

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К.И. Сатпаева

М.А. Асаубеков

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рекомендовано научно-методическим советом университета в
качестве учебного пособия

Алматы 2013

УДК 655(075.8)

ББК 37.8 я 73

А–90

А–90 Асаубеков М.А. Методы и средства научных исследований.
Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2013. – 176 с.
Ил. 25. Табл 5. Библиогр. – 41 назв.
ISBN 978-601-228-520-8

В учебном пособии представлены сведения о физических методах исследования материалов: ядерно-магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния, рентгенография, электронография, полярография, электронный парамагнитный резонанс, калориметрия, хроматография, электронная и оптическая микроскопия и физико-механические испытания полиграфических материалов.

В учебное пособие включены методологические основы научных исследований в полиграфии.

Учебное пособие полезно для студентов, магистрантов, докторантов и специалистов по физике, механике, химии и технологии полиграфических материалов.

УДК 655(075.8)

ББК 37.8 я 73

Рецензенты:

Джумадилов Т.К., д-р хим. наук, проф., ГНС АО
«Института химических наук имени А. Бектурова» НАН РК;
Смагулов Д.У., д-р техн. наук, проф. КазНТУ
им. К.И. Сатпаева;
Елигбаева Г.Ж., д-р хим. наук, зав. каф. ХТПНГиП
КазНТУ им. К.И. Сатпаева.

Печатается по плану издания Министерства образования и науки РК на 2013 г.

ISBN 978-601-228-520-8

© Асаубеков М.А., 2013

© КазНТУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Научные исследования в области полиграфии в основном имеют три направления: разработка (создание) новых машин, технология полиграфического производства и экономики и управления в полиграфии и издательское дело. Настоящее учебное пособие написано для магистрантов специальности 6N0722 «Полиграфия» Казахского национального технического университета имени К.И. Сатпаева. Учитывая материально-техническую базу КазНТУ (наличие Технопарка и инженерно-профильной лаборатории) пособие посвящено описанию методов и средств научных исследований органических и высокомолекулярных соединений, являющихся основными связующими полиграфических материалов – бумаг, клеев, красок и т. д. Это электронная и оптическая микроскопии, ядерно-магнитный резонанс высокого разрешения (ЯМР-ВР), ядерно-магнитный резонанс широких линий (ЯМР-ШЛ), инфракрасная спектроскопия (ИКС), электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР), хроматография, калориметрия, полярометрия, рентгенография, электронография и физико-механические испытания полиграфических материалов.

Еще в прошлом веке академик В.А. Каргин писал: «... все последующие свойства полимеров закодированы еще в молекулярном строении мономеров». Ныне в XXI в. эти структуры называются **наноструктурами**, т. е. образованиями с размерами несколько нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Их можно увидеть только в электронном микроскопе, где можно увеличить исследуемый объект в миллион раз. Более крупные образования (**микро-структуры**) видны в оптическом микроскопе (максимальное увеличение его в 1500).

Поэтому в учебном пособии сначала представлены сведения о молекулярном и надмолекулярном структурах, и методах

их определения: ЯМР, ИКС, ЭПР, рентгенография, ЭММО, и затем методы теоретических, экспериментальных и аналитических исследований и физико-механические испытания полиграфических материалов.

Исследование структуры полимеров является одним из актуальных направлений химии высокомолекулярных соединений. Фундаментальные работы, проводимые в этой области, имеют своей целью выяснение взаимосвязи между молекулярной и надмолекулярной структурами полимеров, и их физико-механическими свойствами. Еще в ранних работах Флори, Вундерлиха, Каргина предполагалось, что цепное строение полимеров, и их химическая природа предопределяет как геометрию самой макромолекулы, так и дальний порядок в конденсированной фазе кристаллических высокомолекулярных соединений.

В 60-х годах была экспериментально доказана возможность образования множества разнообразных надмолекулярных структур не только в кристаллизующихся полимерах, но и в аморфных состояниях. Было установлено, что все структурные возможности реальных полимерных систем закодированы в микроструктуре отдельной макромолекулы, но реализуются они на уровне надмолекулярной организации.

Успехи, достигнутые мировой наукой, нашли многообразные приложения и в химической технологии при создании новейших полимерных материалов. Достаточно упомянуть, что сверхпрочные волокна появились в результате исследования жидко-кристаллических структур в растворах полимеров. Созданию сверхвысокомолекулярных пленок и волокон из полипропилена предшествовало исследование надмолекулярных структур, образующихся в условиях формирования из расплава и раствора.

Таким образом, эксплуатационные и технологические свойства полимеров и материалов на их основе могут изменяться в широком интервале не только за счет химического строения, но и за счет их надмолекулярной организации. Однако проблема целенаправленной структурной модификации полимеров является одной из проблем структурной физикохимии высокомолекулярных соединений, т. к. до настоящего времени отсут-

ствуют исчерпывающие сведения об условиях возникновения определенных молекулярных и надмолекулярных образований в полимерах различного химического строения и их влиянии на физические и механические свойства полимерных материалов.

Начало развития фундаментального направления химии высокомолекулярных соединений – структуры полимеров можно отнести к пятидесятым годам, когда был открыт синтез стереорегулярных полимеров Циглером (ФРГ) и Натта (Италия).

Следует отметить, что только по исследованиям структуры высокомолекулярных соединений в разные годы удостоены Нобелевских премий Полинг, Крик, Уотсон, Циглер, Натта, Флори, Керл, Крото, Смолли. Последние трое – за открытие фуллеровской структуры олигомеров углерода C_{60} и C_{70} .

В Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова в шестидесятые годы впервые начали читать спецкурс "Структура полимеров" академик В.А. Каргин и в то время доцент, а ныне академик РАН Н.Ф. Бакеев. В Казахском национальном техническом университете этот курс введен автором настоящего учебного пособия в 1991 г.

Литературы по исследованиям структуры полимеров недостаточно. Монографии В. Вундерлиха (США), В. Гуля (Россия) и др., написанные 30 лет назад устарели, а книга Г. Бартенева и С. Френкеля "Физика полимеров" рассматривает структуру полимеров с точки зрения физиков.

В настоящем учебном пособии приводятся современные представления о микро- и наноструктурах высокомолекулярных соединений. Рассмотрены молекулярные и надмолекулярные структуры полимеров, кинетика структурирования и влияние структуры полимеров на их комплексообразование с низко- и высокомолекулярными соединениями, определяемые следующими физическими методами: ядерно-магнитным резонансом, инфракрасной спектроскопией, электронным и оптическим микроскопами, вискозиметрией и т. д.

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отчистка веществ. Основные экспериментальные методы исследования строения молекул

Как правило, вещества, встречающиеся в природе или синтезируемые в лабораториях и в производственных условиях, представляют собой смеси индивидуальных веществ. Первая задача исследователей – получить чистые соединения и затем изучать их или готовить композиции со строго определенным составом компонентов. К примеру, полупроводники: технический кремний содержит примеси с плотностью 10^{15} см^{-3} , для туннельных диодов Исааки плотность донорных или акцепторных уровней превышает 10^{19} см^{-3} , а при изготовлении микросхем для современных процессоров достигают степени чистоты 99,999999 %. Для характеристики чистоты вещества используют следующие константы и методы: температуру (плавления, кипения, кристаллизации); коэффициент преломления света; плотность; данные спектров поглощения (электронные и колебательные ИК-спектры: длина волны максимума поглощения, форма скобы полосы, коэффициент поглощения) и спектров флуоресценции и фосфоресценции; данные спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), хроматографический анализ, электрические константы (удельная проводимость) и др.; степень чистоты (весовые, атомные проценты примеси в основном веществе).

Методы очистки

Кристаллизация. Метод основан на том, что примесь имеет более высокую растворимость в растворе (расплаве) по сравнению с растворимостью в кристаллическом состоянии основного вещества. Многократная кристаллизация. Метод зонной плавки.

Возгонка (сублимация). Переход в газовую фазу, минуя жидкую фазу основного вещества с последующей кристаллизацией из газовой фазы. Градиентная возгонка используется для

разделения смеси веществ с разными температурами сублимации или кристаллизации. Вакуумная возгонка.

Перегонка (дистилляция). Используется для низкоплавких и жидких веществ. Азеотропные смеси. Дефлегматоры, дистилляционные колонки. Вакуумная перегонка. Перегонка с водяным паром.

Хроматография. Основана на различной способности веществ адсорбироваться на поверхности сорбента или распределяться между двумя несмешивающимися фазами (жидкость – жидкость, жидкость – газ), из которых одна фаза находится на поверхности сорбента. Отсюда жидкостная адсорбционная и распределительная хроматография, газовая хроматография. Жидкостная адсорбционная хроматография основана на различной способности веществ сорбироваться на поверхности сорбента и десорбироваться при пропускании растворителя – элюента, в качестве последнего используют оксид алюминия, кремневую кислоту и диоксид кремния (силикагели), а также гранулированные полисахариды, например декстраны, которые в растворителе набухают, образуя гранулированный гель (**гель-хроматография**). Разделение смеси веществ осуществляется двумя способами: в хроматографических колонках и в тонком слое сорбента (**тонкослойная хроматография**). **Жидкостная распределительная** хроматография является разновидностью адсорбционной хроматографии: сорбент покрыт тонкой пленкой жидкости, которая не смешивается с элюентом. При пропускании элюента вещества распределяются между жидкостью и элюентом. Если сорбентом является бумага (вода сорбирована на целлюлозе), метод называется **хроматографией на бумаге**.

В препаративных целях для получения достаточно больших количеств веществ используется колоночная хроматография. Высокое давление, подаваемое на элюент, позволяет использовать длинные колонки и получать более эффективное разделение компонентов смеси.

Гель-фильтрация. Используется в основном для разделения биологических объектов. Матрица – гель состоит из множества пористых частиц, между которыми находится элюент. При пропускании через колонку смеси веществ большие молекулы

не задерживаются в порах и вместе с элюентом выходят первыми. Молекулы меньшего размера задерживаются в порах и выходят из колонки по мере их уменьшения.

Электрофорез. Метод применяется для разделения заряженных частиц и основан на различной подвижности молекул компонентов смеси в постоянном электрическом поле на сорбенте, обычно в геле (например, в полиакриламидном геле). Смесь наносится на поверхность геля. В электрическом поле компоненты с отличающимися подвижностями заряженных молекул разделяются в гели и с различными скоростями поступают в сборную камеру в основании колонки, откуда вымываются элюентом – буферным раствором с определенным рН.

Рефрактометрия. Метод основан на уравнении Лоренц-Лорентца

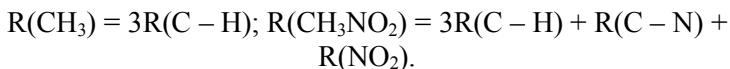
$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

здесь R – молекулярная рефракция, является константой не зависящей от плотности вещества; n – показатель преломления света (обычно для D – линии натрия 589 нм); M – молекулярная масса; ρ – плотность вещества.

Опыт в согласии с теорией показывает, что молекулярную рефракцию можно вычислить аддитивно из атомных рефракций и даже рефракций отдельных химических связей, пользуясь химической формулой соединения, по уравнению

$$R = \alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \alpha_3 R_3 + \dots,$$

где R_1, R_2, R_3 – атомные рефракции или рефракции химических связей; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – число однотипных атомов и связей соответственно, образующих данную молекулу. Например:



Рефракции атомов и связей получены при исследовании большого числа соединений и сведены в справочные таблицы. Молекулярные рефракции измеряются на рефрактометрах. Если измеренная молекулярная рефракция синтезированного соединения совпадает с рассчитанной с использованием рефракций

составных частей молекулы, то состав и строение молекул синтезированного соединения однозначно доказаны. Рефракцию смеси веществ можно вычислить, зная рефракции и концентрации компонентов смеси. Решение обратной задачи позволяет находить характеристики компонентов.

Калориметрия. Метод исследования тепловых эффектов реакций и процессов фазовых переходов: плавления, кристаллизации, конденсации, стеклования и т. д. Процесс (реакцию) проводят в калориметрах, в которых измеряют выделенное (экзотермические процессы) или поглощенное (эндотермические процессы) тепло. Тепловой эффект выражают в кДж/моль. Энтальпия – тепловой эффект с обратным знаком при стандартных условиях: 25 °С 1 атм. Калориметрическим методом определяют теплоту сгорания (W) веществ, которая используется для вычисления теплоты образования вещества (E) или стандартной энтальпии образования ΔH^0 . Теплоту образования вещества вычисляют из теплоты сгорания атомов вещества. Например, теплота образования углеводородов $E(C_{nH_m})$ находится так:

$$E(C_nH_m) = [nQ(CO_2) + 0,5mQ(H_2O) - nS - 0,5mD(H_2)] - W,$$

где W – теплота сгорания углеводорода, измеряемая калориметром; остальные величины берутся из справочника: $Q(CO_2)$ – теплота образования CO_2 из графита (393,5 кДж/моль), $Q(H_2O)$ – теплота образования воды из молекул водорода (285,8 кДж/моль), S – теплота атомизации (возгонки) графита (–715 кДж/моль), D – теплота атомизации (диссоциации) молекулы водорода (–436 кДж/моль). Теплота образования молекулы из атомов называется также энергией образования молекулы. Эта величина характеризует стабильность различных соединений и используется для вычисления энергии химических связей. Полученные таким образом данные используются для вычисления энергии химических связей. Полученные таким образом данные используются, в свою очередь, для оценки энергии образования различных молекул. Например, для этана это выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} E(C_2H_6) &= E(C - C) + 6E(C - H); \\ E(C_2H_6) &= 344 + 6 \times 415 = 2834 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для двухатомных молекул энергия диссоциации связи с образованием атомов, полученная методами спектроскопии, электронного удара или фотоионизации, совпадает с термодинамическим значением. Для многоатомных – отчасти зависит от строения молекул.

Важным здесь является процесс измерения теплоемкости, особенно в области критических точек фазовых переходов по поведению теплоемкости в зависимости от температуры (и других внешних параметров, например от напряженности магнитного поля, состава вещества) можно определить тип перехода. При температурах твердого тела вблизи абсолютного нуля теплоемкость ведет себя линейно с температурой: такое поведение говорит об электронном вкладе в теплоемкость, а по наклону экспериментальной прямой можно определять химический потенциал, который при уменьшении температуры приближается к уровню Ферми E_F . В приближении свободных электронов тангенс угла наклона равен

$$\frac{\sqrt{2}}{3} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} E_F^{1/2} k_B^2,$$

где m^* – эффективная масса электрона; $\hbar = h/2\pi$; k_B – постоянная Больцмана.

С возрастанием температуры поведение теплоемкости становится пропорциональной T^3 : основной вклад в теплоемкость обусловлен колебанием решеточной (фотонной) подсистемы твердого тела. При комнатной температуре теплоемкость достигает постоянного значения.

В качестве примера рассмотрим адиабатический метод измерения молярной теплоемкости как наиболее часто используемый. Например, адиабатически размагничивая измеряемый образец в области гелиевых температур, можно понизить его температуру ниже 1 К.

Проволока из сплава с большим удельным сопротивлением наматывается вокруг исследуемого образца, помещенного в криостат, и в течение некоторого времени t по ней пропускают электрический ток. Выделяется энергия IUt (I – сила тока, U – напряжение), переходящее в тепло для образца. На рис. 1 показана

на типичная зависимость температуры образца от времени: АВ – ход температуры до включения нагрева; DE – после выключения нагрева; FG – вертикальная линия, проведенная посередине между точками В и D (F и G лежат на линейных продолжениях кривых АВ и DE). Изменение температуры ΔT соответствует отрезку FG. Молярная теплоемкость определяется по формуле $c = MU\Delta t / (m\Delta T)$, где m/M – число молей. Точность измерений ΔT таким способом составляет 0,01 К.

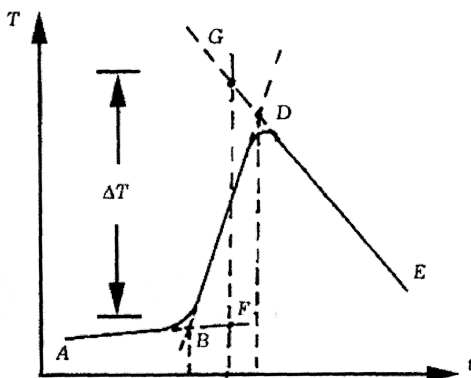


Рис. 1. Пример калориметрического определения ΔT

При использовании порошков образец подвергается гидравлическому сжатию для увеличения площади теплового контакта.

Рентгенография и электронография

Рентгенографический метод (или рентгеноструктурный анализ) основан на дифракции рентгеновских лучей на узлах кристаллической решетки вещества. Рентгеновские лучи – электромагнитное излучение с длиной волны 0,1–10 нм взаимодействуют с электронными оболочками атомов и молекул (расстояние между которыми сравнимы с длиной волны рентгеновских лучей), дифрагируют и распространяются в направлениях, в которых разность хода дифрагированных лучей составляет целое число длин волн. Наблюдая дифракцию рентгеновских лучей известной длины волны на кристаллической структуре неизвестного строения при регистрации ее, например, на фотопленке

(лауэграмма), можно найти характерные особенности этой структуры, а именно определить взаимные расстояния и положения ионов, атомов и молекул, составляющих кристалл. Следует иметь в виду, чем меньше электронов в атоме, тем слабее рефлексy рентгеновских лучей на лауэграмме и труднее определить положение этих атомов (например, атомов водорода) в кристалле.

Электронoграфия подобна рентгенографии и основана на взаимодействии потока быстрых электронов с веществом. Волновые свойства электрона позволяют рассматривать его как электромагнитное излучение с очень небольшой длиной волны, диффразирующее на атомных ядрах. Методы структурного анализа позволяют определить полную структуру молекулы – межатомные расстояния, углы между связями, точное пространственное расположение всех атомов и молекул в кристаллической решетке. Длина ковалентного радиуса r_k атома равняется половине длины ковалентной связи, образования двумя одинаковыми атомами. Половина наименьшего расстояния на которое могут сближаться две молекулы или непосредственно не связанные атомы или группировки, называется радиусом эффективного действия атома (радиусом Ван-дер-Ваальса) $r_{эф}$. Эффективные радиусы всегда больше, чем ковалентные. Например, для атома хлора ковалентный радиус равен 0,099 нм, а эффективный – 0,18 нм (рис. 2). Полученные из рентгенографических, электронoграфических и ряда других исследований значения радиусов и углов связей используются для построения пространственных моделей атомов и молекул (модели Стюарта-Бриглеба). Атом изображают в виде сферы радиуса $r_{эф}$. Сферу усекают плоскостями соответственно числу связей и валентным углом. Плоскости лежат от центра на расстоянии r_k . При соединении этих атомных моделей получают пространственную модель молекулы любой сложности. Простые примеры показаны на рис. 3–5.

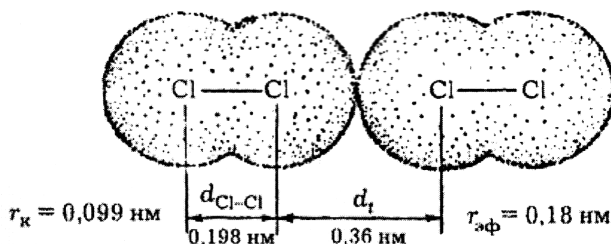


Рис. 2. Ковалентный радиус и радиус эффективного действия молекулы хлора

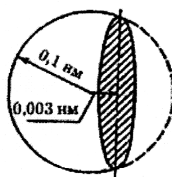


Рис. 3. Модель атома водорода

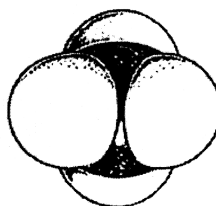


Рис. 4. Модель молекулы метана

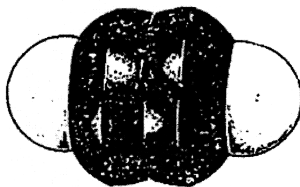


Рис. 5. Модель молекулы ацетилена

Полярграфия и анодная вольтамперометрия

Полярграфическим методом изучается процесс присоединения электрона к молекулам (ионам) изучаемого вещества, находящегося в водном растворе. Схема полярографа показана на рис. 6, где применяется ртутный капельный электрод. Он состоит из длинного узкого капилляра, на конце которого периодически образуются и отрываются небольшие ртутные капли (диа-

метром около 1–2 мм). Поляризация капли осуществляется относительно большого ртутного электрода на дне ячейки. Площадь катода (капающий электрод) значительно меньше площади анода, поэтому ток в цепи определяется процессами на катоде.

