерения температуры изделий. Различают покрытия, представляющие собой термохимические индикаторы, термоиндикаторы плавления, жидкокристаллические и люминисцентные индикаторы. Самую большую группу термоиндикаторных покрытий составляют термохимические индикаторы (обратимые, необратимые и квазиобратимые) и индикаторы плавления.

Для получения таких покрытий применяют термоиндикаторные краски, которые представляют собой суспензии термочувствительных компонентов (пигментов, наполнителей и др.) в пленкообразователях.

Термоиндикаторные покрытия должны обеспечивать чувствительность к изменению температуры, контрастность цветов (или цветового фона) до и после действия температуры, стабильность к воздействию внешних факторов за исключением температуры. Чувствительность покрытий к температурным воздействиям зависит от их теплопроводности и скорости протекания химических или физических процессов в пленке. В этой связи термоиндикаторные покрытия должны иметь высокие коэффициенты тепло- и теплопроводности. Для жидкокристаллических индикаторов погрешность измерений температуры колеблется в пределах 0,1–0,5%, для термохимических – 5–10%. В промышленном масштабе выпускаются термоиндикаторные краски и карандаши, пленка, порошки.

Термоиндикаторные покрытия применяют для контроля тепловых режимов электро-, радио- и электронного оборудования, индикации нагрева режущего инструмента, исследования поверхностных температурных полей летательных аппаратов, контроля и предупредительной сигнализации средств нагрева и охлаждения, в медицине – для оценки температуры кожного покрова и выявления с помощью этого очагов болезней.

5.6.10. Светящиеся покрытия

Светящиеся покрытия способны к люминисценции в видимой области спектра при возбуждении электрическим током, световым или радиоактивным излучением. Различают покрытия временного и постоянного свечения.

Краски для светящихся покрытий содержат пленкообразователь, обладающий оптической прозрачностью в видимой области спектра и высокой диэлектрической постоянной (полиакрилаты, эпоксиолигомеры), и люминофоры (светосоставы) – оксиды, сульфиды, селениды металлов II группы, активированные различными металлами.

Для сохранения оптических и других свойств поверх люминофорного слоя часто наносят слой прозрачного водостойкого лака, содержащего светостабилизаторы. Светящиеся покрытия применяют для изготовления шкал приборов, уличных и домовых знаков и указателей. С использованием таких покрытий наблюдения за приборами можно проводить в ночное время без применения электрического освещения. Покрытия, не обладающие длительным послесвечением, применяют в картографии. После выключения электрического освещения не требуется адаптации глаз в темноте.

5.6.11. Электроизоляционные покрытия

Электроизоляционные покрытия должны иметь хорошие электроизоляционные свойства, длительно сохраняющиеся в процессе эксплуатации в различных условиях. В зависимости от назначения покрытий преобладает роль тех или иных свойств. Например, от покрытий, предназначенных для защиты радиотехнических изделий (магнитопроводы, пьезокерамические элементы, конденсаторы и др.), требуются низкая электрическая проводимость и малые диэлектрические потери в широком диапазоне частот; при изоляции кабелей, проводов, трансформаторов, обмоток электрических машин особое внимание наряду с электрическим сопротивлением обращается на электрическую прочность.

Поскольку большинство изделий эксплуатируется в условиях повышенной влажности или при повышенной температуре, электроизоляционные покрытия должны быть водо-, масло- и нагревостойкими. В частности, предельно допустимое значение коэффициента водопроницаемости для покрытий на электро- и радиодеталях, работающих в сложных климатических условиях, составляет $2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{ч} \cdot \text{Па})$. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают эпоксидные, эпоксидноуретановые и фторопластовые покрытия (ЭП-9114, УР-231, Ф-32л).

Покрытия электротехнического назначения, работающие при повышенных температурах, характеризуются температурными индексами. Температурный индекс соответствует температуре (в градусах Цельсия), при которой срок службы материала равен 20 000 ч.

Наиболее высокий температурный индекс имеют покрытия на основе полиимидов (рабочая температура 220–240°C), полиамидоимидов (200°C), полиорганосилоксанов (180°C), полиэфироимидов (155–180°C). Промышленно выпускается широкий ассортимент лаков, эмалей и компаундов электроизоляционного назначения. Примером могут служить лаки для эмалирования проводов – полиимидный ПАК-1, полиамидоимидный АД-9113, полиэфироимидный ПЭ-955, полиэфирный ПЭ-939, полиуретановый УР-973, на основе ацеталей поливинилового спирта ВЛ-941 (лак металвин); лаки, эмали и компаунды для пропитки и лакирования стекловолочной изоляции проводов и пропитки обмоток электрических машин – ПЭ-933, КО-96, КО-964, компаунды КП-18, КП-34, КП-101 и др. Все более широкое применение для целей электроизоляции находят порошковые краски и компаунды (П-ЭП-91, П-ЭП-971, П-ЭП-177, ЭП-49Д/2, УП-2191К) на эпоксидной основе.

5.6.12. Электропроводящие покрытия

Назначение электропроводящих покрытий – обеспечить прохождение электрического тока или отвод с поверхности возникающего статического электричества. Электропроводящими считаются покрытия, у которых $\rho_V \leq 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Повышенная электрическая проводимость покрытий достигается:

- 1) применением пленкообразователей с большой электронной (полупроводники) или ионной (полиэлектролиты) проводимостью;
- 2) использованием электропроводящих наполнителей;
- 3) введением в состав покрытий или обработкой их поверхности ПАВ.

К пленкообразователям-полупроводникам относятся соединения с системой сопряженных двойных или тройных связей (полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы и др.), а также полимерные комплексы с переносом заряда (галогенированные полистирол, полиаметилстирол, поливинилнафталин и т. д.). Получаемые из них покрытия имеют повышенные значения электро- и фотопроводимости: $\gamma_V \leq 10^3\text{--}10^9 \text{ См/м}$.

Из полиэлектролитов (полииномеров) находят применение поли-N-винилимидазол, сульфированный полистирол, полиакриламид, полиакриловая и полиметакриловая кислоты и их соли, полиэтиленсульфонат натрия и др. В частности, сочетанием сульфированного полистирола с полиметакриловой кислотой (1 : 3) получено прозрачное антистатическое покрытие для пластмасс с $\rho_s = 5 \cdot 10^8 \text{ Ом}$.

Наиболее широко в качестве электропроводящих применяют покрытия с катионоактивными ПАВ или металлическими и углеродными наполнителями: карбонил никеля, серебром, медью, нержавеющей сталью, арсенидом или фосфатом галлия, антимонидом индия, техническим углеродом, графитом, графитированным волокном, «кернапигментами» (посеребранный никель, углеродистое железо). Особенно распространено применение канального и антрацевого технического углерода, имеющего высокую дисперсность и образующего в пленке цепочечные структуры, а также коллоидного графита.

Электрическая проводимость наполненных покрытий определяется составом и электрическими параметрами отдельных компонентов (рис. 5.37). При больших степенях наполнения ρ_V пленок в зависимости от объемной доли введенного металлического наполнителя ориентировочно может быть вычислено по следующему уравнению:

$$\rho_V = K \rho_V^{\text{Me}} x_V, \quad (5.59)$$

где K – постоянная; ρ_V^{Me} – удельное объемное сопротивление металла.

Оптимальная степень наполнения покрытий (в зависимости от типа наполнителя) составляет 25–50% по объему или 45–85% по массе. Проводимость особенно возрастает при применении коллоидных металлов.

Если использовать ферромагнитные наполнители, например карбонил никеля, а формирование покрытий проводить в магнитном поле, то наполнитель распределяется по силовым линиям непрерывными тяжами; в результате получают покрытия с особенно высокими электропроводящими свойствами: $\rho_V = 10^{-5} - 10^{-6}$ Ом·м.