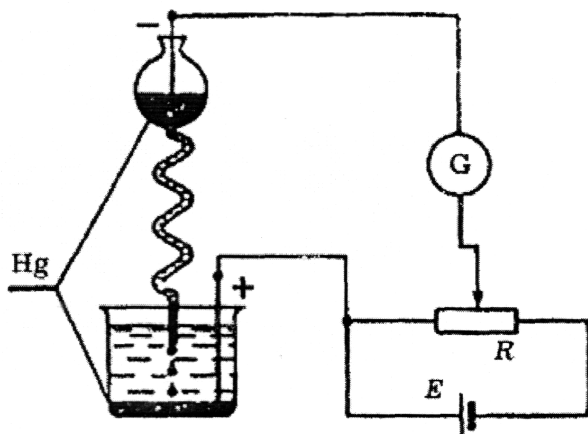


Рис. 6. Принципиальная схема полярографа: E – аккумулятор, R – делитель напряжения

Потенциал измеряется по отношению к постоянному электроду сравнения (обычно это насыщенный каломельный электрод). Измеряется средний ток в цепи в зависимости от потенциала катода (строится полярограмма) (рис. 7) при определенном потенциале $E_{\text{выд}}$ (потенциал выделения) и начинается восстановление молекул исследуемого вещества. С увеличением потенциала сила тока резко возрастает. При дальнейшем увеличении потенциала устанавливается стационарный предельный ток, в результате полная зависимость тока от потенциала имеет форму волны, которая характеризуется предельным током $I_{\text{пр}}$ и потенциалом полуволны восстановления $E_{1/2\text{вос}}$, при котором ток $I = 0,51 I_{\text{пр}}$. Ток $I_{\text{пр}}$ определяется концентрацией реагирующего вещества, а $E_{1/2}$ зависит только от его природы. Потенциал полуволны позволяет выявить важнейший молекулярный параметр – сродство к электрону $E_{\text{эс}}$ (в электрон-вольтах). Это энергия, выделяющаяся (положительное сродство) или поглощающаяся

(отрицательное сродство) при присоединении к молекуле (или иону) электрона в вакууме.

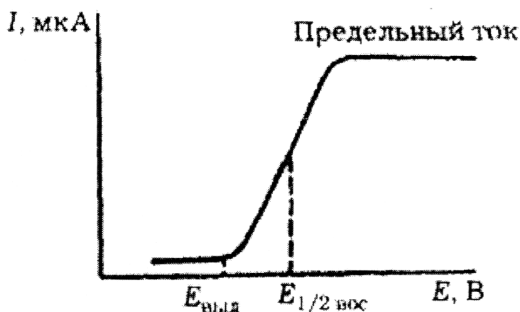


Рис. 7. Полярограмма

$$E_{ок} = E_{1/2 ок} + E_{эл},$$

здесь $E_{эл}$ – энергия электрода сравнения относительно вакуума, для насыщенного каломельного электрода $E_{эл} = 4,64$ эВ.

Процесс окисления молекул (ионов) изучается методом анодной вольтамперометрии. Этот метод аналогичен методу полярографии с той разницей, что в этом случае снимается вольт-амперная характеристика процесса на аноде, в качестве которого используется платина или графит. Из потенциала полуволны окисления $E_{1/2 ок}$ получают потенциал ионизации $I_{и}$ – энергию, которая затрачивается для удаления электрона из молекулы:

$$I_{и} = E_{1/2 ок} + E_{эл}.$$

Потенциал ионизации и сродство к электрону являются важнейшими характеристиками молекул, определяющими их донорно-акцепторные, оптические, электрические и многие другие свойства.

Спектральные методы исследования

Спектральные методы основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, что приводит к погло-

щению излучения или его эмиссии. Электромагнитное излучение характеризуется длиной волны (частотой), энергией кванта, поляризацией. В зависимости от частоты (энергии кванта) электромагнитное излучение возбуждает различные атомные и молекулярные моды. В табл. 1 даны характеристики электромагнитного излучения различных частотных диапазонов, характер взаимодействия с веществом и методы регистрации. Общим для всех видов электромагнитного излучения является закон поглощения:

$$I = I_0 \exp(-kd),$$

где I – интенсивность излучения прошедшего через вещество толщиной d ; I_0 – интенсивность падающего излучения; k – коэффициент поглощения.

Таблица 1

Излучение	Длина волны, м	Энергия кванта, эВ	Характер взаимодействия с веществом и методы регистрации
γ-лучи	10^{-13} - 10^{-11}	10^7 - 10^5	Взаимодействие с электронами внутренних орбиталей атомов и молекул (регистрация ионизации и возбуждения атомов и молекул)
Рентгеновские лучи	10^{-11} - 10^{-8}	10^5 - 10^2	Взаимодействие с электронами внутренних орбиталей атомов и молекул (регистрация ионизации и возбуждения атомов и молекул)
Ультрафиолетовое и видимое излучение	10^{-8} - $7 \cdot 10^{-6}$ ($\lambda = 10$ -700 нм)	10^2 -1,7	Взаимодействие с электронами внешних орбиталей атомов и молекул (поглощение излучения и люминесценция)

продолжение табл. 1

Инфракрасное излучение	$7 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$ ($\nu = 14000 - 100$ см^{-1})	1,7–0,012	Взаимодействие с колебательными модами атомов и молекул (ИК-спектроскопия)
Микроволновое и радиоволновое излучение	$> 10^{-3}$ ($\nu < 3 \cdot 10^{11}$ Гц)	$< 10^{-3}$	Взаимодействие с вращательными модами молекул, спиновыми состояниями электронов и ядер (ЭПР и ЯМР-спектроскопия)

Электронные спектры поглощения и люминесценции

Различные области электронного поглощения: БУФИ, УФИ, видимый свет, ближнее ИК-излучение. Измерительные приборы – спектрофотометры и спектрофлуориметры. Чувствительные элементы в этих приборах – электронные фотоумножители и полупроводниковые детекторы. Спектр поглощения состоит из полос, характеристиками которых являются положение максимума на шкале длин волн (строгое соответствие данному соединению), интенсивность максимума (вероятность электронного перехода), произведение коэффициента экстинкции на полуширину спектра (сила осциллятора, момент перехода).

$$f_{0 \rightarrow s} = 4,32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu \approx \Delta\nu_{1/2} \epsilon_{\max},$$

где $f_{0 \rightarrow s}$ – сила осциллятора перехода из основного состояния в возбужденное; $\Delta\nu_{1/2}$ – полуширина полосы поглощения, см^{-1} ;

$\epsilon_{\max}$ – молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

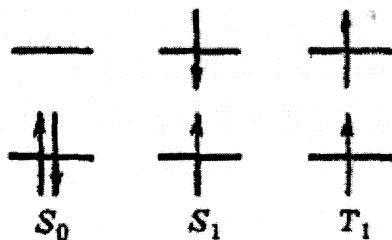


Рис. 8. Основное и возбужденные состояния молекул

Изобестические точки в спектрах. *Синглетные* и *триплетные* состояния молекул, основное и возбужденные состояния (рис. 8). Синглет-синглетное поглощение. *Принцип Франка-Кондона*. Типы переходов в органических соединениях: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$. Интекомбинационный синглет-триплетный переход (рис. 9). Триплет-триплетное поглощение. Связь между строением молекул и электронными спектрами поглощения. Время жизни возбужденных состояний. Различные механизмы дезактивации возбужденных состояний – переход внутримолекулярные безызлучательные, излучательные, с разрывом химической связи и межмолекулярный перенос энергии. Влияние заместителей, батохромный и гипсохромный сдвиг в спектрах.

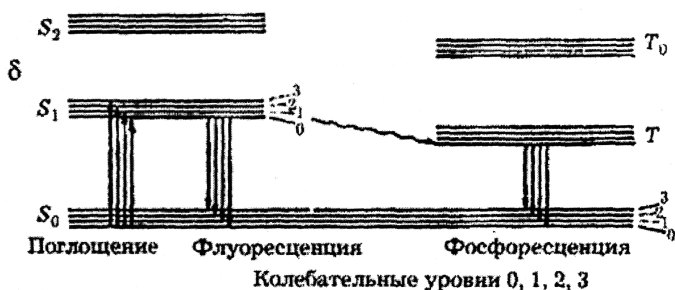


Рис. 9. Схема электронных переходов в молекуле

Флуоресценция и *фосфоресценция*. Образование возбужденных состояний в ходе химических реакций и при рекомбинации зарядов. Хемилюминесценция и электролюминесценция.

Инфракрасные спектры поглощения

Поглощение в ИК-области спектра связано с возбуждением колебательных уровней молекулы. Квантование колебательной энергии. Принцип Франка-Кондона. Связь ширины полосы колебательного спектра с геометрией молекулы в возбужденном состоянии. Характеристические частоты, соответствующие определенным связям и атомным группировкам в молекулах. Характерные интервалы частот: для валентных колебаний связей $X-H$ ($X=Si, P, S, C, N, O$) $2000-4000\text{ см}^{-1}$, для валентных колебаний двойных связей $C=C, C=N, N=N, C=O$ $1500-1950\text{ см}^{-1}$, для валентных и деформационных колебаний простых связей $X-Y$ $600-1500\text{ см}^{-1}$. Последний интервал содержит большое число хорошо определенных максимумов поглощения и используется для идентификации молекул разнообразных веществ. ИК-спектры снимаются на ИК-спектро-фотометрах. Чувствительными элементами в них являются тепловые детекторы – болометры. ИК-спектры используются для определения химической структуры соединений, поскольку каждая группа атомов имеет характерное поглощение, а также для количественной оценки соединений в различных смесях, тогда как электронные спектры поглощения и люминесценции дают сведения об электронной структуре, энергетических уровнях и энергетических параметрах молекул и веществ.

Спектры комбинационного рассеяния

Колебательные спектры, так же как ИК-спектры, возникают при *неупругом* рассеянии света молекулами. Неупругими называются процессы, в которых происходит передача энергии от одной из сталкивающихся систем к другой. В случае комбинационного рассеяния (КР) свет может передать энергию молекуле, возбудив один или несколько типов ее вращательного или колебательного движения, или, напротив, может приобрести энергию от молекулы, если эти внутренние движения уже возбуждены. Поскольку внутренние движения квантованы, передача энергии может происходить определенными порциями, по-

этому в рассеянном спектре содержатся частоты, сдвинутые на дискретные величины по отношению к частоте падающего света. Спектры комбинационного рассеяния являются эмиссионными спектрами, их получают, облучая образец интенсивным монохроматическим светом (предпочтительнее использование лазеров) и разлагая отраженный свет в спектрометре. В отраженном свете наблюдается линия монохроматического света ν_0 , кроме того, ряд слабых спектральных линий $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_K$ и ν_0 , расположенных симметрично относительно ν_0 . Разность $\nu - \nu_0$ соответствует характеристическим колебательным частотам молекулы. Следует подчеркнуть, что ИК-полосы регистрируются в видимой области спектра (длина волны монохроматического света), поэтому регистрация колебательных частот КР-методом более быстрая и точная, чем ИК-спектроскопией.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Метод ЭПР был открыт нашим соотечественником Е.К. Завойским в 1944 г. в Казанском госуниверситете. В физике магнитных явлений метод ЭПР играет огромную роль, позволяя эффективно определять спектры, обусловленные валентными электронами и электронами незаполненных оболочек: 3d-электронами (группа железа), 4d- и 5d-электронами (группа платины), 4f-электронами (группа редких земель – лантаноиды), 5f-электронами (группа урана – актиноиды).

Этот радиоспектроскопический метод используется для исследования соединений с неспаренными электронами на внешних орбиталях – свободных радикалов, молекул в триплетном состоянии, карбенов, нитренов и др., катионов и анионов, образованных из стабильных нейтральных молекул. Стабильные свободные радикалы, например трифенилметан $(C_6H_5)_3C\bullet$ или дифенилпикрилгидразил $(C_6H_5)_2N\text{---}N\bullet\text{---}C_6H_3(NO_2)_3$. Свободные радикалы и молекулы в триплетном состоянии являются промежуточными короткоживущими частицами во многих химических и физических процессах. Поэтому понятно, что информация об электронном строении и кинетических характеристиках промежуточных частиц имеет первостепенное значение для по-

нимания механизма этих процессов. Измерение спектров ЭПР ведется на ЭПР-спектрометрах, принципиальная схема приведена на рис. 10. Собственное вращение электронов (спин электрона) обуславливает наличие у них магнитного момента. Поэтому соединения с неспаренным электроном обладают результирующим спиновым моментом.

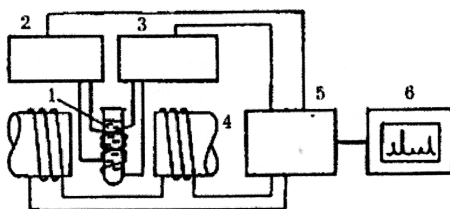


Рис. 10. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра:
 1 – образец; 2 – генератор радиоволн; 3 – детектор радиоволн;
 4 – электромагнит; 5 – блок управления; 6 – регистратор сигнала
 ЭПР и ЯМР

Если радикал поместить в постоянное магнитное поле H_0 , то магнитный момент электрона ориентируется параллельно или антипараллельно направлению этого поля. При этом энергетический уровень магнитного момента спина расщепится на два (рис. 11). Сигнал ЭПР появляется тогда, когда энергия расщепления ΔE , возрастающая с увеличением H_0 , сравнивается с энергией кванта высокочастотного электромагнитного поля $h\nu$. При выполнении этого условия электрон поглощает энергию электромагнитного поля и переходит с одного уровня на другой. Энергия расщепления и условие поглощения энергии высокочастотного поля определяются уравнением

$$\Delta E = g\mu_B H_0 = h\nu,$$

где g – безразмерная величина, g -фактор; μ_B – магнетон Бора, константа, имеющая значение $9,2773 \cdot 10^{-21}$ эрг/Э; ν – частота высокочастотного поля. При лабораторных значениях H_0 расщепление $\Delta E = h\nu < 10^{-3}$ эВ, поэтому используется СВЧ поле обычно с $\lambda = 3$ см ($\nu = 9$ ГГц), клистроны для его генерации, волноводы для транспортировки в ячейку с образцом и детектор,

регистрирующий поглощение падающего излучения, находящийся между полюсами электромагнита. Спектр ЭПР записывается как первая производная от функции интенсивности сигнала – напряженность магнитного поля при постоянной частоте ν . Если в молекуле имеются ядра, обладающие магнитным моментом, например, протоны, у которых спиновое квантовое число $I = 1/2$, то вблизи этих ядер эффективная напряженность магнитного поля $H_{эфф}$ будет определяться суммой напряженностей внешнего поля H_0 и внутреннего поля от магнитного ядра $H_{яд}$:

$$H_{эфф} = H_0 \pm H_{яд}.$$

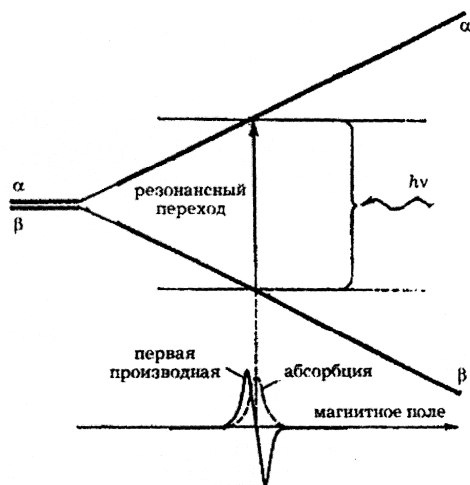


Рис. 11. Переход при электронном парамагнитном резонансе и соответствующий спектр

Благодаря этому энергетические уровни и, следовательно, резонансный сигнал расщепляются дополнительно, приводя к сверхтонкой структуре спектра (СТС). Число линий при сверхтонком расщеплении зависит от числа взаимодействующих ядер. Расстояние между соседними линиями дает константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Они не зависят от приложенного магнитного поля и пропорциональны вероятности пребывания электрона (плотности электрона) у данного ядра. Ши-

рина линий увеличивается при уменьшении времени жизни короткоживущих парамагнитных частиц. Спектроскопия ЭПР дает следующую информацию:

- доказательство образования радикалов и триплетных состояний и, таким образом, сведения о механизме молекулярных превращений;
- определение концентрации радикалов и триплетных состояний, которой пропорциональна интенсивность сигнала ЭПР (при этом для калибровки сигнала используются стабильные свободные радикалы известной концентрации, например, дифенилпикрилгидразил);
- g -факторы и константы СТВ, позволяющие судить о спиновой плотности и идентифицировать радикалы;
- доказательство триплетного характера частиц.

При изучении энергетических уровней ионов методом ЭПР используют магнитные дипольные переходы на частотах до 10^{11} см^{-1} между уровнями (для которых величина зеемановского расщепления не превышает нескольких обратных сантиметров). Для свободного иона или атома в состоянии с полным угловым моментом J и фактором Ланде g_j гамильтониан зеемановского взаимодействия не зависит от направления вектора напряженности магнитного поля H_0 :

$$\hat{H} = g_j \mu_B (H_0 \cdot J).$$

Но в твердом теле анизотропия взаимодействия относительно кристаллических осей:

$$\hat{H} = g_j \mu_B (H_0 i g_{ij} \bar{S}_j),$$

где $\bar{S}$ – эффективный спин. Можно изменять направление вектора H_0 и построить график зависимости $g(H_0/H_0)$, а затем определить компоненты g – тензора в главных осях согласно формуле

$$g \frac{h\nu}{\mu_B H_0}, g^2 = l^2 g_x^2 + m^2 g_y^2 + n^2 g_z^2,$$

где l , m и n – направляющие косинусы вектора H_0 относительно главных осей.

Вырожденный по J энергетический уровень в постоянном магнитном поле расщепляется эквидистантно по $(2J+1)$ подуровней.

Если образец не является монокристаллическим, то линии поглощения будут «размазаны». К уширению линий поглощения также приводит повышение температуры, взаимодействие между ионами исследуемого вещества. Поэтому эксперименты по ЭПР проводят при низких температурах и на разбавленном и исследуемом веществе.

Структуры и свойства полимеров, основных связующих полиграфических материалов. Молекулярные и надмолекулярные структуры полимеров и биополимеров

Структура – термин, принятый из биологии. Там определены первичные, вторичные и третичные структуры. **Первичная структура** – это последовательность присоединения атомов и звеньев – конфигурация макромолекул. **Вторичная** – конформация макроцепей: спиральная, зигзагообразная, клубковая, глобулярная, складчатая и полипептидная. Последняя – это знаменитая двойная спираль Крика-Уотсона. **Третичная структура** полимеров представляет собой различные ассоциаты или ансамбли из многих макромолекул, которых называют надмолекулярными структурами (НМС). В настоящее время известны следующие НМС полимеров: фибриллы, глобулы (из нескольких свернутых на себя макромолекул), ламели, сферолиты, дендриты, эдриты и полосатые структуры ("мозги"), домены.

До открытия синтеза стереорегулярных полимеров Циглером (ФРГ) и Натта (Италия) в 50-х годах полимеры считались бесструктурными. Господствовала теория "бахромчатой мицеллы", согласно которой полимер представляет собой систему из длинных и запутанных макромолекул, проходящих через микрорегулярные участки. Из-за большого набора времен релаксации макромолекул для их распутывания и упорядоченного расположения в кристаллическую решетку теоретически требовались бы многие годы, а стереорегулярные полиолефины легко

и быстро кристаллизовались. За это открытие Циглер и Натта получили Нобелевскую премию, до этого американский химик Лайнус Полинг был удостоен звания лауреата Нобелевской премии за открытие вторичной структуры белков. Затем он получил еще Нобелевскую премию мира.

Обычная вторичная структура ДНК открыта в 1953 г. Джеймсом Уотсоном из США и Френсисом Криком из Англии. Это знаменитая "двойная спираль Уотсона-Крика". За открытие двойной спирали Уотсон и Крик удостоены Нобелевской премии. Это открытие приобрело твердую и вполне определенную репутацию одного из наиболее выдающихся достижений в истории науки. Восхитительная красота двуспиральной модели ДНК – в той непринужденности, с которой объясняется одно из подлинных чудес – способность живого и самовоспроизводимого: стоит двум комплектарным нитям разойтись, как тут же будут готовы две "типографские" матрицы для создания двух идентичных копий. Это и есть молекулярная основа биологической наследственности.

Вторичные структуры возникают в биополимерных цепочках не при любых условиях, и их физика очень интересна. Увеличивая температуру или добавляя к воде некоторые низкомолекулярные вещества, можно вызвать, например, раскручивание спиралей – при этом происходит так называемый переход спираль-клубок. Название этого перехода связано с тем, что спиральная полимерная цепь довольно жесткая, а деспирализованная – клубок часто еще называют плавлением спирали. Это фазовый переход.

Аналогия с обычным плавлением твердого вещества усугубляется тем, что переход спираль-клубок при изменении температуры происходит очень резко – в узком температурном интервале – и сопровождается заметным поглощением теплоты, которая уходит на разрыв стабилизирующих спираль водородных связей; при плавлении разрушаются не отдельные нитки спирали (что было бы аналогично выплавлению отдельных ячеек кристаллической решетки), а сразу весьма длинные куски – это кооперативность.

Пример третичной структуры – глобулярный белок триазофосфатизомеразы. Его третичная структура имеет вид плотно сжатого комка и называется глобулой.

Третичная структура ДНК изучена мало, потому что макромолекулы ДНК очень длинные (числом мономерных звеньев достигает до десяти миллиардов) и формируют пространственные структуры не сами по себе, а в комплексе с белками (размером которых по сравнению с ДНК очень малы).

Кроме глобулярных, бывают еще *фибриллярные* белки, где молекулярные цепи по несколько штук связываются в "косички" – фибриллы (волокна); например, коллаген сухожилий.

При ухудшении качества растворителя в парном взаимодействии звеньев начинает превалировать притяжение, т. е. сталкивающиеся попарно звенья как бы на некоторое время слипаются. Ясно, что когда притяжение звеньев достаточно сильны, в макромолекуле должны произойти переход типа газ–жидкость: участки полимерной цепи "сконденсируются сами на себя" и вместо весьма разреженного полимерного клубка возникает плотная сконденсированная "капля" – полимерная глобула. Этот переход и называется переходом *клубок-глобула*. Глобулярное состояние очень часто встречается не только у белков, но и во многих других системах – от ДНК до макроскопических полимерных сеток.

В пятидесятых годах почти одновременно появились теория Каргина-Китайгородского-Слонимского об упорядоченности (структурообразовании) полимеров и экспериментальные данные (электронномикроскопические микрофотографии) А. Келлера, Е. Фишара, Н. Бакеева и др., подтверждающих эту теорию.

Таким образом, исследования лауреатов Нобелевской премии Полинга, Уотсона, Крика, Циглера, Натта, Флоры, Каргина, Тобольского, Бакеева, Волькенштейна, Джейла, Манделькерна, Бундерлиха, Френкеля и других определили начало и значимость структурных исследований полимеров.

В настоящее время структуру полимеров рассматривают на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Молекулярное строение – это конфигурация и конформация микромолекул.

Надмолекулярная структура (НМС) – это фиксированные многими методами исследования в объеме полимера области различной степени упорядоченности, размер которых существенно превышает размеры отдельных макромолекул конкретного полимера.

Особенности того или иного метода позволяют выявить области гетерогенности широкого масштаба – от десятков сотен ангстрем до микронов и миллиметров. Этими областями могут быть кристаллиты, ламели, фибриллы, сферолиты, дендриты, эдриты и т. д., иными словами следует говорить о многоступенчатой структурной организации полимеров.

Структура полимеров – это взаимное расположение в пространстве, внутреннее строение и характер взаимодействия между единичными элементами, образующими макроскопическое полимерное тело.

Структуру любого тела рассматривают как набор постепенно усложняющихся подсистем, обладающих ограниченной автономностью. На одном из уровней набора существует некая "выделенная" подсистема, которая предопределяет основные свойства рассматриваемого тела. В полимерах такая главная подсистема – макромолекула. Макромолекула сама по себе обладает достаточной сложной структурой.

Хотя многие свойства полимеров в конечном счете определяются их молекулярным строением, но эти свойства выявляются, передаются через все последующие уровни НМС. В.А. Каргин отмечал, что практически все возможности в реальности свойства полимерных систем закодированы в структуре отдельных макромолекул, но реализуются они на уровне надмолекулярной организации, и, следовательно, в большей степени зависят от способа конденсации отдельных макромолекул в твердую систему или концентрированный раствор.

Уровни НМС классифицируют по трем признакам: геометрическим, кинетическим и термодинамическим.

Говоря о первых, необходимо, прежде всего, указать на шкалу масштабов надмолекулярной организации, задаваемой методами измерений, и степень сложности (последовательности) уровней.

Различают рентгено-электронномикроскопический и оптический уровни НМС: первый охватывает диапазон размеров от десятков до сотен тысяч ангстрем (кристаллиты, ламели); ко второму можно отнести образование размером в несколько микрон – миллиметров (сферолит).

Для установления последовательности уровней экспериментально нужно выяснить, является ли рассматриваемый элемент НМС первичным структурным образованием, или, в свою очередь, собран из более простых элементов. Следовательно, можно характеризовать термином "сборка" основной универсальный механизм образования более высокой уровней НМС.

Например, огромное многообразие надмолекулярных форм в кристаллизующихся полимерах может быть собрано из элементарных ламелей.

По кинетическим и термодинамическим признакам НМС делят на стабильные и нестабильные. Кинетический характер НМС связан с подвижностью соответствующих структурных элементов.

Мера кинетической стабильности – время жизни элемента НМС. Оно зависит от внешних факторов, например, температуры. Введение времени жизни элемента позволяет учесть как длительность проведения эксперимента, используемого для регистрации НМС в полимерах, так и устойчивость структурных элементов к длительности внешних воздействий, например, механических. Если время воздействия силы больше времени жизни структурного элемента, то система ведет себя как неупругая, т. е. перестройка НМС происходит с поглощением энергии. В противоположном случае структурные элементы упруги и перемещаются (разрушаются) как целое.

В зависимости от того, находятся ли структурные элементы при температуре выше или ниже температуры фазового перехода, различают термодинамическую стабильность и нестабильность.

НМС по геометрическим признакам можно также разделить организованные и неорганизованные, с точки зрения наличия или отсутствия дальнего порядка в расположении элементов. В свою очередь, организованные структуры могут быть дискретными, т. е. сохраняющими форму, размеры, границы с

окружающей средой во время наблюдения. Дискретным структурам можно противопоставить флуктуационные (статистические) образования в полимерах. Все дискретные структуры, термодинамически стабильны, а флуктуационные – нестабильны и обладают конечным временем жизни, которое, однако, может быть больше времени наблюдения.

Организованные структуры обычно дискретны и термодинамически стабильны. Последние ниже температуры фазового перехода обладают и кинетической стабильностью. При температуре выше фазового перехода термодинамическая стабильность утрачивается, хотя при этом кинетическая стабильность может еще долго сохраняться.

Кристаллизующиеся полимеры в конденсированном состоянии обычно образуют структуры организованные, дискретные, термодинамически стабильные. Все некристаллизующиеся гибкоцепкие полимеры в блоке способны лишь к образованию флуктуационных структур большой или меньшей стабильности. Кристаллы, жидкие кристаллы и суперкристаллы – организованные, дискретные, термодинамически и кинетически стабильные структуры. Глобулы – дискретные, термодинамически стабильные, но неорганизованные образования. Любые морфозы в аморфных полимерах флуктуационны, кинетически стабильны, но не организованны.

Поскольку значительная роль в описании НМС отводится отдельной макромолекуле выбранной в качестве основной подсистемами, поскольку изменение такой важной характеристики макромолекулы, как ее конформационное состояние, позволяет, прежде всего, судить о наличии НМС.

Конформация представляет собой физическую характеристику макромолекулы, производную от конфигурации. Формально "переход" от конфигурации к конформации производные посредством теплового (микроброунов) движения звеньев и боковых групп. *Конформация* – переменное распределение в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу; оно характеризуется постоянными валентными углами и переменными ориентациями химических связей. При полностью заторможенном внутреннем вращении конформация совпадает с конфигурацией.

Макромолекула способна принимать бесконечно большое число "мгновенных" конформаций, изменяющихся только за счет внутреннего теплового движения. Как и в случае конфигурации, уместна следующая схема иерархии конформаций:

- конформация звена, включающая конформацию боковых групп или скелетных атомов. Конформацию последних нельзя рассматривать в отрыве от связанных с ними радикалов, что обусловлено существованием поворотных изомеров в макромолекулах, отвечающих нескольким состоянием с минимумами гипсовых энергий. Из-за существования различных конформаций звеньев макромолекула в целом представляет собой сложную "смесь" поворотных изомеров;

- ближний конформационный порядок, т. к. во взаимном расположении звеньев также может проявляться поворотная изомерия;

- дальний конформационный порядок, возникающий из-за квантомеханического (обменного) взаимодействия, например, оказавшихся слишком близко боковых радикалов. Из-за этого цепь на достаточно большом протяжении может приобрести спиральную конформацию;

- конформация цепи в целом – размеры и конкретная форма, которую макромолекула приобретает в результате теплового движения (статистический клубок), либо в результате сил дальнего действия конформация может фиксироваться, например, водородными связями или силами электростатической или лиофобной природы.

Одна из простейших конформаций – полностью вытянутая макромолекула (транс-зигзаг); но такая форма реализуется редко, например, при кристаллизации полимеров в поле механических сил.

С другой стороны, если изолированную макромолекулу поместить в вакуум, то из-за когезии между звеньями цепь "выпадает на себя", образуя очень компактные и плотные глобулы.

В кристаллизирующихся полимерах встречается складчатая конформация цепи. В белковых веществах – полипептидная конформация.

Сведения о геометрии в реальных конформациях удалось получить на основе статистического анализа модулей цепей, состоящих из многих звеньев.

Рассмотрим конформации молекулы полиэтилена с молекулярной массой 280000. Такая молекула состоит из 20000 групп. Поскольку длина связи C–C равна 1,54 Å, то длина цепи равна 30800 Å. При условии постоянства валентных углов между двумя соседними связями полностью вытянутая цепь должна иметь плоскую зигзагообразную трансконформацию по всей длине. Эта конформация является наиболее выгодной в кристалле. Расстояние между концами такой цепи составляет 25300 Å. Расчет показывает, что число поворотных изомеров для такой молекулы имеет порядка 32^{0000} , т. е. около 10^{10000} . Это число столь велико, что в молекуле не реализуются все возможные конформации. Если принять для конформации модель с постоянными валентными углами и заторможенным вращением, то расстояние между концами цепи полиэтилена молекулярной массы 28^{0000} равно 493 Å.

В среде растворителя происходит дополнительное изменение средних размеров макромолекулы. Это связано взаимодействием растворителя и полимера. Если более выгодным является контакт молекул растворителя с макромолекулами (хороший растворитель), то происходит еще большее расширение клубка полимерной цепи вследствие "расталкивания" сегментов цепи молекулами растворителя. Если молекулы растворителя отталкиваются от макромолекул (плохой растворитель), то статистический клубок сжимается. Экспериментально обнаруженное расстояние между концами молекулы ПЭ в растворе при θ -температуре оказалось равным 529 Å. Это значение находится в хорошем соответствии с теоретически рассчитанным значением 493 Å, приведенным выше.

Конформационные переходы клубок-глобула и спираль-клубок

Типичная конформация свободно-сочлененной цепи из большого числа звеньев – это клубок. Длина макромолекулы ДНК, входящей в состав хромосом человека, – около метра; ес-

ли бы не гибкость цепей ДНК, если бы они были жестки, как спицы, то как бы мы упаковывали и хранили их в клеточном ядре размером 10^{-6} м?

Конформацию клубка макромолекулы принимают в хорошем растворителе, где отталкивание звеньев доминирует. Качество растворителя может ухудшаться, например, при добавлении в раствор плохого растворителя, осадителя или изменении температуры.

Ясно, что когда притяжение звеньев станет достаточно сильным, в макромолекуле должен произойти переход типа газ-жидкость: участок полимерной цепи "сконденсируются сами на себя" и вместо весьма разряженного полимерного клубка возникает плотная сконденсированная "калия" – полимерная глобула. Этот переход и называется переходом клубок-глобула. Интерес к полимерным глобулам и переходам клубок-глобула было первоначально вызван потребностями молекулярной биофизики. Дело в том, что макромолекулы белков-ферментов – одни из наиболее важных биологических макромолекул – обычно существуют в живой клетке в виде плотных глобул. При нагревании или изменении состава растворителя, в котором находятся белки, они могут денатурировать – резко терять свою биохимическую активность. Денатурация белка является весьма резким кооперативным конформационным переходом с выраженным тепловым эффектом. Первых исследователей перехода клубок-глобула вдохновляла мысль, что изучение этого перехода поможет понять механизм денатурации белков. Действительно, есть предположение о том, что при денатурации плотная глобулярная структура разрушается и макромолекула переходит в клубковую конформацию.

Впоследствии выяснялось, однако, что нельзя провести однозначное соответствие, между переходом клубок-глобула, и денатурацией белков. Вместе с тем оказалось, что сам по себе переход клубок-глобула весьма своеобразен и необычен, и это стимулировано незатухающий интерес к изучению его проявлений в самых разных полимерных системах. Сегодня мы знаем, что глобулярные состояния очень часто встречаются не только у белков, но и во многих других системах – от ДНК до макроско-

пических полимерных сеток, надмолекулярных структур полимеров, и что, соответственно, многие распространенные явления в физикохимии полимеров – от образования компактной формы ДНК до коллапса полимерных сеток – могут быть описаны как переходы типа клубок-глобула. Такое широкое понимание роли перехода клубок-глобула стало возможным после появления в 1968 г. работы Лифшица И.М. К настоящему времени имеется достаточно много экспериментальных работ, посвященных наблюдению описанного перехода клубок-глобула, происходящего при понижении температуры несколько ниже – точек или изменении среды. Для наблюдения перехода клубок-глобула в отдельной макромолекуле был использован ряд экспериментальных методик: обычное рассеяние света, измерение вязкости осмотического давления, исследование упругого нейтронного рассеяния, двойного лучепреломления в потоке, ядерный магнитный резонанс высокого разрежения, молекулярная спектроскопия и др. Теоретическое и экспериментальное изучение этого перехода, безусловно, очень важно с фундаментальной точки зрения. В биополимерах обнаружены три типа переходов клубок-глобула: коллапс полимерных сеток, образование контактной формы ДНК и денатурация белков.

Конформационный переход спираль-клубок

В сополимерах метакриловой кислоты с 2-гидроксиэтилметакрилатом и метилметакрилатом, имеющих преимущественно синдиотактическую структуру, обнаружен конформационный переход от компактной к вытянутой спирали.

При фиксированном рН вытянутая цепь полиакриловой кислоты лучше флокирует, чем клубок.

О стержнеобразной конформации, установленной ранее лишь для полипептидов со спиральной структурой, в водорастворимом синтетическом полиакрилоамиде с заряженными группами и о переходах спираль-клубок сообщено в работах. Всякая макромолекула представляет собой кооперативную систему, т. к. из-за ограниченности свободы вращения вокруг ковалентных связей положение ближайших и близких соседей

(звеньев) взаимозависимы. Это касается *линейных взаимодействий*. Но линейная память оказывается в определенной мере фундаментальным кооперативным свойством, т. к. накладывает определенные ограничения и на *объемные взаимодействия*. Особенно отчетливо это проявляется в случае дифильных, или амфифильных сополимеров, имеющих мономеры двух сортов, А и В, обладающие различной растворимостью. Допустим, что мономер А растворим хорошо, а мономер В нерастворим вовсе. Даже если сополимер АВ представляет собой блок-сополимер, нерастворимый блок *не может выпасть в сплошной осадок*, так как линейная память включает в себя ближний конфигурационный порядок и при образовании осадка исключаются все конформации о существенными нарушениями валентных углов или связей. Тем более линейная память исключает контакты между слишком близко (вдоль цепи) расположенными звеньями типа В. Этот запрет распространяется и на отдельные нерастворимые звенья и на их олигоады. В результате агрегации, и парных или множественных пространственных взаимодействий нерастворимых звеньев могут возникнуть *вторичные макромолекулярные структуры* вулканизационного или конденсационного типа; в обоих случаях клубки имеют поджатые конформации.

Изолированная макромолекула при температуре ниже θ – температуры (для систем с БКТС, для систем с НКТС то же справедливо выше θ – температуры) должна быть компактной. Такой переход можно наблюдать только в очень разбавленном растворе, когда макромолекуле не с кем взаимодействовать, кроме себя самой. В противном случае она гораздо охотнее (с тем же выигрышем энергии, но с гораздо меньшей потерей энергии) будет взаимодействовать с другими макромолекулами и вместе с ним выпадает из раствора в осадок. При таких малых концентрациях для наблюдения за поведением отдельных макромолекул требуются очень чувствительные методики, и экспериментально переход клубок-глобула был зафиксирован методом поляризованной люминесценции в растворе полимеров со специально введенными антраценовыми метками. Птицын и Эйзнер, предлагая теорию перехода клубок-глобула, учли не только парные взаимодействия, но и тройные взаимодействия, и

предсказали существование перехода клубок-глобула несколько ниже θ -температуры, причем этот переход носил характер фазового перехода первого рода.

Развивая теорию глобула-клубок Лифшиц, Гросберг и Хохлов решили задачу о *компактизации макромолекулы*. Компактизацию клубков наблюдали на дифильных сополимерах в различных средах. Термодинамически образование глобул в аморфных полимерах энергетически не выгодно, но кинетически оно весьма вероятно, чем и объясняется относительно частое наблюдение *надмолекулярных структур глобулярного характера*. Свойства разбавленных водных растворов полиамфолитов изучены в зависимости от состава сополимеров, температуры, pH среды, добавки низкомолекулярных электролитов и комплексообразования с другими полимерами. Показано, что сополимеры, содержащие приблизительно эквимольное количество кислотных и основных мономеров показывают минимум вязкости в воде, что объясняется образованием внутримолекулярных ионных контактов между противоположными зарядами. В зависимости от pH среды полиамфолиты ведут себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. Вблизи изоэлектрической точки (ИЭТ) вязкость проходит через минимум, где силы притяжения противоположно заряженных групп настолько велики, что обуславливают образования более компактных частиц, чем конформации невозмущенных гауссовых клубков. В результате этого вязкость полиамфолитов вблизи ИЭТ имеет гораздо меньше, чем вязкость ионных полимеров в θ -точке. Повидимому, в ИЭТ макромолекулы полиамфолита начинают коллапсировать. Часть мономерных звеньев в середине клубка, выжимая растворитель, конденсируется в компактную глобулу, состоящую в основном только из звеньев полимера. Это обстоятельство позволяет рассматривать полиамфолитов в ИЭТ в качестве удобного объекта для изучения фазового состояния полимерных молекул.

Исследованы двойное лучепреломление в потоке и вязкость водных растворов амфотерных сополимеров в зависимости от состава сополимеров, ионной силы раствора и pH среды и гидродинамические параметры показали, что в кислой среде макромо-

лекулы полиамфолитов сильно развернуты. В щелочной среде ($\text{pH}=13$) характеристические вязкости и константы седиментации макромолекул амфолита слабо зависят от молекулярной массы сополимера, что указывает на формирование при $\text{pH}=13$ компактных частиц, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями метилвинилпиридиновых групп, образующих неполярное "ядро". В растворе такая компактная частица удерживается за счет гидратации карбоксильных групп. В таком случае добавление органического растворителя – предпочтительно сольватирующего метилвинилпиридиновые (фрагменты) – разрушают "ядро" таких частиц, разворачивая их до состояния статического клубка.

Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Впервые идея о структурной неоднородности аморфных полимеров была выдвинута в работах Каргина, Слонимского, Китайгородского и Бакеева еще в конце 50-х годов. На основании, главным образом, данных электронно-микроскопических наблюдений была создана пачечная теория строения аморфных полимеров. В дальнейшем эта идея получила развитие в работах Аржакова, Иеха, Джойля, Робертсона, Асаубекова и др.

Необходимо подчеркнуть, что единственным экспериментальным фактом, противоречащим идее о структурной упорядоченности аморфных полимеров, является идентичность среднеквадратичных расстояний между концами полимерной цепи аморфного полистирола в блоке (по данным нейтронного рассеяния) и в растворе. Однако это противоречие может быть устранено, если принять компромиссные модели упорядоченного состояния аморфных полимеров Аржакова, Бакеева и Кабанова Линденмейера, в которых соединены элементы, присущие статистическому клубку и упорядоченной (гетерогенной) структуре.

Совокупность известных экспериментальных данных, полученных с привлечением различных физических методов, позволяет рассматривать аморфные полимеры как микрогетерогенные образования, в которых существуют упорядоченные области с размерами порядка десятков нанометров. Эти микрон неоднород-

ности носят флуктуационный характер, поэтому они не имеют ярко выраженных фазовых границ, что сильно затрудняет их обнаружение при использовании многих физико-химических методов исследования. Видимо, этим главным образом и объясняется отсутствие в настоящее время единой модели строения аморфных полимеров.

Совершенно очевидно, что кристаллические полимеры являются микронеоднородными системами.

Неоднородность строения полимеров не может не отразиться на механических свойствах, подобно тому, как неоднородности низкомолекулярных кристаллов (дислокации) сильно влияют на их механические свойства. Это влияние проявляется в том, вследствие существования дислокаций реальные кристаллы способны пластически деформироваться и разрушаться под действием напряжений, значение которых на несколько порядков меньше, чем предел прочности идеальных кристаллов. Более того, оказывается, что в случае полимеров структурная неоднородность является одним из необходимых условий, обеспечивающих их способность и пластической деформации.

Для кристаллизующихся полимеров под простыми элементами часто понимают кристаллиты, в аморфных полимерах – домены или посторонние включения или даже физические зацепления макромолекул.

Непрерывно растущие потребности народного хозяйства требуют все большего количества полимерных материалов для решения самых разнообразных практических задач. Эти потребности могут быть удовлетворены в основном двумя путями: синтезом новых полимеров с новыми свойствами и модификацией, свойств уже известных полимеров; производство которых освоено промышленностью. Вряд ли следует ждать, что в скором времени будут синтезированы какие-то новые полимеры, выпуск которых сможет быть организован в таких масштабах, как производство полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов, полиэфиров. Поэтому можно ожидать, что структурная модификация свойств полимеров, в ближайшее время получит большое распространение.

В этой связи особое значение приобретает модификация свойств аморфных и кристаллических полимеров путем их структурообразований, виды которых затем определенным образом влияют на их физико-механические свойства.

Изменение конформационного состояния отдельной макромолекулы – по сравнению с конформацией цепи, свободной от внешних напряжений, – позволяет судить о наличии или отсутствии НМС.

Использование метода Монте-Карло позволило заключить, что по мере увеличения концентрации растворов (вплоть до 80 %) отдельная структура цепи при большой плотности заполнения соответствует конформации неупорядоченного клубка в растворителе, независимо от того, находится макромолекула в хорошем, плохом или θ -растворителе. Несмотря на то, что эти расчеты достаточно убедительны, тем не менее, необходимы экспериментальные данные о конформациях макромолекул в конденсированном аморфном состоянии.

Недавно эти сведения удалось получить методами малоуглового рассеяния нейтронов (МРН) и рентгеновских лучей. Исследования проводили на образцах ПММА, ПС, и ПОЭ. Анализ распределения интенсивности в области углов рассеяния, наиболее близких к первичному пучку, позволил определить прежде всего радиусы инерции отдельных макромолекул, находящихся в растворах различной концентрации, в расплавах кристаллизующихся полимеров или аморфном состоянии. Оказалось, что во всех случаях размеры макромолекул соответствуют невозможным значениям, необходимых в θ -растворителях (табл. 2).

Таблица 2

Параметры молекул ПС, определенные различными методами

Концентрация меченных молекул, % масс	$(S^2), \text{\AA}$		$M \cdot 10^{-3}$	
	блочный образец, МРН	θ - раствор	Осмометрия	МРН
0,5	80,87	84-88	96,2	98
5,0	86,84	84-88	97,2	98
1,48	280	240-260	890	860

Далее, изменение молекулярных масс (ПС от 20 тыс. до 1 мин; ПЭ – от 1400 до 80 тыс.) полимеров показало, что для молекул конденсированном состоянии выполняется соотношение $\langle S^2 \rangle = kM$, полученное Флори для цепей в виде невозмущенного статистического клубка.

При отжиге параметры клубков не изменяются, т. е. размеры макромолекул в конденсированном состоянии соответствовали равновесным. В расплаве ПЭ радиус инерции не зависел от температуры. Аналогичные результаты получены методом МРН при изучении концентрированных растворов и блока атактического ПС.

Таким образом, исследования МРН в блочном ПММА, ПС, концентрированных растворах ПС, расплавах ПЭ подтвердили предсказания Флори – окружающие молекулы в конденсированном состоянии не оказывают какого-либо ограничивающего влияния дальнего порядка на полимерную цепь, которая ведет себя как обычный статистический клубок. В аморфном состоянии конформации ближнего порядка должна быть близка к конформациям с минимумов гиббсовой энергии для изолированных цепей. Оказалось, что суммарное число связей в гош-положении для клубка молекулы ПЭ составляет 50 %, что способствует появлению закрученных конформаций сегментов и всей цепи в целом.

В изотактических полимерах, таких как ПП, наиболее низкую энергию имеют спиральные конформации. Экспериментально наиболее характерные, реально встречающиеся конформаты могут быть определены с помощью ИК-спектроскопии. В расплаве ПЭ при 150 ° зарегистрированы нерегулярные конформеры типа гош-транс-гош, гош-гош, транс-гош и т. п. Позднее он же показал, что при нагревании ПЭ даже в области от 122 до 130 ° возрастает концентрация транс-гош конформаторов вместе транс-транс, и это возрастание становится особенно разным при плавлении. Соотношения между регулярными и нерегулярными конформерами для расплава оказалось таким же, какое характерно для статистического клубка. Первые признаки упорядочивания макромолекул (возникновение несовершенных кристаллов) были замечены при нагревании образца до 183 К. Аналогичные выводы об отсутствии

протяженных регулярных участков были сделаны на основании изучения рамановских спектров расплавов ПЭ и ПП.

Расчеты и анализ дифракционных данных показали, что вероятность образования их параллельно уложенных сегментов весьма мала.

Надежные экспериментальные данные о молекулярной упаковке получают из радиальных функций распределения (РФ Р), построение которых проводят на основании большеугловых рентгено- и электронограмм путем Фурье-преобразования или на основании расчетов для определений модели взаимного расположения макромолекул. Максимумы РФР соответствуют расстояниям между ближайшими соседями С-С. По мере увеличения числа одинаковых расстояний как в цепи, так и между соседними цепями в ПС широкий пик РФР от 5,2 до 8 Å включает около 700 межатомных расстояний.

В образцах закаленного и отожженного атаксического ПС, изотактического ПС, полученных в стенообразном состоянии, ближайшие сегменты в соседних молекулах стремятся уложиться параллельно, но эти области упорядоченности не более 15 Å, т. е. существуют только структуры ближнего порядка в аморфном ПС.

Обнаружено параллельное расположение сегментов в каучуках на расстояниях 15 Å.

На основании данных ЯМР можно говорить о наличии в растворе ПЭ небольшого числа доменных образований лишь флуктуационного происхождения, время жизни которых 10^{-4} .

Если не принимать во внимание явно артефактные электронномикроскопические снимки, то на многих микрофотографиях можно видеть так называемые доменные структуры. Отчетливо видны весьма однородные по размерам области, диаметр которых обычно составляет 100 Å. Размеры упорядоченных областей во много раз превышают таковые для областей ближнего порядка, определяемых на основе дифракционных исследований. Домены имеют очень четкие границы, обособлены и отчетливо выделяются на фоне некой матрицы. Объем их составляет 50 %. Во многих работах авторы говорят о преимущественно параллельной укладке большого числа (в сочета-

нии $10 \times 100 \text{ \AA}^2$ уложится несколько сотен обрезков макромолекул) протяженные молекулы образуют нерегулярные складки.

Рассмотрены возможности рассеяния очень холодных нейтронов (ОХН) для исследования надмолекулярных структур частично кристаллизующихся полимеров: полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полиэтилена низкого давления (ПЭНД). В табл. 3 представлены параметры НМС образно, определенных с помощью ОХН.

Таблица 3

Параметры НМС полимеров, определенные с помощью ОХН,
рентгенографии, калориметрии и ИКС

Поли- мер	Т, К	l_0 , н м	$l_{ок}$, нм	l_{oa} , нм	σ , н м	$2l_{ок}$ $L_{кр}$	Δd , $\text{э} / \text{см}^3$	Рентгеног		Калориметр		ИКС		
								Лк, нм	х	T^0 пл.	х	$\frac{CH^3}{10^3 \cdot C}$	$\frac{-C = C -}{10^3 \cdot C}$	$\frac{-CH_2 -}{10^3 \cdot C}$
ПЭВД	120	2,6	9,0	3,7	1,0	0,7		22	0,73	136	0,73	0,73	3,9	0,14
ПЭНД								14	0,45	107	0,30	0,43	147	0,47
ДПЭ	297	2,6	9,0	3,7	0,45	1,2	0,116	22,1	0,71					
СЭА	297	3,0	8,6	4,5	0,95	—	—	16	0,65	130	0,50	0,76	22	12,2
ПТМЭ	297	4,0	12	6,0	0,35	1,2	0,8							

Здесь l_0 – эффективный размер неоднородности; $l_{ок}$ – эффективный размер кристаллита; l_{oa} – эффективный размер аморфной фазы; Δd – переходная плоскость на границе двух фаз; σ – толщина переходного слоя.

Надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров

Значительные успехи достигнуты в исследовании механических свойств структурирующихся полимеров, и в установлении связи этих свойств с молекулярной и надмолекулярной структурами.

Развитие методов конформационного анализа привело к созданию статистической механики макромолекул, исчерпывающим образом изложенной в фундаментальных монографиях. Вряд ли кто-нибудь решится отрицать, как свойства материалов, так и многочисленные тонкости передачи генетической инфор-

мации в значительной степени определяются пространственной структурой макромолекул, их конформацией и НМС. Термин "макромолекула" введен Штаудингером в 1922 г. Лейхе привел 133 типов макромолекулярных веществ. Природные и некоторые синтетические макромолекулярные вещества использовали в промышленных целях задолго до детального выяснения полимерной структуры их молекул.

Наличие кристаллов в полимере заметно влияет на многие его физические свойства (механические, оптические и т. д.). Определение кристаллической структуры полимера (и структуры более высокого порядка), кроме того, еще одно звено в цепи понимания явлений, начинающихся при катализе и полимеризации. Результатом этих двух процессов является получение полимера определенного молекулярного строения. Молекулы в свою очередь упаковываются в кристаллы, а кристаллы образуют сферолиты. Эти процессы определяют свойства, которыми обладает полимер. Подобно тому, как способ упаковки молекул определяет кристаллическую структуру, способ агрегации кристаллитов определяет морфологию кристаллизующегося полимера. Интересно изучить условия, в которых образуются кристаллы и морфологические единицы (НМС), а также механизм кинетики кристаллизации полимеров.

Обычно определение строения кристаллов делится на две части. Первая, более простая, состоит в определении размера, формы и симметрии элементарной ячейки. Изучение многих полимеров остановилось пока на этой стадии. Вторая стадия, для которой прямые методы обычно не применимы, состоит в определении положения атомов внутри элементарной ячейки; при решении этой задачи можно использовать любую вспомогательную информацию, чтобы предположительно описать возможные варианты положений атомов. В размерах часто приходится иметь дело со спиральными конформациями макромолекул. Подбор кристаллических структур полимеров и поиск современной литературы облегчен существованием обзора Миллера.

Одним из критериев, определяющих способность полимера кристаллизования, является регулярность построения макромолекулы. Однако для кристаллизации не требуется абсолютной

регулярности – часто бывает достаточно, чтобы цепь была лишь приблизительно регулярной. Так, кристаллизация оказывается возможной, если два заместителя при одном атоме не слишком различаются по размеру или молекулы мономеров, входящих в сополимер, достаточно близки по размеру и форме.

Другим фактором, влияющим на способность полимера кристаллизоваться, считается эффективность упаковки цепей. Лауреат Нобелевской премии Натта сформулировал правило, согласно которому "кристаллизация обычно возможна только тогда, когда наилучшая возможная упаковка цепей ведет к образованию кристаллов, плотность которых не будет заметно ниже, чем плотность аморфного полимера».

Полагая, что данный полимер достаточно регулярен и имеет соответствующую эффективность упаковки, нельзя все же быть уверенным, что он будет кристаллизоваться. Необходимо найти условия, кинетически благоприятные для такого прекращения, чтобы за время наблюдения действительно была обнаружена кристаллизация. Поэтому отсутствие кристалличности в полимерах, для которых предполагается наличие структурной регулярности, может быть, скорее всего, проблемой кинетики кристаллизации. Чаще всего получаемые монокристаллы полимеров в простейшей своей форме представляют собой плоские пластины (**ламели**), характеризующиеся следующими типичными размерами (по порядку величины) – и толщина 100 Å стороны пластины до 1 мк. Эти пластины представляют собой ромбовидные образования, иногда с усеченными вершинами, при этом оси *a* и *b* кристаллографической решетки соответствуют длинной и короткой диагоналям ромба, а ось *c*, вдоль которой направлены молекулярные цепи, перпендикулярна плоскости кристалла.

Основной особенностью полимерных монокристаллов, отличающей их от кристаллов низкомолекулярных соединений и во многом предопределяющей специфику их механических свойств, является складчатая конформация цепей в пределах монокристаллов. Под этим понимают следующее. Рентгеновскими методами показано, что оси макромолекул располагаются перпендикулярно плоскости монокристаллической пластины. Поскольку длина макромолекулы составляет 10^4 Å, а как указы-

валось выше, характерная толщина пластины равна $100 \text{ \AA}$, необходимо принять, что в пределах монокристалла макромолекулярная цепь сложена сама на себя. Для того чтобы реально представить себе порядок этих величин приведем следующий пример. Пусть у полиэтилена толщина пластины составляет $120 \text{ \AA}$. Это означает, что макромолекула складывается приблизительно через каждые 100 атомов углерода, т. е. молекула с молекулярным весом 10^5 складывается всего около 70 раз. В месте изгиба макромолекул на широких гранях кристалла, называемых поверхностями складывания, вследствие резкого изгибания цепи с неизбежностью возникают напряжения, приводящие к отклонению от идеальности в пластину не рядом с местом, из которого они вышли, а в некотором удалении или вообще не возвращаются, т. ч. при многократном вхождении одной и той же цепи в пластину образуются петли, концы цепей и другие более или менее дефектные участки. Это приводит к тому, что поверхность складывания не может рассматриваться как принадлежащая монокристаллу. Вследствие этого следует различать величину периода складывания (большого периода), равную полной толщине пластины, и толщину собственно монокристалла. Существование дефектной поверхности складывания в монокристаллах важно для понимания их свойств.

Общность явления складывания для самых различных полимеров и очевидное влияние этой особенности структуры полимерных кристаллов на их свойства, привлекли внимание многих исследователей, пытающихся дать общее объяснение причин и закономерностей складывания цепей при кристаллизации. В настоящее время сложились два подхода к этим вопросам. Один из них (А. Петерлин и Е. Фишер), связывают регулярность складывания с термодинамикой кристаллизации. Другой (Ф. Прайс), Дж. Лауритцен и Дж. Гоффман, Ф. Франк подходит к складыванию цепей как следствие чисто кинетических явлений.

В реальных условиях кристаллизации из разбавленных растворов образование новой кристаллической фазы происходит путем наложения ламелей с формированием многослойных пластин, причем рост кристаллов осуществляется по дислокационному механизму, развитому Ф. Франком. Получившиеся при

этом структуры террасоподобного или пирамидального типа обладают большим числом локальных или рассеянных дефектов. Поэтому в строгом смысле данного выше определения эти структуры не являются монокристаллами, а представляют собой более сложную форму надмолекулярной организации кристаллических полимеров. Однако в научной литературе их обычно относят к классу монокристаллов, пренебрегая в таком определении существованием дефектов. Тем не менее, именно рассмотрение дефектов позволяет перейти от идеализированной картины поведения монокристалла к реальным свойствам полимерных дефектных кристаллов. Такие многослойные образования могут иметь уже размеры, различаемые методами оптической микроскопии, т. е. достигающие величин порядка десятков микрон.

В настоящее время большинство исследователей считают, что кристаллизация высокомолекулярных соединений путем складывания макромолекул на себя является наиболее распространенным, хотя и не единственно возможным способом надмолекулярной организации полимерных кристаллов и присуща практически всем полимерам. Развитие кристаллической структуры происходит путем параллельной укладки сложенных макромолекул в плоские образования – пластины, или ламели. Последние и являются тем первичным элементом, дальнейшая укладка которых приводит к образованию всего многообразия надмолекулярных структур в полимерах. Таким образом, способ укладки полимерных цепей в пластинах предопределяет их ориентацию в более сложных структурах, равно как и изменение ориентации макромолекул при деформировании полимера.

Толщина пластин (и величина большого периода) непосредственно зависит от температуры кристаллизации. С приближением температуры кристаллизации к температуре плавления полимера происходит резкое увеличение толщины пластины, так что, например, для полиэтилена могут наблюдаться величины большого периода 200–300 Å и даже больше. При этом, обычно не наблюдается "насыщения" процесса увеличения большого периода, даже при весьма большой длительности отжига. Поэтому иногда полагают, что предельным (равновесным)

случаем является все же кристаллизация выпрямленных, а не сложенных цепей, однако, реализация такой формы кристаллизации крайне затруднена. Тем не менее, описаны случаи образования кристаллов из выпрямленных цепей. Это имеет место, если кристаллизация проводится при температурах, очень близких к температуре плавления, или при использовании очень высокого давления. Например, Б. Вундерлих и др., получили такие кристаллы при давлениях порядка 5–7 тысяч атмосфер. Любопытным случаем образования кристаллов полиэтилена из выпрямленных цепей является кристаллизация в процессе полимеризации этилена под действием радиоактивного излучения, а также в том случае, когда кристаллизация осуществляется при продавливании полимера через капилляр вблизи температуры плавления, т. е. под высоким давлением и при сильной вынужденной ориентации цепей.

Величина большого периода в монокристаллах может изменяться, также при отжиге полимеров, при этом существенное значение имеет как температура, так и продолжительность отжига. Данные такого рода в настоящее время имеются в большом количестве, и они также не обнаруживают тенденции к "насыщению" величины большого периода. Интересно и важно заметить, что увеличение большого периода при отжиге носит необратимый характер, т. е. при охлаждении образца уменьшения размеров больших периодов не происходит. Это свидетельствует в пользу представления о том, что равновесной является выпрямленная, а не складчатая конформация цепи.

Тип растворителя и температура кристаллизации влияют на форму ламелей. Полиэтилен при кристаллизации из растворов в ксилоле, толуоле, тетрахлорэтилена, трихлорэтаноле и октане образуют ромбовидные кристаллы. В этих же растворителях наблюдались ромбовидные кристаллы, усеченные до различных степеней вдоль большой оси. Иногда в октане и диоксане образуются шестигранные ламели. В метаноле – фибриллярные структуры без складывания макромолекул.

При прочих равных условиях сложность кристаллических образований повышается с увеличением молекулярного веса по-

лимера. Размеры усеченных граней ромбовидных кристаллов тоже возрастает с повышением молекулярного веса полиэтилена.