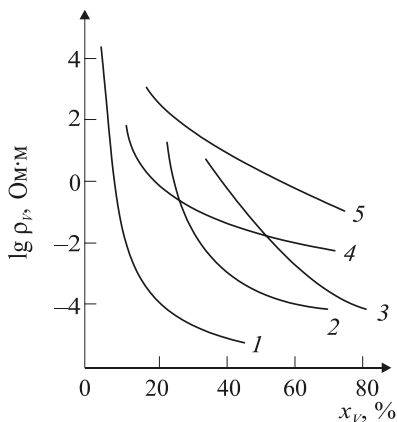


Рис. 5.37. Зависимость удельного объемного сопротивления полиакрилатного (из сополимера АС) покрытия от объемной доли наполнителей: 1 – серебро; 2 – карбонил никеля; 3 – медь; 4 – ацетиленовый технический углерод; 5 – графит

Электрическая проводимость покрытий при введении или обработке поверхности катионоактивными ПАВ (солями четвертичных аммониевых оснований, пиридиния, амидазиния и др.) обеспечивается за счет миграции ПАВ в поверхностные слои пленки; поверхностная проводимость при этом существенно возрастает. Так получают прозрачные покрытия с антистатическими свойствами ($\rho_s < 10^{12}$ Ом при 20°C и влажности 65%) на основе промышленных лаков АК-113, АС-82 и других путем добавления к ним 0,5% алкамона ДС или алкамона ГН.

В последние годы разработаны электропроводящие эмали с применением различных пленкообразующих веществ: полиакрилатные АС-588, АК-5260, виниловые ХС-928, ХС-973, ХВ-5201, ХВ-5211, ХВ-5235 и другие, позволяющие получать покрытия с $\rho_V = 10^{-1} - 10^{-3}$ Ом·м.

Электропроводящие покрытия нашли применение для изготовления печатных плат, в производстве термоэлементов (для обогрева одежды, спальных принадлежностей, стеновых панелей и др.), в качестве подслоя при металлизации пластмасс, для экранирования аппаратуры и конструкций от действия электромагнитных полей и защиты от излучений сверхвысоких частот. Детали с электропроводящими покрытиями легко свариваются. Но основное назначение этих покрытий – защита пластмасс и других токопроводящих материалов от возникновения статического электричества (покрытия на топливных стеклопластиковых цистернах, пластмассовых трубопроводах для перекачивания нефтепродуктов и прочих изделиях).

5.6.13. Трекингоустойкие покрытия

Под трекингоустойкостью понимают способность изолятора противостоять воздействию поверхностных частичных электрических разрядов. С явлением трекинга часто сталкиваются при эксплуатации полимерной (например, стеклопластиковой) электроизоляции высоковольтного оборудования, работающего при сверх- и ультравысоких напряжениях. При низкой трекингоустойкости изоляция нарушается, на поверхности образуется науглероженный след (трек). Чем больше время до образования трека, тем выше трекингоустойкость.

Применение лакокрасочных покрытий – один из путей повышения трекингоустойкости изоляции. Эффективность их действия, однако, избирательна. Наилучшими являются покрытия, обладающие высокой