Наблюдаемая картина надмолекулярной организации более сложна у образцов, закристаллизованных из концентрированных растворов или расплавов полимеров. В таких образцах возникают существенные изменения в характере упаковки макромолекул, в особенности на границах раздела кристаллических структур. Прежде всего, уже при кристаллизации полимеров из растворов небольших концентраций наблюдается появление "проходных" цепей, т. е. макромолекул, участвующих одновременно в образовании двух соседних ламелей. Наряду с "проходными" цепями, предполагается и появление на поверхности кристаллов нерегулярных складок типа больших петель. Согласно современным представлениям, по крайней мере 50 % макромолекул могут покинуть кристалл, образуя на его поверхности неупорядоченные области в виде статистических клубков. Вероятно, что часть таких цепей образует проходные молекулы или большие нерегулярные петли.

Теперь рассмотрим, как происходит рост кристаллов полипропилена в различных растворителях.

Изотермическую кристаллизацию различных фракций полипропилена, молекулярного веса 44000–600000 Коима, проводил следующим образом. Исходный образец растворял в α -хлорнафталине при 200 °. Затем раствор с концентрацией полимера 0,005 вес, % охлаждая на воздухе до 130 °С и выдерживая при этой температуре 20 часов. После этого охлаждал до комнатной температуры со скоростью 2 °/мин. Морфология кристаллов изменялась в зависимости от таких факторов как температура, скорость охлаждения, молекулярный вес и вид растворителя (была проведена кристаллизация также в карбитоле). При 80 ° в течение 20 часов в α -хлорнафталине образовались дендритные структуры, которые не отличаются от структур, выросших при 90 ° в декалине.

При повышении температуры до 100 ° наблюдали плоскостные образования, которые Коима назвал "ламелями", а Каргин, Горина – "столбчатыми" образованиями. При быстром охлаждении раствора от 200 ° до комнатной температуры выросли

фибриллы, а при изотермической кристаллизации (20 часов при 80 °, и более медленном охлаждении – ламели).

В другом растворителе – карбитале – в аналогичных условиях растут ламелярные структуры толщиной 200 Å, которые имели более фибриллярный характер. По данным рентгеновской дифракции образования в карбитале имеют моноклинную структуру. Молекулы складываются вдоль плоскости (010). Все эти наблюдения позволили Коима предложить следующий механизм роста монокристаллов полипропилена на ранней стадии происходит агрегация фибрилл с толщей приблизительно равной 300 Å. Хотя электронная дифракция не представлена, Коима предполагает, что оси макромолекулярных цепей параллельны продольному направлению фибрилл – вдоль плоскости (010). Следующий шаг развития – это возникновение ламелей, диократных элементов – многокристаллов полипропилена, которые связаны "проходными фибриллами". Постоянно размеры агрегатов ламелей увеличиваются с образованием в конечном результате "столбчатых" структур, которые наблюдаются очень часто и приняты как монокристаллы полипропилена.

Фибриллярные кристаллы

Важной формой надмолекулярной организации полимеров, занимающей промежуточное положение между монокристаллами и сферолитами, являются фибриллярные кристаллы, по внешнему виду напоминающие собой плоские ленты и характеризующиеся большой величиной отношения длины к толщине. Образованию структур такого типа способствует большая скорость охлаждения расплава или очень высокая скорость испарения растворителя из относительно концентрированного раствора, повышенная жесткость полимерной цепи и т. п. Можно полагать, что фибриллярные кристаллы являются вырожденной формой пластинчатого монокристалла, развивающегося в условиях, способствующих преимущественному росту одной из его граней, молекулярные цепи в фибриллярных кристаллах ориентированы перпендикулярно длиной оси фибриллы, что является прямым следствием факта складывания цепей в ламелях.

Но, останавливаясь более подробно на рассмотрении вопросов морфологии и механизма образования фибриллярных кристаллов, укажем только, что если пластинчатые кристаллы являются основной структурной составляющей фибриллярных кристаллов, то последние, в свою очередь, являются тем основным структурным элементом, из которых построены сферолиты. Фибриллярный кристалл является той структурой, через образование которой происходит развитие от ламелярной структуры к сферолиту. В целом можно представить себе следующую схему – образование пластинчатых кристаллов из сложенных цепей, агрегирование пластин в высокоупорядоченные образования (монокристаллы) или образования с постоянно увеличивающейся дефектностью (деформированные пирамиды дендритные образования, овоиды) вплоть до фибриллярных кристаллов, и, наконец, агрегирование фибриллярных кристаллов в сферолиты. Эта картина представляет собой лишь грубую схему, т. к. на отдельных стадиях структурообразования может происходить искажение или вырождение низких структурных форм, а сам процесс структурообразования состоит не из последовательно развивающегося механического складывания простейших надмолекулярных структур в более сложные, а из параллельно происходящих процессов одновременного формирования всех уровней надмолекулярного порядка.

Дендриты

Дендриты в общем случае называют древовидные скелетные кристаллы, рост которых начинается с образования ствола, под определенными кристаллографическими углами к которому у развиваются первичные и вторичные ветви. Дендриты обычно образуются при охлаждении (до комнатной температуры) растворов полимеров в хороших растворителях. Тенденция к такому росту повышается при увеличении молекулярного веса полимера, быстром охлаждении раствора или испарении растворителя. Например, при скоростях охлаждения меньше чем 50 град/мин дендритные кристаллы полиэтилена сохраняют общие черты монокристаллов. При осаждении из ксилола и тетрахлорэтилена

образовавшиеся структуры имеют в основном ромбовидные формы. В простейших дендритных кристаллах развиваются зубчатые растущие грани. Эти грани образуются из плоскостей складывания. При снижении температуры кристаллизации могут развиваться такие грани.

Обычно дендритные кристаллы полимеров имеют пластинчатое строение. Однако по данным некоторых авторов полипропилен образует новый тип дендритов, структурным элементом которых является не пластина, а фибрилла. При кристаллизации полипропилена из разбавленных растворов (растворители: декалин и ксилол), как в изотермических условиях, так и при медленном охлаждении образуются тонкие и длинные фибриллы, диаметр которых по данным электронной микроскопии составлял 100 Å. Можно было также наблюдать и образование боковых веток, расположенных почти перпендикулярно первоначальной фибрилле. Изменяя температурные условия, авторам удалось получить большое разнообразие ветвистых и игольчатых кристаллов, которые являлись результатом дендритного роста. Как и в случае разбавленных растворов, кристаллизация полипропилена в тонких пленках начинается с образования фибрилл с тем только отличием, что они, как правило, переходят в фибриллярные ленты. Эти ленты и представляют собой дендритные стволы, на которых сначала в виде выступов кристаллографическими углами, начинают расти первичные ветви, образуя подобие одностороннего и двустороннего "гребешка", "зубцами" которого являются определенные Фибриллы диаметром 100 Å.

Характер роста таких "гребешков" и, вследствие этого, и разнообразие дендритных структур, будет определяться соотношением скоростей роста ствола и его первичных ветвей по одну и другую сторону ствола. Так, одинаковая скорость роста боковых ветвей приводит к образованию очень интересных "столбчатых" кристаллов, в которых уже не различаются первоначальные ленты и которые выглядят так, как будто они построены из уже заготовленных Фибрилл в результате их упаковки перпендикулярно направлению преимущественного роста.

Характерной особенностью таких дендритов является, во-первых, то, что их боковые ветви – фибриллы снова агрегируются в ленты, которые в свою очередь могут стать стволами нового дендритного ветвления; во-вторых, образовавшиеся между боковыми растущими лентами пустоты будут заполняться новыми порциями вещества и при соблюдении определенных условий, такие структуры могут образовывать сплошные плоскости. Толщина плоскости 120 Å. Образованные путем зарастания дендритов плоскости всегда содержат пустоты, которые заполняются поступлением вещества из раствора, в результате чего образуются зародыши роста новой плоскости. При многократном повторении такой процесс заканчивается образованием многослойного кристалла. Самая верхняя плоскость этого кристалла еще не достроена, так что можно различить отдельные фибриллы, из которых возникают такие плоскости.

Электронная дифракция, полученная с отдельных участков таких кристаллов, показала, что оси молекул располагаются в плоскости структуры. Электронная дифракция, полученная от монокристаллов дает четкие рефлексy, исчезающие под электронным пучком, который разрушает, по-видимому, дифрагирующую способность образца, не влияя в то же время на его форму.

Эти данные заставляют думать о том, что келлеровский механизм образования кристаллических структур наложением плоскостей, по-видимому, не является единственным для кристаллизующихся полимеров.

Сферолиты

Наиболее распространенной формой кристаллизации полимеров являются сферолиты – надмолекулярные структуры, наблюдающиеся в настоящее время, практически для всех классов кристаллизующихся полимеров. Как общее правило, под сферолитом поднимают трехмерное образование, симметричное относительно центра, но в тонких пленках диаметр сферолита больше толщины пленки и тогда образуется двумерный сферолит, представляющий собой, в сущности, шаровой слой, выре-

занный поверхностями, пленки из трехмерного сферолита. В реальных случаях размеры сферолитов могут быть от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров.

Сферолитные структуры являются весьма сложными надмолекулярными кристаллическими образованиями. Поэтому для понимания места сферолитов в общей морфологической картине надмолекулярного строения полимеров важно выявить следующие вопросы: каковы последовательные стадии и механизмы образования сферолитов; каково расположение (ориентация) макромолекулярных цепей в сферолитах и, наконец, как ведут себя сферолиты в процессе деформирования полимеров, оказывая тем самым то или иное влияние на механические свойства полимерных материалов.

Исследование процессов кристаллизации низкомолекулярных соединений и полимеров показало, что необходимым условием образования сферолитных структур является рост кристаллов в высоковязкой среде и большая перенасыщенность системы, в которой проходит кристаллизация, эти условия наиболее полно реализуются при кристаллизации полимеров из расплавов или концентрированных растворов. Роль высокой вязкости среды в процессе образования сферолитов была объяснена рядом теорий.

Многочисленные оптические, электронографические и микродифракционные исследования тонкого строения сферолитов различных полимеров со всей очевидностью показали, что сферолиты состоят (построены) из множества кристаллических фибриллярных (или пластинчатых) превышающихся в направлении радиуса элементов, которые растут радиально из одного центра. Радиальные кристаллы имеют совершенно одинаковую ориентацию, а радиальное направление таких фибрилл определяется периодическим расщеплением или разветвлением растущих фибриллярных кристаллов на определенных расстояниях по длине фибриллы и под определенными небольшими углами по всему сферолиту. В некоторых случаях, например, при формировании кольцевых сферолитов, фибриллы могут в процессе роста самопроизвольно скручиваться и кристаллографическое направление при этом постепенно поворачивается относительно

радиуса, образуя право- или левовращающие спирали, если смотреть вдоль радиуса сферолита. Прямые измерения показали, что ширина этих фибриллярных элементов составляет величину порядка 100 Å.

Было показано, что во всех изученных к настоящему времени сферолитах макромолекулярные цепи ориентированы более или менее перпендикулярно направлению радиуса. Во многих случаях оказалось, что они расположены строго перпендикулярно осям фибрилл, ориентированных по радиусу, в других – лежат под некоторым углом к ним, но при этом угол наклона никогда не бывает меньше 60°. В случае полиэтилена было показано, что макромолекулы в сферолитах расположены перпендикулярно радиусу сферолита, а ось в кристаллографической решетки ориентируется вдоль радиуса. Монокристаллы полиэтилена, выращенные из разбавленных растворов, развиты преимущественно вдоль оси α (длиной диагонали ромба). Долгое время не удавалось найти объяснение этому эффекту, и тем самым казалось затруднительным установить связь между морфологией монокристаллов, полученных из разбавленных растворов, и пластинчатых или фибриллярных кристаллов в сферолитах, закристаллизованных из расплавов. И только в работе Х. Кейта было показано, что кристаллы полиэтилена, выращенные в условиях, близких и таковым при кристаллизации из расплава, оказываются сильно усеченными и обнаруживают наиболее быстрый рост вдоль оси b . Был осуществлен непрерывный переход от монокристаллов с преимущественным ростом вдоль оси α – как одного предельного случая, к сферолитам, состоящим из ламелей, также образованных складчатыми цепями, но значительно вытянутыми вдоль оси b , как другого крайнего случая.

Таким образом, между всеми основными кристаллическими формами полимеров существует тесная связь. Все кристаллические формы одного полимера (монокристаллы, фибриллы, сферолиты) характеризуются одной и той же кристаллографической решеткой, т. е. одним типом упаковки макромолекул в кристалле.

Отличие же между формами заключается в различной ориентации кристаллитов относительно основного направления рос-

та данной структуры – длины фибриллы или волокна, радиуса сферолита, внешних параметров монокристалла, и в различной упаковке пластин и фибрилл друг относительно друга.

В настоящее время концентрация, согласно которой скрученная фибрилла является основной морфологической единицей сферолита, является общепризнанной. Предполагаются различные модели такой фибриллы, причем каждая из таких моделей объясняет лишь часть наблюдаемых экспериментальных фактов. Широко распространена модель "келлеровской спирали", хотя она и остается весьма дискуссионной. Согласно этой модели фибрилла периодически закручивается в радиальном направлении. Такое предложение связано с попыткой установить корреляцию между моделью скрученного кристалла, следующей из измерений двойного лучепреломления с существованием тангенциально ориентирования молекулярных цепей. Однако Е. Фишер пришел к выводу, что морфологической структурной единицей сферолита является пластинчатый монокристалл, при этом кристаллиты, составляющие сферолит, периодически меняют свою ориентацию вдоль радиуса сферолита и закручиваются подобно лопастям винта.

На примере сферолитов полиэтиленсебацната было показано существование как скрученных фибриллярных лент, составляющих кольцевые сферолиты (при исследовании которых в поляризованном свете наблюдаемый мальтийский крест имеет зигзагообразную форму), так и обособленных пластинчатых монокристаллов, однотипно ориентированных в направлении радиуса. Независимым подтверждением описанной выше модели строения сферолита являются результаты измерения светорассеяния от сферолитов. Было показано, что коэффициент преломления, измеренный в тангенциальном направлении, периодически изменяется вдоль радиуса, в то время как коэффициент преломления, измеренный в радиальном направлении, остается постоянным. Именно такой картины следовало ожидать для модели, в которой кристаллографическая ось b направлена вдоль радиуса, а направления осей a и c периодически изменяются по радиусу.

В процессе образования отдельных сферолитов удается различить три этапа:

- образование зародыша кристаллизации, как правило, им является единичный кристалл, который вначале растет в форме палочки, а затем начинает расщепляться на концах с образованием все более и более разветвленных структур типа "снопа";
- радиальный рост дискретных фибриллярных кристаллических структур (первичная кристаллизация).

Дальнейшая кристаллизация расплава, оставшегося между фибриллами (так называемая, вторичная кристаллизация). Однако и после завершения кристаллизации часть материала остается "аморфной", т. е. не входит в кристаллическую решетку. Этот материал, наряду с сегментами макромолекул на поверхностях складывания в пластинах обуславливает наличие аморфной компоненты в закристаллизованном полимере. Роль этих аморфных областей в механических свойствах полимеров весьма велика. При кристаллизации полиэтилена из концентрированных растворов в парафине Х. Кейт, Ф. Падден и Р. Вадимски впервые обнаружили так называемые межкристаллитные связи, которые образованы в основном макромолекулами, закристаллизованными при вытянутых конформациях макромолекул. Показано, что в процессе кристаллизации полимера происходит его фракционирование по молекулярному весу и степени регулярности. В результате этого процесса, после того как основная масса полимера оказывается закристаллизованной, на границах возникших структур сказываются низкомолекулярные примеси, которые кристаллизуются при более высоких степенях переохлаждения, а также нерегулярные цепи, неспособные к кристаллизации, в виде аморфных прослоек. Доля межкристаллической массы определяется составом полимера и кинетикой кристаллизации и существенно влияет на свойства материала. Таким образом, при характеристике надмолекулярной организации блочного полимера границы раздела структур имеют существенное значение.

Наряду с большим числом работ по исследованиям кристаллизации из растворов и расплавов в литературе имеются данные по исследованиям особенностей структур в блоках. Следует заметить, что в блоке обнаружены все основные морфологические формы надмолекулярной организации, которые были

получены из растворов. Келлер на основе экспериментальных данных пришел к выводу, что рост кристаллов полиэтилена в обоих случаях происходит по одному механизму.

Изложенный выше материал можно сформулировать в виде одного из важнейших положений современных представлений о надмолекулярном упорядочении в кристаллических полимерах – положения о непрерывности перехода от габитуса монокристалла к габитусу сферолита" (А. Кейт); рассмотренные выше морфологические формы играют роль промежуточных ступеней в этом непрерывном переходе. Структурообразование может остановиться на каком-либо промежуточном этапе, но может завершиться и образованием наиболее развитых форм, при этом в морфологическом отношении образующиеся структуры могут принимать сколь угодно причудливые и сложные формы, что определяется уже не принципиальными особенностями кристаллизации полимеров, а любыми случайными причинами.

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых особенностей процессов образования надмолекулярных структур из расплавов и растворов полимеров.

Кристаллизация полимеров, как и низкомолекулярных соединений, описывается кинетическим уравнением М. Авраами, т. е. процесс кристаллизации начинается со стадии образования зародышей и последующего их роста. Показано, что степень переохлаждения является одним из важнейших параметров, определяющих скорость фазового превращения и морфологию возникшего кристалла. Температура кристаллизации определяет величину периода складывания макромолекул. Отсюда и зависимость температуры плавления полимера от величины периода складывания или от температуры кристаллизации.

Полимерный расплав можно рассматривать как многокомпонентную систему, содержащую цепи разной длины и разной степени регулярности. Низкомолекулярные и нерегулярные цепи играют роль примесей, и при кристаллизации имеет место своеобразное "фракционирование" полимера. В результате такого процесса происходит накопление примесей у поверхности растущих граней и последующее вытеснение их от растущего фронта. Скорость роста и скорость диффузии примесей опреде-

ляют морфологию возникающих кристаллов. Характеристическая ширина растущей грани (δ):

$$\delta = \frac{D}{G},$$

где D – коэффициент самодиффузии расплава; G – скорость роста.

При малых степенях переохлаждения системы, когда значение D высоко и G мала, основной морфологической единицей являются ламели, ширина которых определяется отношением этих параметров. При понижении температуры кристаллизации преобладающей становится микрофибриллярная структура.

Другая важная особенность процесса кристаллизации полимеров связана с зависимостью морфологии структур от предыстории расплава или раствора, т. е. от условий предшествующих плавлению или растворению. Как правило, повышение температур расплава и продолжительности плавления и приводит к резкому уменьшению скорости последующей кристаллизации и увеличению размеров образующихся структур. Аналогичные эффекты наблюдаются и в растворах. Однако это влияние оказывается не беспредельным и после достижения некоторой температуры, лежащей на несколько десятков градусов выше равновесной температуры плавления, предыстория расплава перестает оказывать заметное влияние на процесс кристаллизации. С чем это может быть связано? Для этого кратко рассмотрим современные представления о структуре полимеров в аморфном состоянии.

Аморфные полимеры также представляют собой упорядоченные системы, которые состоят из агрегатов макромолекул в виде пачек цепей. Такие пачки удается наблюдать не только в твердых стеклообразных полимерах, но и в растворах в каучуках и даже в расплавах при температурах, намного превышающих температуру плавления полимеров. Кристаллизация в потоке при температурах выше плавления доказывает существование структурных элементов в расплавах. Была обнаружена тиксотропия в расплавах, которая объясняется замедленностью восстановления структуры после деформации. Переходя через предел сдвиговой прочности в расплавах объясняется разрушением первичной структуры. Было также обнаружено структуро-

образование во время деформации расплава. При введении незначительного количества низкомолекулярных веществ вязкость расплава некоторых полимеров значительно понижается, что объясняется эффектом межструктурного (межпачечного) "смазывания". Таким образом, выше температуры плавления или' растворения существуют какие-то структуры, которые играют роль готовых зародышей при последующей кристаллизации. При увеличении температуры расплава скорость зародышеобразования резко падает.

Теория Тарнбала-Фишера о структурообразовании (кристаллизации) в конденсированных системах

В 1949 г. Д. Тарнбаллом и Дж. Фишером были получены уравнения для описания линейной скорости роста новых фаз в конденсированных системах. Эти уравнения лежат в основе тех теорий кристаллизации полимеров, которые были развиты в последние годы П. Флори и Л. Менделькерном, Дж. Гоффманом и Дж. Лауритценом и т. д. В основе всех исследований кинетики кристаллизации полимеров лежит допущение о том, что процесс кристаллизации состоит из двух стадий: образования зародышей и последующего их роста. Зародыши возникают в точках, беспорядочно распределенных по всему объему образца. Они могут появиться либо мгновенно в начальный момент кристаллизации, как только достигнута заданная температура, либо образование зародышей может происходить в течение всего процесса кристаллизации. Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным трехмерным. При этом образующиеся структуры имеют, соответственно, форму стержней, дисков и сфер. Линейные размеры частиц увеличиваются во времени. В конечном счете, растущие сталкиваются, и вся масса превращается в новую фазу.

Кинетика кристаллизации полимеров преимущественно исследована дилатометрическим методом. В этих исследованиях измерялась суммарная скорость зародышеобразования и роста кристаллов.

К сожалению, до настоящего времени отсутствуют надежные методы измерения скорости зародышеобразования. Линейную скорость роста частиц можно определить микроскопическими методами. Сочетая суммарную скорость с линейной скоростью роста структур в первом приближении можно вычислить скорость зародышеобразования.

В 50-е годы было принято, что рост кристаллов низкомолекулярных веществ определяется процессом вторичного зародышеобразования. Согласно этим представлениям, молекула кристаллизующегося вещества, диффундируя через переохлажденный расплав, раствор или пар, попадает на растущую кристаллическую грань. Затем молекула должна переместиться вдоль грани в положение, которому соответствует минимальная свободная энергия, т. е. до конца заполненную область растущей грани. Процесс протекает быстро с образованием кристаллического мономолекулярного слоя. Следующей стадией, которая определяет скорость процесса, является создание нового вторичного зародыша на поверхности совершенной кристаллической грани. Скорость вторичного зародышеобразования должна повышаться при увеличении степени переохлаждения. Эта закономерность лежит в основе теории, которая была названа теорией вторичного зародышеобразования.

Теория вторичного зародышеобразования исходит из того, что при температуре кристаллизации в системе существует уже готовый зародыш из регулярно сложенных полимерных цепей. Рост сферолита включает также образование новых кристаллитов вблизи уже существующих.

Присутствие уже возникшего кристаллита влияет на ориентацию и организацию соседних аморфных областей. При этом кристаллическое значение свободной энергии, необходимой для исследуемого вторичного зародышеобразования должно быть меньше, чем первичной нуклеации.

Энергия образования зародыша на уже завершенной поверхности кристаллов (ΔT) зависит от многих факторов (степень переохлаждения, длина цепи, геометрия зародыша, вид растворителя и т. д.).

Энергия образования зародыша в случае двумерного роста описывается следующим уравнением:

$$\Delta T = 2\sigma\xi b_o, \quad (1)$$

где ξ – число молекул в боковой грани зародыша

$$\xi = \frac{2\sigma_e - RTl_n(\frac{x-l+1}{x}) - RT \ln U_2}{\Delta T_n - RT \frac{U_m}{U_1}(U_1 - X_1 U_1^2) - RT \frac{U_2}{X}}, \quad (2)$$

в котором x – длина макромолекулярной цепи; σ и σ_e – свободные поверхностные энергии зародыша в продольном и поперечном направлениях к цепи; ΔT_n – свободная энергия плавления структурного элемента; U_m и U_1 – молярные объемы структурного элемента и растворителя; X_1 – параметр энергетического взаимодействия полимер-растворитель; U_1 и U_2 – объемные доли растворителя и полимера в смеси.

Для случая трехмерного зародышеобразования:

$$\Delta T = \Pi^{1/2} \rho \xi \delta, \quad (3)$$

где

$$\xi = \frac{4\sigma_e - 2RTl_n U_2 - 2RT(\frac{x-l+1}{x})}{\Delta T_n - RT \frac{U_2}{x} - RT(\frac{1}{x-l+1}) - RT \frac{U_m}{U_1}(U_1 - X_1 U_1^2)} \quad (4)$$

и ρ – число полимерных цепей в торце зародыша:

$$\rho = \frac{4\Pi\sigma^2}{(\Delta T_n)^2 - [RT \frac{U_2}{x} + RT \frac{1}{x-l+1}]^2}. \quad (5)$$

При $x > 10^4$ получим:

для случая двумерного зародышеобразования

$$\Delta T = \frac{4b_o\sigma\sigma_e - 2RT \ln U_2}{\Delta T'_n}; \quad (6)$$

для случая трехмерного зародышеобразования

$$\Delta T = \frac{8\Pi\sigma^2\sigma_e - 4RT \ln U_2}{(\Delta T'_n)^2}; \quad (7)$$

если растворители хорошие, то

$$\Delta T_n' = \Delta T_n - RT \left(\frac{U_m}{U_1} \right) (U_1 - X_1 U_1^2), \quad (8)$$

пренебрегая параметром взаимодействия полимер – растворитель X_1 , ΔT_n^1 может быть приравнено к ΔT_n . Здесь специально последовательно приведены выводы уравнения (8), чтобы подчеркнуть, где начинается пренебрежение параметром энергетического взаимодействия X_1 во всех дальнейших кинетических уравнениях. Известно, что взаимодействие полимер-растворитель играет важнейшую роль в процессе образования кристаллов. Используя приближение Менделькерна:

$$\Delta T = \frac{\Delta h_f (T_{nl} - T)}{T_{nl}}, \quad (9)$$

где Δh_f – теплота плавления структурного элемента; T_{nl} и T – температуры плавления и кристаллизации; $\Delta T = T_{nl} - T$ – степень переохлаждения системы, после преобразования получаем для случая двухмерного зародышеобразования

$$\Delta T = (4b_o \delta \delta_e - 2\delta RT \ln U_2) T_{nl} / \Delta h_f \Delta T, \quad (10)$$

для случая трехмерного зародышеобразования

$$\Delta T = (8\Pi \delta^2 \delta_e - 4\delta \Pi RT \ln U_2) T_{nl}^2 / \Delta h_f^2 (\Delta T)^2, \quad (11)$$

где $\ln U_2$ – представляет собой вероятность выбора необходимых кристаллических последовательностей звеньев из двухкомпонентной смеси полимер-растворитель.

Как видно, из этих уравнений, по мере разбавления полимера растворителем, необходимо значительно повысить степень переохлаждения, чтобы появились зародыши на готовой поверхности. Линейная скорость роста сферолитов в общем случае имеет вид:

$$G = U_2 G_o \exp\left[-\frac{ED}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta T}{RT}\right], \quad (12)$$

где G_o – предэкспоненциальный множитель; E_D – энергия активации переноса веществ через поверхность кристалл-жидкость;

для случая трехмерного роста получаем

$$\ln G = \ln U_2 + \ln G_o - \frac{ED}{RT} - (8\pi\alpha^2\delta^2\delta_e / R\Delta h_f - 4\pi\delta^2 T \ln U_2 / \Delta h_f) T_{nl}^2 / T(\Delta T)^2, \quad (13)$$

для случая двухмерного роста

$$\ln G = \ln U_2 + \ln G_o - \frac{ED}{RT} - (4b_o\delta\delta_e / R\Delta h_f - 2\delta T \ln U_2 / b_o\Delta h_f) T_{nl} / T(\Delta T). \quad (14)$$

Коэффициент α^2 характеризует степень понижения ΔT в случае гетерогенного зародышеобразования (изменяется от нуля до единицы), и $\alpha^2 = 1$ для случая гомогенного зародышеобразования.

Почти все кристаллизующиеся полимеры кристаллизуются из растворов и из расплавов в виде ламелей, в которых молекулы складываются. Период складывания зависит от температуры кристаллизации, увеличиваясь с ростом температуры. Для многих полимеров он 100 Å.

Дискретные изменения температуры кристаллизации как в сторону повышения, так и в сторону понижения, приводят к соответствующим ступенчатым изменениям периода складывания молекул в ламели.

При малых степенях переохлаждения системы параметры Δh_f , δ , δ_e , T_{nl} , δ_o и E_D не изменяются (или очень незначительно изменяются) с изменением температуры кристаллизации. Поэтому зависимости $\ln \delta$ от $T_{nl} / T\Delta T$ или $T_{nl}^2 / T\Delta T^2$ практически прямолинейны. Например, по данным Буна и Анку, только зависимость $\ln \delta$ и $T_{nl} / T\Delta T$ прямолинейна. Это позволило им заключить, что здесь происходит двухмерное зародышеобразование. Подобное разделение кристаллизующихся полимеров по механизмам зародышеобразования не совсем верно. Для определения механизма зародышеобразования необходимо знать действительные значения T_{nl}^o и E_D (T_{nl}^o – равновесная температура плавления полимера). Обе эти величины неоднозначны ни для одного полимера. Для полиэтилена высокой плотности, например, экспериментально

определяемая величина T_{nl}^o равна 138° . Теоретическое значение, вычисленное Флори: $145 \pm 10^\circ \text{C}$. Для полипропилена по литературным данным равна 170° , в отдельных случаях приводятся значения $186,5^\circ$. Причина различных величин T_{nl}^o заключается с особенностью полимерных систем. Для полимеров характерен большой набор времени релаксации. Поэтому значение термодинамических параметров полимерных систем чаще всего – это величины, которые постоянно экспериментально уточняются и приближаются, в конечном счете, к гипотетическим величинам. Манделькерм с сотрудниками повышают экспериментально определяемые значения T_{nl} различных полимеров на $5\text{--}20^\circ$, и применяют эти значения для анализа данных по уравнениям (13, 14). Авторы подбирали такие значения T_{nl} , которые давали прямолинейные зависимости $\ln \delta$ как от $T_{nl}/T\Delta T$ так и от $T_{nl}^2/T\Delta T^2$. Они получили для 17 различных полимеров прямолинейные параллельные друг другу зависимости $\ln \delta$ от $T_{nl}/T\Delta T$, от $T_{nl}^2/T\Delta T^2$, что позволило выделить некоторые параметры линейной скорости роста структур как "универсальные" (табл. 4).

Таблица 4
Универсальные параметры линейной скорости
роста сферолитов из расплавов

Зависимость	$! \frac{d(\ln \delta + \frac{E_o}{RT})}{d(\Delta T_m / T\Delta T)}$	$! \frac{d(\ln \delta + \frac{E_o}{RT})}{d(T_{nl}^2 / T\Delta T^2)}$	$\ln \delta_o$	E_d
$\ln \delta$ от $T_{nl}/T\Delta T$	263	–		24,5
$\ln \delta$ от $T_{nl}^2/T\Delta T^2$	–	9,0		15,2

Несколько слов об определении E_d . При исследовании кинетики кристаллизации полимеров из расплавов чаще всего для

вычисления E_δ применяют эмпирическую формулу Вильямса-Ландела-Ферри:

$$E_\delta = \frac{C_1 T}{C_2 + T - T_\delta}, \quad (15)$$

где T_δ – температура стеклования полимера; $C_1 = 4120$ кал/моль; C_2 – в зависимости от вида полимера принимают значения от $51,6^\circ\text{K}$ до 130°K .

Значение C_2 для каждого полимера подбирают таким образом: графически строят зависимость $\lg \delta + \frac{4120}{C_2 + T - T_\delta}$ от $1/T\Delta T$. Принимая для C_2 различные величины (например, $C_2 = 50$, $C_2 = 75$ и $C_2 = 100$) находят единственное значение, которое дает прямолинейную зависимость. Так, например, для полистирола $C_2 = 75^\circ\text{K}$, но часто применяют $C_2 = 51,6^\circ\text{K}$.

Показано также, что E_δ для всех кристаллизуемых полимеров колеблется в пределах $2\text{--}20$ ккал/моль. Мэгилл применял усредненное произвольное значение E_δ , равное 3 ккал/моль. Следует подчеркнуть, что E_δ тоже не имеет общепринятых значений ни для одного полимера.

Все приведенные данные относятся к процессам роста кристаллов из расплавов полимеров, где $U_2 = 1$ и, соответственно, уравнения (13, 14) превращаются в более упрощенные: исчезает член $\ln U_2$.

Из анализа литературных данных очевидно, что исследованию кинетики кристаллизации полимеров из растворов исследовано значительно меньшее число работ. При этом отсутствие значений ряда параметров линейной скорости роста сферолитов из расплавов и растворов затрудняет количественный анализ экспериментальных данных с точки зрения теории вторичного зародышеобразования. Так, например, применена теория вторичного зародышеобразования для анализа экспериментальных

данных скорости роста кристаллов из растворов, но авторы сравнивают количественные данные линейной скорости роста кристаллов из растворов различной концентрации при одной и той же температуре кристаллизации. Это неправильно, т. к. необходимо провести сравнение при одинаковой степени переохлаждения.

Из приведенного выше материала можно сделать некоторые выводы. Механизмы образования надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров все же не совсем ясны. Наименее изучена проблема связи между монокристаллами, фибриллами, растущими из разбавленных растворов и достаточно полноохарактеризованными, и более сложными структурами, обнаруживаемыми при кристаллизации полимеров из умеренноконцентрированных и концентрированных растворов или же в образцах, закристаллизованных из расплава. Однако именно последние представляют наибольший практический интерес, и именно исследование особенностей кристаллизации из расплава в настоящее время посвящено большинство исследований по кристаллизации полимеров.

Кристаллические полимерные материалы имеют важное практическое значение. Реальные условия получения таких материалов связаны с осуществлением структурообразования в очень вязкой среде – еще не закристаллизовавшейся матрице полимерного вещества. По мере роста полимерных кристаллов постепенно истощается кристаллизующееся вещество и меняется вязкость матрицы, т.е. непрерывно изменяются условия вторичного зародышеобразования и массопереноса. Поэтому изучение процесса кристаллизации в расплаве не позволяет разделить фундаментальных механизмов этого процесса и выявить специфическую роль среды, а это в свою очередь не позволяет однозначно судить о кинетических закономерностях структурообразования при кристаллизации. Проведение электронномикроскопических исследований структур, образовавшихся при кристаллизации из очень разбавленных растворов в маловязких растворителях, позволило получить многие важные результаты, связанные с изучением свойств образующихся новых поверхностей кристаллов.

Однако с помощью электронного микроскопа невозможно проследить за процессом возникновения зародыша и дальнейшим ростом структур. Поэтому представляло интерес изучить процессы структурообразования полимера в вязких средах, где очевидно процессы переноса в вещества из раствора и растущему зародышу должны быть замедлены.

Важная возможность, открывающаяся в связи с применением высоковязких растворителей, связана с наблюдением за процессом кристаллизации, причем удастся проследить за образованием и развитием отдельных структурных элементов. Поэтому в рамках выполнения настоящей работы чисто кинетические изменения дополнялись морфологическими наблюдениями, что позволило составить общую картину формирования надмолекулярных структур кристаллических полимеров в высоковязких средах.

Влияние структуры макромолекул на их комплексообразование с низко- и высокомолекулярными соединениями и связующую способность с красителями и поверхностно-активными веществами (ПАВ)

Исследование процессов комплексообразования полиамфолит-металл представляет интерес с позиции биоорганической. В литературе имеется сообщение о том, что с помощью синтетических полипептидов удастся моделировать комплексообразование биолигандов. Однако при этом встречаются трудности в определении структуры, центров связывания, степени участия лигандных групп, области формирования комплексов и др. Естественно, предположить, что для комплексообразования способность полимеров будет определяться молекулярной и надмолекулярной структурами, степенью ионизации кислотных и основных групп, а также конформационной лабильностью, зависящей от pH среды, ионной силы раствора и ряда других факторов.

Синтетические полиамфолиты обладают способности кооперативно связывать и анионные и катионные ПАВ, претерпевая при этом значительные конформационные превращения.

Методами вискозиметрии и потенциометрического титрования последовано взаимодействие сополимера акриловой кислоты с 2-метил-5-винилпиридоном (АК/2 МВП), содержащего 59 мол. % МВП с катионным (цетилтриметиламмоний бромистый (ЦТМАБ) и с анионным (ДДС) мицеллообразующими ПАВ в широком интервале рН среды. Взаимодействие ЦТМАБ и ДНС ДДС с сополимером АК/МВП сопровождается изменением конформации макромолекул, о чем свидетельствуют измерения приведенной вязкости раствора сополимера в присутствии ПАВ при рН, близким к изоэлектрической точке сополимера. Изменение конформации макромолекул полиэлектролита при его взаимодействии с катионным и анионным ПАВ объясняется авторами с учетом двух противоположно направленных эффектов: гидрофобизации полиэлектролитных цепей в результате электростатического взаимодействия и возникновения избыточного суммарного положительного (при взаимодействии с ЦТМА⁺) или отрицательного (при связывании ионов ДДС⁻) заряда.

Гидрофобизации полиэлектролитных цепей приводят к усилению компактизации макромолекул, а увеличение электростатической свободной энергии полинома при изменении баланса между его противоположными зарядами способствует, наоборот, набуханию полимерных клубков.

Минимальное значение характеристической вязкости и максимальное – константы седиментации в ИЭТ свидетельствует об образовании плотных компактных структур. В ЯМР-спектрах изменение конформации полиамфолитов в большей степени отражается на состоянии углеродов пиперидольного кольца и α-метильной группы метакриловой кислоты. В то же время углероды CH_3 в пятом положении гетероцикла ($5 - CH_3$) и $COOH$ – группы практически не чувствительны к конформационным изменениям. Химический сдвиг в зависимости от степени ионизации четко прослеживается для углеродов 2- CH_3 пиперидольного кольца. Протонирование аминогруппы (рН 5,5) вызывает экранирование ядер углеродов, и сигналы 2 – CH_3 , относительно не меняющихся пиков 5 – CH_3 , сдвигаются в область высокого поля. В ИЭТ (рН 9,9) сигналы 2 CH_3 , по-видимому, перекрываются сигналами углеродов 5 – CH_3 , так как в спектре наблюдается

только один пик. При переходе в щелочную область, т. е. когда наступает полная депротонизация NH_2^+ ионов (заряд полимерной цепи отрицательный), пики 2 – CH_3 углеродов сдвигаются в область низкого поля. Путем изменения состояния ионизации кислотных и основных звеньев можно регулировать глубину превращения реакции и в широких пределах варьировать состав, структуру, и свойства полиэлектролитных комплексов. В связи с этим изучено влияние рН среды на процесс комплексообразование между сополимеров на основе 1, 2, 5-триметил- и 2,5-диметил-4-винилэтинилпиперидолов-4 ненасыщенных карбоновых кислот с анионовыми полиэлектролитами – ПАК и ПССNa и катионным полиэлектролитом – ПДМДААХ. Сравнение результатов седиментации и выхода полиэлектролитных комплексов (ПЭК) позволило авторам указанных работ предположить, что вероятность разрушения (образования) ПЭК в окрестностях ПЭТ зависит от конкурирующих взаимодействий между ионогенными группами полиамфолитов и полиэлектролитов. Распад (образование) ПЭК возможен в том случае, если кооперативность взаимодействия между кислотными и основными звеньями полиамфолитов (образование внутримолекулярных ПЭК) выше кооперативность взаимодействия между функциональными группами полиамфолитов и полиэлектролитов. Исходя из этих соображений был представлен механизм разрушения ПЭК при приближении к $pH_{ИЭТ}$. Поскольку структура ПЭК полиамфолит– полиэлектролит представляет собой *двухтяжные последовательности пар* (НМС), образованных единой кооперативной системой ионных, а в ряде случаев *водородных* связей, то при приближении к ИЭТ, разобщенные гидрофильны звенья полиамфолитов начинают кооперативно взаимодействовать с образованием внутримолекулярных ПЭК и в конечном итоге может привести к разрушению поликомплексов на отдельные полиэлектролитные комплексы.

Минимальные значения приведенной вязкости и максимум мутности вблизи изоэлектрической точки свидетельствует об образовании относительно компактных структур. Эти компактные частицы можно рассматривать в качестве ПЭК, образован-

ных благодаря кооперативному взаимодействию кислотных и основных звеньев вдоль одной полимерной цепи.