адгезией к подложке и низкими значениями водопоглощения и электрической проводимости ($\rho_V = 10^{16} - 10^{17}$ Ом·м). Так, по стеклопластику и стеклотекстолиту применяются покрытия на основе полиуретановых лаков (УР-293, УР-1161), циклоалифатических эпоксидных олигомеров и полиорганосилоксанов. Трекингостойкость повышается при введении некоторых наполнителей (например, карбоната бария) и с увеличением толщины покрытий. При толщине 100 мкм трекингостойкость покрытий из лака УР-1161 14 ч, из лака УР-293 (с наполнителями) 22–24 ч; трекингостойкость стеклопластика без покрытий не более 1,5 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин [и др.]. – М.: Химия, 1983. – 354 с.
2. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
3. Белый, В. А. Полимерные покрытия / В. А. Белый, В. А. Довгяло, О. Р. Юркевич. – Минск: Наука и техника, 1976. – 416 с.
4. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
5. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – 2-е изд. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.
6. Ван Клевелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Клевелен. – М.: Химия, 1976. – 414 с.
7. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие для вузов / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
8. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочник / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.
9. Карякина, М. И. Технология полимерных покрытий / М. И. Карякина, В. Н. Попцов. – М.: Химия, 1983. – 336 с.
10. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.
11. Крутько, Э. Т. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий: учеб. пособие для студ. вузов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2004. – 314 с.
12. Лакокрасочные покрытия / под ред. Х. В. Четфилда. – М.: Химия, 1968. – 640 с.

13. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.

14. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для вузов / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

15. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студ. вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.

16. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.

17. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.

18. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ. под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.

19. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров: 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

20. Фомин, Г. С. Лакокрасочные материалы и покрытия: энцикл. международ. стандартов / Г. С. Фомин. – 2-е изд. – М.: Профтор, 2008. – 751 с.

21. Шишенок, М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М. В. Шишенок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.

22. Шишенок, М. В. Основы химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / М. В. Шишенок, Л. П. Круль. – Минск: БГУ, 2009. – 159 с.

23. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / редкол.: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 3 т.

24. Яковлев, А. Д. Порошковые краски и покрытия / А. Д. Яковлев, Л. Н. Машляковский. – СПб.: Химиздат, 2000. – 64 с.

25. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учеб. для вузов / А. Д. Яковлев. – 3-е изд., перераб. – СПб.: Химиздат, 2008. – 448 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ	5
1.1. Основные понятия, термины, определения	5
1.2. Классификация полимеров.....	8
1.3. Номенклатура полимеров.....	10
1.3.1. Номенклатура, основанная на названии мономеров (рациональная номенклатура).....	11
1.3.2. Номенклатура, основанная на химической структуре полимерной цепи (систематическая номенклатура IUPAC)	13
1.3.3. Случайная номенклатура (торговые марки полимеров).....	14
1.4. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение.....	14
1.5. Конфигурация, конформация, гибкость макромолекул.....	17
1.5.1. Конфигурация макромолекул	17
1.5.2. Конформация макромолекул	20
1.5.3. Гибкость макромолекул	21
1.5.3.1. Модель свobodносочлененной цепи	22
1.5.3.2. Модель с фиксированными валентными углами	23
1.5.3.3. Модель заторможенного вращения	24
1.6. Методы определения среднечисловой молекулярной массы	28
1.6.1. Химические методы.....	28
1.6.2. Физические методы	29
1.6.2.1. Эбулиоскопия.....	30
1.6.2.2. Криоскопия.....	31
1.6.2.3. Изотермическая дистилляция	31
1.6.2.4. Осмометрия.....	32

1.7. Методы определения средневзвешенной молекулярной массы.....	36
1.7.1. Гидродинамические методы	36
1.7.1.1. Вискозиметрия	36
1.7.1.2. Диффузионный метод	40
1.7.1.3. Ультрацентрифугирование	45
1.7.1.4. Метод светорассеяния	49
1.8. Полидисперсность.....	54
1.9. Понятие о полимеризации и поликонденсации. Термодинамика синтеза.....	59
1.9.1. Свободнорадикальная полимеризация	60
1.9.1.1. Инициирование радикальной полимеризации	60
1.9.1.2. Рост цепи	65
1.9.1.3. Обрыв цепи	66
1.9.1.4. Передача кинетической цепи.....	67
1.9.1.5. Кинетика радикальной полимеризации и влияющие на нее факторы	72
1.9.2. Ионная полимеризация.....	75
1.9.2.1. Катионная полимеризация	76
1.9.2.2. Анионная полимеризация	81
1.9.2.3. Анионно-координационная полимеризация	87
1.9.3. Технические способы проведения полимеризации	91
1.9.3.1. Полимеризация в массе	92
1.9.3.2. Полимеризация в растворе.....	92
1.9.3.3. Полимеризация в эмульсии	93
1.9.3.4. Полимеризация в суспензии	94
1.9.4. Ступенчатые процессы поликонденсации.....	95
1.9.4.1. Равновесие в поликонденсационных процессах.....	96
1.9.4.2. Стадии поликонденсационных процессов	98
Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	107
2.1. Агрегатные и фазовые состояния и переходы полимеров	108
2.2. Аморфное состояние полимеров	111
2.2.1. Стеклообразное состояние полимеров.....	112
2.2.2. Высокоэластическое состояние полимеров.....	122
2.3. Кристаллическое состояние полимеров.....	125

2.4. Жидкокристаллическое состояние полимеров.....	131
2.4.1. Термотропные структуры	131
2.4.2. Лиотропные структуры	133
2.5. Надмолекулярные структуры.....	135
Глава 3. РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ	140
3.1. Растворимость полимеров	140
3.1.1. Взаимодействие растворителей с полимерами	141
3.1.2. Расчет растворимости полимеров по Гильдебранду – Смоллу	143
3.1.3. Концепция трехмерного параметра растворимости	146
3.1.4. Параметры растворимости смесевых растворителей	151
3.1.5. Расчет растворимости полимеров по Аскадскому	152
3.2. Свойства разбавленных растворов полимеров.....	155
3.2.1. Тэта-состояние растворов полимеров.....	155
3.2.2. Коллигативные свойства реальных растворов полимеров.....	159
3.2.3. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров	162
3.3. Концентрированные растворы и расплавы полимеров: структура, реологические свойства.....	166
3.3.1. Ньютоновские и неньютоновские жидкости.....	168
3.3.1.1. Ньютоновские жидкости.....	168
3.3.1.2. Неньютоновские (аномально вязкие) жидкости.....	169
3.3.2. Методы измерения вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов.....	173
3.3.2.1. Метод капиллярной вискозиметрии	174
3.3.2.2. Методы ротационной вискозиметрии.....	174
3.3.2.3. Метод падающего шарика	176
3.3.2.4. Метод сдвига параллельных плоскостей.....	177
3.3.3. Особенности течения псевдопластичных аномально вязких жидкостей.....	177
3.3.3.1. Структура концентрированных растворов и расплавов полимеров	177
3.3.3.2. Реологические уравнения состояния полимеров в условиях вязкого течения	179
3.3.3.3. Входные эффекты	181

3.3.3.4. Выходные эффекты (эффекты Барруса и Вайссенберга)	184
3.3.3.5. Эластическая турбулентность	187
3.3.4. Действующий объем.....	189
3.3.5. Влияние температуры на вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров	191
3.3.5.1. Концепция свободного объема по Эйрингу – Френкелю.....	191
3.3.5.2. Кажущаяся энергия активации вязкого течения.....	193
3.3.6. Влияние концентрации полимера и термодинамического качества растворителя на вязкость концентрированных растворов полимеров	198
3.3.7. Влияние молекулярной массы, разветвленности макромолекул и полидисперсности на эффективную вязкость концентрированных растворов и расплавов полимеров.....	202
3.3.8. Обобщенная характеристика вязкостных свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров	207
3.4. Основные характеристики пленкообразователей, определяющие их взаимодействие с растворителями	209
3.5. Влияние растворителей на физико-механические свойства и структуру лакокрасочных покрытий.....	216
Глава 4. ФИЗИКОХИМИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ	223
4.1. Общие сведения о пленкообразовании	223
4.2. Пленкообразование, осуществляемое без химических превращений	225
4.2.1. Формирование покрытий из растворов полимеров и олигомеров	225
4.2.2. Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров.....	231
4.2.3. Формирование покрытий из органодисперсий полимеров.....	235
4.2.4. Формирование покрытий из порошковых пленкообразователей.....	238
4.3. Пленкообразование, осуществляемое в результате химических превращений	241
4.3.1. Полимеризация на поверхности подложки	243