Влияние структуры полимеров на их связующую способность с красителем и ПАВ

В связи с практической значимостью синтез новых флокулянтов-полимеров в последние годы успешно развивается. Постоянно идет поиск повышения связующей способности синтетических полимеров. Химическая модификация проводится противоположно по отношению к ионным группам красителя или в следующих направлениях.

ПАВ

- 1) введение в полимер ионогенных групп;
- 2) введение длинных неполярных групп для увеличения гидрофобности полимеров;
- 3) одновременное введение ионогенных и гидрофобных групп;
- 4) введение дополнительных связующих участков в полимер;
- 5) введение сшивок в синтетический полимер для придания макромолекулы более компактной (вулканизационной) конформации.

Исследователями показана зависимость связующей способности полимеров от молекулярной микроструктуры конформации макромолекул. Например, при введении в полиэлектролит различных гидрофобных групп его связующая способность возрастает до значений констант связывания альбумина, поливинилпирролидона и поли-L-лизина метилоранжа. Иногда некоторые поликатионы показывают большое сродство к красителю чем бычий высокострочный альбумин. Расчет термодинамических констант связывания показал, что энтальпия процесса экзотермична (отрицательна), а энтропия – положительна. Энтальпийные и энтропийные изменения составляли – 3 ккал/моль и 10 э.е., соответственно, что свидетельствует о том, что энтальпийный и энтропийный вклады в изменение свободной энергии при связывании примерно равны. Энтальпийные изменения, происходящие в процессе связывания метилоранжа,

обусловлены главным образом электростатическим притяжением заряженных сульфатных групп красителя и пиперидиевым катионным центрам полиоснования. Гидрофобные же взаимодействия являются источником положительного изменения энтропии. Основной фактор, определяющий связующую способность полимера, – его структура – соотношение заряженных и гидрофобных групп в цепи.

Методом флуорометрии исследовано взаимодействие полидиметилдиаллиламмонийхлорида (ПДМДААХ) с 1-амино-8-нафталинсульфокислотой (АНС, краситель) и показано, что АНС образует с ПДМДААХ стехиометрический комплекс состава 1:3.

Неорганические электролиты существенно влияют на конформацию полиэлектролита, т. к. экранируют заряд цепей, что приводит к скручиванию полимерных клубков. Константа связывания и термодинамические параметры понизились при добавлении хлористого натрия в раствор ПДМДААХ. Это, по мнению авторов, является следствием экранирования электростатического поля макроиона при добавлении соли и концентрации между анионом красителя и Cl^- -ионом за катионные места связывания полимерной молекулы.

Большой интерес представляют работы по влиянию конформации полииона на связывание красителя. Краситель, слабофлуоресцирующий в воде, проявляет высокую флуоресценцию в присутствии полиоснования. Причем интенсивность флуоресценции гасится с повышением степени нейтрализации, хотя число заряженных звеньев при этом увеличивается.

Исследовано влияние добавок органического растворителя (метанола) на спектры флуоресценции системы АНС-ПДМДААХ-вода. Прибавление метанола в указанную систему снижает значение относительной интенсивности флуоресценции. Это свидетельствует о том, что присутствие молекул спирта ослабляет гидрофобное взаимодействие в цепях ПДМДААХ и сворачивает микромолекулы в стадии клубка. Это в свою очередь препятствует образованию вокруг связанных молекул АНС гидрофобного окружения, создаваемого неполярными частями макромолекул полиоснования. Метанол, создавая благоприят-

ное гидрофобное окружение для молекул АНС и хорошо сольватируя молекулы полиоснования, ослабляет комплексообразование между ними. Таким образом, на процесс связывания поликатионов красителями существенно влияют ионная сила раствора и присутствие органического растворителя, т. к. электростатические силы являются основными силами, обуславливающими комплексообразование поликатионов с анионами красителя, а гидрофобные силы стабилизируют образовавшийся комплекс.

Получили резкое уменьшение характеристик вязкости ПДМДААХ в воде в присутствии ионов: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$.

Исследование наноструктуры полимеров методами ядерного магнитного резонанса

Необходимым условием повышения эффективности и качества научных исследований является широкое внедрение современных физических методов исследования. Одним из таких новых методов является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Усовершенствование ЯМР-спектров высокого разрешения, работающих при высоких частотах (до 300 МГц) и температурах, использование техники импульсного возбуждения и преобразования Фурье ГТ-ЯМР), применение ЭВМ для плохоразрешенных спектров, вращение образца под "магическим" углом и т. д. значительно расширили возможности метода ЯМР. Осветим основные направления интенсивно развивающихся методов ЯМР. Это ЯМР высокого разрешения различных изотопов: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и др.; ЯМР широких линий; ЯМР-релаксометрия и др.

Ядерный магнитный резонанс. Количество работ с применением этого метода в исследовании полимеров в последние годы увеличивается. Это связано с тем, что ЯМР ^{13}C обладает большими потенциальными возможностями для исследования полимерных систем, позволяющими добиться значительно лучшего разрешения, поскольку диапазон химических сдвигов ре-

зонансного углерода в органических соединениях достигает 600 м.д. по сравнению с 20 м.д. для протонов. Используя современные методы регистрации, в ЯМР¹³С можно получить более узкие линии, чем в спектрах ЯМР¹Н, потому что ядра углерода, расположенные в цепи молекулы, существенно экранированы от влияния межмолекулярных, а также и некоторых внутримолекулярных взаимодействий С-Н, что уменьшает роль диполь-дипольного взаимодействия и сужает линии. Спектры ЯМР¹³С обычно не содержат спиновых мультиплетов, что упрощает спектр и уменьшает вероятность перекрывания сигналов. ЯМР¹³С регистрирует индивидуальные сигналы от каждого из атомов углерода соединения, молекулярный вес которого составляет 300–500. Для таких сложных молекул протонный магнитный резонанс (ПМР) использовался для идентификации по принципу "отпечатков пальцев".

Еще одно преимущество ЯМР¹³С состоит в том, что он позволяет непосредственно наблюдать молекулярный скелет, углеродсодержащие функциональные группы, не имеющие протонов (например, карбонильную, нитрильную), и интересующие исследователя углеродные реакционные центры.

ЯМР¹³С для исследования полимеров применяется в следующих направлениях:

1. Спектральная характеристика полимеров – это определение химических сдвигов, анализ различных спин-спиновых взаимодействий с участием ядер углерода, определение интенсивностей сигналов.

2. Исследование распределения звеньев в полимерной цепи. С помощью ЯМР¹³С можно получить информацию о микроструктуре, недоступную ни одному другому методу. Если ПМР позволяет проводить надежные измерения содержания триад (60 МГц) и тетрад (220 МГц) звеньев, а также оценить содержание пентад (300 МГц), то ЯМР¹³С увеличивает длину надежных определяемых фрагментов до пентад, причем, данные, полученные из углеродных и протонных спектров, совпадают в пределах 1–2 %.

3. Анализ полимеров в блоке и гелей. Важная особенность углеродной спектроскопии заключается в том, что многие по-

лимеры и сополимеры в блоке дают спектры высокого разрешения. Анализируя эффект Оверхаузера, времена релаксации и ширину линий в спектрах высокого разрешения полимеров в блоке, а также применяя технику вращения образца под так называемым "магическим" углом, можно глубоко исследовать структурную модификацию полимеров, пластификацию и решить ряд других проблем, связанных с изучением тонкой структуры полимера в блоке. При гелеобразовании растворов полимеров подвижность молекулярных цепей ограничена, и спектры ЯМР¹H этих образцов не обнаруживают структуры, свойственной спектрам высокого разрешения. Спектры же ЯМР¹³C достаточно хорошо разрешены и поэтому позволяют изучить микро-структуры гелей полимеров.

4. Релаксация. Исследование релаксации ядер ¹³C в полимерных системах, по-видимому, будет со временем столь же полезно, как и исследование протонной релаксации, особенно если учесть более легкую интерпретацию данных по временам релаксации ядер ¹³C. Особый интерес в этом плане представляет изучение влияния сшивания полимерных цепей на затрудненность молекулярного движения.

5. Одна из наиболее важных областей применения спектроскопии ЯМР¹³C – исследование природных соединений и биополимеров (углеводородов, терпенов, стероидов, аминокислот, пептидов, белков, нуклеотидов и др.). Исследование структур белков методом ПМР в существенной мере осложнено большой шириной линии, характерной для спектров ПМР этих соединений, а также малыми различиями химических сдвигов ¹H различных аминокислотных остатков. Аллерханд и другие сообщили результаты исследования спектра ЯМР¹³C рибонуклеазы А. Полная интерпретация спектра не была сделана, однако пришлось отнести несколько полос и индивидуальным группам аминокислотных остатков. Измерены времена спин-решеточной релаксации T – для растворов нативной и денатурированной рибонуклеазы. Это дало возможность оценить характер сегментального движения и конформационное состояние в обеих формах. Для нативного фермента время спин-решеточной релаксации было существенно меньше, а время молекулярной

корреляции на два порядка больше, чем для денатурированного. Эти результаты указывают на потери информационной подвижности в денатурированной форме. Ограничение внутреннего движения в нативном ферменте приводит к существенному диполь-дипольному уширению линии спектров ЯМР¹³СФТ.

ЯМР широких линий. Ширина резонансных линий для твердых тел велика, т. к. из-за ограниченности свободы движения молекул магнитные поля дипольного взаимодействия практически не усредняются. Обычно спектры ЯМР в блоке представляют собой одну линию колоколообразной формы, что объясняется диполь-дипольными взаимодействиями большого числа ядер. Если эта линия приобретает более сложную форму с более или менее четко выраженной структурой, то это может быть вызвано разными причинами: наличием химического сдвига, наличием двух фаз в системе.

Особенности формы линии четко проявляются при записи функции поглощения. Если линия колоколообразная, то по второй производной можно судить о том, близка ли форма линии к лоренцевой или гауссовой. Отношение высоты боковых максимумов к высоте центрального минимума для линии лоренцевой формы равно 0,25, а для гауссовой – 0,45.

По величине и форме сигнала можно определить степень кристалличности полимера. Величина второго момента (ΔH_2^2) широких линий позволяет изучить строение цепи полимера, присоединение звеньев в цепи "голова к хвосту" или "голова к голове" и др.

Линия спектра ЯМР полиэтилена с разветвленными цепями уже, а, следовательно, и подвижность протонов больше, чем в линейном полиэтилене. Применение ЯМР широких линий, в исследовании полимеров подробно описано И.Я. Слонимом и А.Н. Любимовым. Установлено, что этот метод позволяет исследовать также химические процессы (полимеризация, сшивание, действие облучения, деструкция), молекулярные движения в полимерах и т. д.

Изучение зависимости формы линии ЯМР от температуры позволяет судить о характере межмолекулярных сил, которые определяют молекулярную подвижность в полимере. Роль меж-

молекулярных взаимодействий проявляется, например, в изменении ширины линии от температуры с увеличением числа CH_2 групп между амидными группами в ряду полиамидов. В полиэтилене сужение линий ЯМР наблюдается при -73° , а в полиамидах при температуре от 52 до 102°C , т. е. замена CH_2 -группы на амидную способствует появлению водородных связей между цепями. Чем меньше длина парафиновых сегментов между амидными группами, тем чаще в цепи водородные связи, тем меньше подвижность и выше температура сужения линии ЯМР. Второй момент является наиболее важной характеристикой линии ЯМР в полимере, так как его величину можно рассчитать для жесткой структуры и для структуры с определенными подвижными молекулярными группами и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими. Изменение второго момента с температурой позволяет судить о движениях главной цепи и боковых групп полимера. Теоретическое значение ΔH_2^2 , рассчитанное для жесткой структуры поликарбоната известного строения, равно $20\text{--}25 \text{ э}^2$. Экспериментальная же величина $20\text{--}25 \text{ э}^2$. Экспериментальная же величина 196° равна $16\text{--}17 \text{ э}^2$. Расхождение объясняется, по-видимому, тем, что и при этой температуре еще сохраняется некоторая подвижность метильных групп. Падение ΔH_2^2 с температурой в области -150° до -80° обусловлено вращением CH_3 -групп. При температуре $-150\text{--}170^\circ$ ΔH_2^2 уменьшается потому, что начинается движение сегментов цепных молекул: полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Таким образом, методом ЯМР можно определить такую важную характеристику как температура стеклования полимера.

Ядерный магнитный резонанс ^1H высокого разрешения (ЯМР ^1H -ВР). Микроструктура полимеров

Конфигурацию макромолекул можно определить методом ЯМР-ВР. При этом особое внимание обращается на наличие химически различающихся протонов. Экспериментальное подтверждение одной или нескольких структур определяется сов-

падением предсказываемых и экспериментально наблюдаемых химических сдвигов. Спектры часто осложняются спин-спиновыми взаимодействиями с электронами.

Как уже сказано выше, на ядро влияет несколько атомов в цепи макромолекул и соответственно по химическим сдвигам можно определить различные комбинации друг относительно друга пяти звеньев (пентады). По интенсивности сигналов вычисляют содержание различных триад, тетрад, пентад и макроцепи и таким образом можно наиболее полно расшифровать микроструктуру макромолекулы, особенно при использовании совершенствованных ЯМР-методов (высокая частота – до 300 МГц, высокая температура, варьирование растворителей, применение парамагнитных сдвигающих реагентов для разделения полос спектров, использование ЭВМ для трудно разрешимых спектров и т. д.).

В области исследования микроструктуры полимеров методом ЯМР следует отметить работы Н.А. Платэ и Л.Б. Строганова, которые разработали и успешно применяют метод машинного анализа плохо разрешенных спектров ЯМР.

Перспективно применение парамагнитных сдвигающих реагентов (ПСР) – комплексов ланганидов с дикетонами, которые являются льюисовыми кислотами. В растворе они образуют аддукты с субстратами (органические молекулы, полимеры), содержащими атомы с неподеленной парой электронов (O, N, S, P) и обладающими основными свойствами. Под влиянием парамагнитного иона линии в спектре ЯМР заметно сдвигаются. Вследствие быстрого обмена между свободными и связанными в комплекс макромолекулами наблюдаемый спектр является средним между спектром связанного и свободного субстрата.

В случае полимеров ПСР используются для изучения стереохимического строения и последовательности распределения звеньев. При добавлении ПСР в растворе полимера наблюдается расщепление сигналов, например, протонов CH_3 -групп. Это позволяет количественно оценить соответствующую структуру в цепи, например, количество изотактических, синдиотактических и гетеротактических триад в цепи полимера. Так, спектр полиэтиленгликоля в воде представляет собой единичный пик, и его

приняли за сигнал протонов CH_2 -групп. При добавлении ПСР к водному раствору полиэтиленгликоля разделяются сигналы концевых, предконцевых и центральных CH_2^2 -групп.

ПСР резко увеличивает возможности ЯМР-спектроскопии. Во многих случаях информация, получаемая из спектров ЯМР, снятых на частоте 220 МГц, меньше, чем могут дать спектры с добавлением СПР на частоте 60 МГц. В настоящее время проводятся поиски новых ПСР, в частности, обладающих избирательностью по отношению к определенным функциональным группам и пригодных для применения в полярных ПСР-полимер-растворитель и позволили бы еще больше расширить область применения этого метода.

Избирательная сольватация полимеров

Люти удалось из данных ЯМР определить число молекул растворителей в сольватном слое полимера и охарактеризовать преимущественную сольватацию одним из двух растворителей. Полученное значение константы сольватационного равновесия дает удовлетворительное описание избирательной сольватации для широкого интервала составов. Измеряемым параметром при использовании ЯМР было время спин-решеточной релаксации T_1 . Известно, что при нарушении болцмановского распределения ядерных спинов время T_1 определяет промежуток времени, который требуется для того, чтобы они вернулись к первоначальному болцмановскому распределению.

Сведения относительно структуры тройного раствора или локального расположения молекул растворителя не могут быть получены термодинамическими методами. Метод ЯМР дает возможность оценить различие между молекулами растворителя вблизи полимерной цепи и вдали от нее из-за большой разницы в их скоростях релаксации. Таким образом, ЯМР – это прямой метод, позволяющий описать состояние макромолекулы и ее ближайшего окружения в растворе.

Исследование конформации синтетических полимеров

Известно, что конформация многих биополимеров в растворах определяется природой растворителя, в которой они растворены. Относительно мало работ по ПМР-ВР синтетических полимеров.

Начнем с "простого" полимера – полиэтилена. Здесь нет определенных функциональных групп, которые способны к специфическим взаимодействиям. Поэтому структура полиэтилена в растворе казалось бы должна представлять собой беспорядочный клубок. Но детальное изучение полиэтилена в растворе методом ПМР-ВР показало, что все внутренние метиленовые протоны алканов с числом углерода $n \leq 16$ дают единичный пик, алканы с $n \geq 17$ – два пика. Это означает, что высокомолекулярные алканы образуют дополнительную структуру, которая отсутствует в низших углеводородах. Образование этой новой структуры в высокомолекулярных парафинах зависит от растворителя. В ароматических растворителях (хлорнафталин) резонансная полоса внутренних метиленовых тонов расщепляется при $n \geq 17$. В четыреххлористом углероде или дейтерированном Н-алкане расщепления резонансного пика нет. По мнению Кан Чен Лю, новое образование представляет собой упорядоченную складчатую структуру макромолекул, которая обычно встречается в кристаллических полимерах.

Методом ПМР-ВР изучена внутримолекулярная структура полиэтиленоксида (ПЭО). Изучали спектры ПМР-ВР в зависимости от длины макромолекул в разных растворителях и при разных концентрациях. В 50 %-ных растворах ПЭО макромолекулы находятся в ассоциированном состоянии и поэтому получают плохо разрешенные спектры. В основном снимали ПМР-ВР спектры 50 %-ных растворов ПЭО. Для тримера, тетрамера и пентамера появляется единичный пик. В случае гексамера образуется дуплет, причем интенсивность нового пика растет с увеличением длины цепи. Таким образом, новая структура обнаруживается в олигомерах, содержащих семь мономерных единиц.

Исследования ПМР-ВР показали, что среднее сегментарное окружение ПЭО сильно изменяется при концентрациях воды до

50 % и остается постоянным при дальнейшем разбавлении. Сочетая ИК и ПМР-ВР исследования, Кан Чен Лю пришел к выводу о том, что в водной среде ПОЭ образует более упорядоченную структуру, чем в бензоле или расплаве, при этом имеют место преимущественно транс-гош-транс конформация для СОС-СОС последовательности. Температурная зависимость образования гидратов ПОЭ в воде мала. В концентрированном хлороформе или бензоле ПОЭ ассоциирует за счет внутримолекулярных водородных связей.

Резонансное поглощение для протонов, характеризующиеся различным окружением, будет наблюдаться в разных областях спектра ПМР-ВР. Смещение полосы в спектре ПМР-ВР, соответствующей данному виду протонов, по отношению к какой-либо полосе поглощения, выбранной в качестве стандарта, называется химически сдвигом (Т).

Имеется еще один вид магнитного взаимодействия между спинами близлежащих ядер в пределах одной и той же молекулы, приводящей к мультиплетной структуре спектра. Эффект состоит в том, что ядерный спин атома стремится в какой-то степени ориентировать спины окружающих электронов, которые в свою очередь воздействуют на ядра соседних частей молекулы, ориентируя их ядерные спины. Энергия спин-спинового воздействия E_{AB} через электронное окружение может быть представлена в виде скалярного произведения ядерных векторов I_A и I_B :

$$E_{AB} = I_{AB} \cdot I_A \cdot I_B,$$

где I_{AB} — константа спин-спинового расщепления, имеет размерность энергии и обычно выражается в герцах.

Химические сдвиги и константы расщепления
изотактического полистирола (2 % в о-дихлорбензоле)

T°С	T _A	T _B	I _{AB} , гц	I _{AC} , гц	T _C	I _{BC}	Ширина линии, гц
55	8,527	8,433	7,806	-14,5	7,6	6,0	8,0
80	8,518	8,433	7,795	-14,5	7,5	6,0	6,0
100	8,499	8,426	7,771	-14,5	7,25	6,25	6,0
130	8,462	8,403	7,746	-14,5	7,25	6,25	5,5
160	8,413	8,369	7,682	-14,5	7,25	6,25	4,0

Химические сдвиги и константы расщепления изотактического полистирола (ПС) в о-дихлорбензоле в зависимости от температуры представлены в таблице, где А – высокополевой β-протон; В – низкополевой β-протон;

с-α-протон. Различие между I_{AB} и I_{AC} изотактического полистирола наблюдается в присутствии конформации ... *GTTG* ... и ... *TGGT* *GT* конформация является сегментом 3_l спиральной конформации, которую, как известно, имеет полимерная молекула в кристаллическом состоянии, Конформация ... *GTTG* ... соответствует месту стыковки двух противоположных 3_j спиралей.