4.3.2. Поликонденсация на поверхности подложки	250
4.3.3. Структурные превращения пленкообразователей при формировании покрытий	252
4.3.3.1. Структура покрытий из аморфных полимеров.....	253
4.3.3.2. Структура покрытий из кристаллических полимеров	254
4.3.3.3. Надмолекулярная структура.....	256
Глава 5. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ	258
5.1. Физико-механические свойства покрытий	258
5.1.1. Деформационно-прочностные свойства	261
5.1.1.1. Поведение полимерных пленок при механическом воздействии.....	261
5.1.1.2. Факторы, влияющие на механические свойства покрытий	266
5.1.2. Адгезия	269
5.1.2.1. Природа адгезионных связей.....	269
5.1.2.2. Факторы, влияющие на адгезионную прочность покрытий.....	275
5.1.2.3. Длительная адгезионная прочность	277
5.1.2.4. Взаимодействие покрытий с гидрофильными веществами.....	280
5.1.3. Внутренние напряжения	281
5.1.3.1. Возникновение и релаксация внутренних напряжений	282
5.1.3.2. Факторы, влияющие на внутренние напряжения.....	285
5.1.4. Методы определения механических свойств пленок	290
5.2. Декоративные (оптические) свойства покрытий	295
5.2.1. Общие сведения и понятия	295
5.2.2. Пропускание, поглощение и отражение света покрытиями	296
5.2.3. Методы определения оптических свойств покрытий	300
5.3. Защитные свойства покрытий.....	301
5.3.1. Проницаемость покрытий	302
5.3.1.1. Перенос жидкостей и газов через пленки	303
5.3.1.2. Факторы, влияющие на проницаемость	306

5.3.2. Разрушение покрытий при эксплуатации.....	308
5.3.2.1. Разрушение покрытий при нагревании.....	309
5.3.2.2. Разрушение покрытий под влиянием света и ионизирующего излучения	314
5.3.2.3. Разрушение покрытий при воздействии химических реагентов	317
5.3.2.4. Биологическая повреждаемость покрытий	320
5.3.2.5. Атмосферное старение покрытий.....	324
5.3.3. Методы определения защитных свойств покрытий	326
5.4. Электрические свойства покрытий	332
5.4.1. Факторы, влияющие на электрические свойства	334
5.4.2. Методы определения электрических свойств	336
5.5. Теплофизические свойства покрытий.....	337
5.6. Покрытия целевого назначения	340
5.6.1. Морозостойкие покрытия	340
5.6.2. Износостойкие покрытия	341
5.6.3. Вибропоглощающие покрытия.....	343
5.6.4. Кавитационностойкие покрытия	345
5.6.5. Противообледенительные покрытия.....	346
5.6.6. Съёмные покрытия	349
5.6.7. Покрытия как средство цветового оформления изделий и объектов	350
5.6.8. Терморегулирующие покрытия.....	351
5.6.9. Термоиндикаторные покрытия.....	352
5.6.10. Светящиеся покрытия	352
5.6.11. Электроизоляционные покрытия	353
5.6.12. Электропроводящие покрытия	354
5.6.13. Трекингостойкие покрытия	356
ЛИТЕРАТУРА.....	359

Учебное издание

Прокопчук Николай Романович
Шутова Анна Леонидовна
Казаков Павел Петрович

**ХИМИЯ И ФИЗИКА
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 06.07.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 21,3. Уч.-изд. л. 20,0.
Тираж 100 экз. Заказ 267.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Переплетно-брошюровочные процессы произведены
в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
Ул. Корженевского, 20, 220024, г. Минск. Заказ .