... *GTGTGTTGTGTG* ...

Соответственно, можно получить и ... *TGGT* ... конформацию. Доминирование 3_j спиральной конформации в изотактическом полистироле доказано методом ЯМР и это хорошо согласуется с доказательствами, полученными методами ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии и другими.

Лю и Ульман наблюдали, что ширина линии ЯМР-спектров полистирола довольно резко уменьшается в области 50–60 °. Это может быть отражено потерей спиральной структуры при этих температурах, но эти переходы не оказываются на константах расщепления.

С помощью модели вращательных изомерных состояний, зависящих от соседних звеньев, рассчитаны вероятности различ-

ных конформации для пентад в винильных цепях разного стереохимического состава. Средние вероятности состояния между группами, разделенными четырьмя связями и, следовательно, от среднего стереохимического состава всей винильной цепи. Рассмотрены спектры ЯМР метиновых протонов в дейтерированном ПС и в олигомерах – 2, 4-дефенилпентане и 2, 4, 6-трифенилпентане. Предполагают, что химический сдвиг определяется в основном близостью фенильной группы, присоединенной к соседнему α -углеродному атому, и что химический сдвиг пропорционален количеству конформации, при которых фенильная группа находится над атомом Н. Расчеты количественно согласуются с описанными спектрами олигомеров и позволяют частично идентифицировать частоты, наблюдаемые в спектре атактического ПС- d_7 . Расчеты показывают также, что химические сдвиги пентад должны существенно зависеть от стереохимической конфигурации соседних пентад. Следовательно, как положение, так и ширина резонансного сигнала данной пентады будут зависеть от стереохимического окружения, т. е. от "тактичности" цепи, в которой она расположена.

Таким образом, мы рассмотрели влияние различных факторов (молекулярный вес полимера, температура, строение цепи) на конформацию макромолекулы в растворе. На изменение конформации полимера существенно влияет растворитель.

Исследование комплексообразования полимеров методами ЯМР

Полимеры способны образовывать комплексы с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. Были измерены химические сдвиги ПЭО в метаноле без и в присутствии КІ в зависимости от длины цепи. Показано, что КІ с олигомером при $n \leq 6$ взаимодействует слабо, химический сдвиг ПЭО остается почти постоянным. При $n \geq 7$ химический сдвиг ПЭО резко возрастает и далее остается постоянным. Это означает, что кооперативное взаимодействие появляется при $n \geq 7$. КІ ассоциируя с полимером в метаноле, образует полиэлектролит. Можно определить константу ассоциирования:

$$K = \frac{[\text{комплекс}]}{[\text{ПЭО}]K^+},$$

где (комплекс), (ПЭО) и (K^+) – концентрации комплекса, свободного ПЭО и иона калия соответственно.

При смешении разбавленных растворов изотактического и синдиотактического полиметилметакрилата образуется стереокомплекс. Необходимо, чтобы молекулярный вес полимерной молекулы достигал определенной критической величины. В случае образования стереокомплекса в ПМР спектрах происходит постепенное понижение интегральной интенсивности и уширение резонансных полос, а в некоторых случаях исчезновение резонансных пиков. Эти явления вызываются уменьшением подвижности некоторых протонов при образовании стереокомплекса. С помощью ЯМР можно получить влияние растворителя, температуры, состава компонентов, предыстории растворов на комплексобразование, исследовать кинетику ассоциации и определить длину ассоциированных участков макромолекул.

Изучение систем полимер-растворитель

В работах рассматривалось влияние на химические сдвиги различных факторов: молекулярного веса, тактичности полимера и его концентрации в растворе. Изучались ПМР спектры различных образцов полиметилметакрилата в разных растворителях. Лю и Бурлант сообщают, что "эффект кольцевого тока", имеющий место в ароматических растворителях, больше влияет на α -метил протоны $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, чем на такие же протоны ПММА.

Наблюдалось различие между α -метилпротонами синдио и изотактических ПММА. Напротив, эфирные метильные протоны $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и ПММА показали одинаковые сдвиги растворителя.

Наган и Нишиока предполагают, что эфирные метильные группы ПММА способны образовать Π -комплекс в бензональном растворе. Показано, что сольватация ПММА в бензоле возникает главным образом из-за взаимодействия этих групп.

Специфическое взаимодействие растворителя с синдио- и изотактическими ПММА также можно исследовать с помощью ПМР. Протоны эфирных метильных групп двух стереоизомеров не разделены в спектрах в хлороформе. Однако их пики появляются в разных местах в ароматических растворителях. α -метильные протоны этих стереоизомеров ПММА резонируют в разных местах в хлороформе, но накладываются друг на друга в ароматических растворителях.

Химические сдвиги протонов высокомолекулярного полиэтиленгликоля и полидиметилсилоксана зависят от молекулярного веса полимеров в бензольных растворах. Полиэтиленгликоли разного молекулярного веса (10^3 и $1 \cdot 10^5$) в бензоле имеют единичные пики. При совместном растворении эквивалентных количеств двух ПОЭ разного молекулярного веса в бензоле в спектрах ПМР появляется расщепление одного пика на два, соответствующие двум полимерам разного молекулярного веса. Это разделение проявляется более отчетливо при увеличении напряженности поля от 60 до 220 МГц.

Эффект кооперативного взаимодействия появляется при $n=7$, KI, ассоциируя с полимером в метаноле, образует полиэлектролит. Авторами из данных химических сдвигов количественно определена константа ассоциирования. Ими же показано, что константа образования комплекса уменьшается при увеличении количества KI при постоянной концентрации полимера. Такая же закономерность обнаружена при увеличении концентрации полимера при постоянном количестве KI.

Эксперименты по определению химических сдвигов ПОЭ в воде с KI и без него показали, что в водной среде комплекс с KI не образуется.

Молекулярное взаимодействие, которое влияет на подвижность отдельных групп в растворе, может быть исследовано с помощью ПМР-ВР. Лю и Бурлант обнаружили, что линии спектров ПМР-ВР сшитого ПММА шире, чем у линейного ПММА. Набухшие образцы сильносшитого ПММА имеют очень широкие линии ПМР-ВР. Подвижность сегментов цепи с ростом числа узлов понижается и, соответственно, ширина линии спектров ПМР-ВР возрастает. Следует заметить, что резо-

нанс растворителя также реагирует на изменение степени сшивки и набухания полимера. Резонансный пик бензола является синглетом для степени набухания больше чем 6,4. С понижением степени набухания до 3,5 пик расщепляется на два. Это доказательство двух типов расположения молекул растворителя в пространстве сетки полимера. Было предположено, что некоторое число молекул растворителя сильно взаимодействует с полимером, а другие остаются относительно свободными в микрообъеме "клетки" сильносшитой сетки.

Исследуя разбавленные растворы синдиотактических и изотактических ПММА в бензоле, авторы обнаружили, что каждый стереоизомер дает острый пик в ПМР спектре, в то время как смеси двух стереоизомеров показывают широкую резонансную полосу. Это доказывает ограничение сегментальной подвижности вдоль цепи из-за стереоассоциации двух стереоизомеров ПММА в бензоле. Более подробно об этом явлении будет сказано ниже.

Ширина линия ПМР спектра основных протонов полипептидов уменьшается при переходе макромолекул на форе спирали в клубок. Это является следствием возрастания подвижности сегментов полипептидов в клубковой конформации.

Акцент в ПМР исследовании полипептидов почти всегда был на резонансные пики полимеров. В то же время мало внимания уделено химическим сдвигам растворителей, разрушающих спирали, таких, как трифторуксусная кислота и др. Вопрос о том, какую роль играет спиралеразрушающий растворитель в случае перехода спираль-клубок, вызвал много споров в литературе.

Кан Чен Лю измерил химические сдвиги растворителя – трифторуксусной кислоты – в растворах поли- γ -безол-L-глутамата различной концентрации. Эти результаты были сравнены с соответствующими величинами для чистой трифторуксусной кислоты. Обычно разность в химических сдвигах (ΔT в гц) является следствием присутствия полимера. Была построена зависимость от состава смеси бензол-ТЖК. При определенном составе смеси растворителей ΔT резко изменяется, что свидетельствует о превращении цепей полипептида из организованных структур в беспорядочные клубки. Изменение ΔT во время

перехода спираль-клубок можно объяснить различной сольватацией полимера в спиральной и клубкообразной структурах. Большие молекулы ТФК лучше сольватируют поли- γ -бензил-L-глутамат в клубковой форме, чем в спиральной структуре, где преобладает внутримолекулярная ассоциация. Поэтому при переходе спираль-клубок используется некоторое избыточное количество ТФК.

Олигомеры ПЭ с числом углерода $n \geq 16$ в ароматических углеводородах (α -хлорнафталин, 9-хлорантрацен) образуют, как уже сказано, выше, "упорядочение" структуру, которую Кан Чен Лю назвал P_y -конформацией. В растворе присутствуют и "неупорядоченные" формы макромолекул - P_n конформации (клубки). Поэтому в ПМР спектрах ПЭ в ароматических растворителях появляются два пика, относящиеся к P_y и P_n конформациям молекул. Химические сдвиги этих двух форм молекул отличаются на 5 циклов в секунду. По мере добавления таких растворителей, как CCl_4 P_y структуры разрушаются и при определенном составе смеси пик P_y исчезает, остается один P_n – пик. P_y – разрушающими растворителями были дейтерированные линейные алканы.

В бензоле и алкибензоле молекулы растворителя селективно ассоциируют с ацетатными CH_3 -группами сополимера этилен-винил-ацетат. По температурной зависимости спектров рассчитаны теплоты и энтропии образования комплексов. Найдено, что в присутствии полярных растворителей (галогенбензол, пиридин) комплекс полимер-растворитель не образуется. Образование комплекса также зависит от стереохимической структуры, т. к. объемные заместители в алкилбензолах мешают комплексообразованию. В сополимерах, содержащих 62,5 мол. % этилена, металеновые протоны дают два пика в ароматических растворителях. Эти пики можно приписать CH_2 -группам во внутримолекулярных структурах двух типов: упорядоченной (со складыванием цепи) и клубкообразной.

Системы полимер-полимер-растворитель Исследование стереокомплекса ПММА в растворе

При смешении разбавленных растворов изотактического и синдиотактического ПММА образуется гель (стереокомплекс) температура плавления которого зависит от степени стереорегулярности двух компонентов. Стереоскомплекс не образуется, если молекулярный вес полимера меньше определенной критической величины. Основываясь на данных дифракции X-лучей твердых стереоскомплексов, Ликвори и др. предполагают, что соотношение изо и синдиоскомпонентов равно 1:2 и ассоциация идет через α -CH₃-группы. Стехиометрия изо- и синдио- 1÷2 подтверждена данными оптических и вискозиметрических исследований комплексов в разбавленных растворах.

Образование и структура стереоскомплекса ПММА изучались методами вискозиметрии, светорассеяния седиментации, ЯМР высокого разрешения, ИК-спектроскопии, двойного лучепреломления, тонкослойной хроматографии, рентгеноструктурного анализа, диэлектрическими методами, парамагнитного резонанса и калориметрии. Если во многих работах подтвердилось стехиометрическое соотношение Ликвори, то другие авторы предполагают отношение изо/синдио=1:1. По мнению некоторых авторов, стехиометрического соотношения двух компонентов стереоскомплекса вообще нет.

В случае образования стереоскомплекса в смесях растворов изотактического и синдиотактического ПММА в ПМР-ВР спектрах интегральная интенсивность и острота всех резонансных полос постепенно понижаются, а в некоторых случаях исчезают резонансные пики. Эти явления вызываются уменьшением подвижности некоторых протонов при образовании стереоскомплекса. Уширение резонансных линий иногда достигает 200 Гц.

Из спектров ПМР-ВР можно определить долю ассоциированных мономерных единиц, Р:

$$P = 1 - \frac{I_{\kappa}}{I_o},$$

где I_k – интегральная интенсивность всех резонансных смесей изо-и синдиотактических ПММА; I_0 – интегральная интенсивность всех резонансных полос изо- и синдиотактических ПММА при условиях, когда не образуется стереокомплекс.

Влияние среды на образование стереокомплекса характеризуется величиной P , измеренной при равных условиях. Показано, что существование комплекса не определяется полярностью растворителя, как часто ранее предполагали. Практически все мономерные звенья ассоциируют как в сильнополярном CH_3CN , так и в неполярном CCl_4 . Низкие значения P наблюдалась как в сильнополярных (о-дихлорбензол, бензольтдегид), так и в неполярных Эбензол) растворителях. Действие среды на стереокомплексование не объясняется и параметром растворимости.

По форме линии МПР-ВР спектров и по величине P определяли стехиометрию $r = \frac{x_u}{y_c}$, где x_u и y_c – весовые доли изо- и

синдиотактического ПММА в смеси. Если $r = (P = 73 \%)$, то в ПМР-ВР спектрах преобладают резонансные полосы изотактического ПММА. При $r = 2$ ($P=75 \%$) – полосы синдиотактического ПММА. Если в ПМР-ВР спектрах приблизительно одинаковые соотношения полос изо- и синдиотактического ПММА, то $r=1,5$ ($P = 76 \%$).

Таким образом, из анализа ПМР-ВР спектров количественно можно определить степень ассоциирования мономерных единиц – P . Эта величина зависит от стереорегулярности компонентов, их весового соотношения в смеси, среды, температуры и предыстории растворов.

Кинетика ассоциации также исследуется с помощью ПМР-ВР спектров. Ассоциированный комплекс ведет себя как микрористалл с определенной температурой плавления. Устойчивость стереокомплекса растет с увеличением количества ассоциирующих звеньев (кооперативное взаимодействие многих мономеров) и зависит от типа растворителя. По мнению авторов, ассоциация стереорегулярных ПММА-изомеров является след-

ствием взаимодействий, подобных взаимодействиям фермента с субстратом или антигена с антителом.

Стереоссоциация между изо- и синдио-ПММА, возникающая в полярных растворителях, происходит через металльные группы полимеров. Детальные исследования Лю показали, что взаимодействие между неполярным растворителем-бензолом – и скелетом ПММА очень слабо из-за стерических препятствий в полимерной цепи. Здесь отметим значение совместного применения ПМР-ВР спектроскопии и вискозиметрических измерений для изучения комплексообразования полимеров. Даже очень малая сегментальная ассоциация может легко фиксироваться вискозиметрией, в то время как это трудно определить методом ПМР-ВР. Известно, что незначительное поперечное сшивание в ПММА сильно влияют на вязкость раствора, но едва ли проявлением на подвижность сегментальных групп. Важно подчеркнуть, что вискозиметрические данные, тем не менее, недостаточно характеризуют степень полимерной ассоциации. Согласно вискозиметрическим определением, относительно разбавленные растворы (0,5 и 1 %) синдио- и изо-ПММА в бензоле дают незначительный эффект, который не позволяет судить об образовании стереокомплекса. В условиях эксперимента метод ПМР-ВР будет более эффективным, чем вискозиметрия, когда большое количество полимерных сегментов участвует в комплексообразовании. Поэтому результаты, полученные этими двумя методами, дополняют друг друга и дают возможность понять природу стереоссоциации двух тактических полимеров. Показано, что при повышении температуры стереокомплекс ПММА разрушается, в результате чего сегментальное движение возрастает. На ПМР-ВР спектрах наблюдается рост интенсивностей полос.

Рентгеновский анализ стереокомплекса ПММА позволил сделать следующие выводы:

1. Все смеси 2:1 синдио:изо ПММА твердых образцов, приготовленных в различных условиях (в ацетоне, в ацетонитриле, в бензоле), дают одинаковый тип рентгеновских дифракций.
2. Образцы, приготовленные сразу после смешения двух растворов изомеров ПММА и замораживания, показали аморф-

ное гало, тогда как после длительного выдерживания появляются дифракционные линии.

3. Концентрированные (50 %) 2:1 синдио-изосмеси двух ПММА в бензоле дают такие же дифракционные картины, как твердые образцы.

Следовательно, стереокомплексобразование включает кристаллизацию сегментов ПММА, причем структура комплекса идентична структуре твердых кристаллов.

Протонномагнитная релаксация в растворах полимеров

Детальную информацию о молекулярных взаимодействиях можно получить, измеряя времени релаксации T_1 и T_2 в широком интервале температур, концентрации растворов, молекулярного веса полимера. К сожалению, интерпретация получаемых результатов затрудняется тем, что еще нет полной теории ЯМР-релаксации для таких сложных систем, как полимеры. Обычно исполняют теорию релаксации, развитую Бломбергенном, Пурселлом и Паудом для простых жидкостей. Ядерные спины всегда взаимодействуют со своим окружением (решеткой). Решеткой в ЯМР называют совокупность всех степеней свободы образца, кроме рассматриваемых спинов. И время спин-решеточной релаксации T_1 – это "период полураспада" (время жизни) возбужденного состояния. Кроме взаимодействия с решеткой магнитные ядра могут взаимодействовать между собой и время спин-спиновой релаксации T_2 можно определить как время "фазовой памяти" состояния ядерного спина. Из теории релаксации следует, что T_1 и T_2 для жидкостей приблизительно равны. Равенство T_1 и T_2 проверено экспериментально для чистых жидкостей. Кроме того, оно было подтверждено для релаксации протонов в водных растворах большинства парамагнитных ионов (в отсутствие сколько-нибудь заметного комплексобразования).

Измеряя времени ПМР-релаксации в водном растворе ПОЭ, авторы обнаружили, что в полимерных системах T_1 и T_2 отличаются. Время спин-решеточной релаксации независимо от молекулярного веса полимера в пределах от $4 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^6$ при

концентрации полимера ниже 20 г на 100 мл растворителя. T_2 не зависит от молекулярного веса полимера при концентрациях ниже 8,8 г на 100 мл растворителя, но показывают сильную молекулярновесовую зависимость при концентрациях выше этого предела. Замещение дейтерием водородов H_2O и HCl значительно повлияло на времена релаксации полимера. T_1 растворителя понизилось с ростом концентрации полимера и не зависело от молекулярного веса полимера.

С целью изучения структуры стереокомплекса, образующего при смешении растворов изо- и синдио-ПММА, импульсным методом ЯМР измерены времена спин-спиновой релаксации T_2 , а также сняты спектры ЯМР-ВР (100 мгц), спектры ЯМР при вращении образца под "магическим углом" (при скоростях вращения до 5 кгц). Значения T_2 и форма линий свидетельствуют о том, что в ассоциированном стереокомплексе изо- и синдио-ПММА имеется 2 типа протонов, различающихся по подвижности. Анализ спектров ЯМР, снятых при вращении образца под "магическим углом", позволил установить, что в стереокомплексах ПММА в бензоле более подвижные протоны отвечают $\alpha - CH_3$ и CH_2 – группам, в то время как эфирные группы практически заторможены. Стереoaссоциация изо- и синдио-ПММА в бензоле осуществляется через взаимодействие эфирных групп. Предполагают, что в неароматических растворителях (ДМФА, ацетонитрил, CCl_4) ассоциация между изо- и синдио-ПММА также происходит через эфирные группы. Температурная зависимость спектра ПМР-ВР смешанных растворов изо- и синдио-ПММА в бензоле показывает, что ассоциированные сегменты стереокомплекса можно рассматривать как места сшивки сетки из неассоциированных последовательностей. В смесях изо- и синдио-ПММА в CD_3CN или CCl_4 почти все мономерные звенья ассоциированы.

Люти измерил время ядерной магнитной релаксации протонов в системе $CDCl_3$ -ПММА-бензол, где бензол в основном находится в сольватном слое полимера, и C_6D_6 -ПММА- C_6H_6 где нет избирательной сольватации. Однако значение константы 90

сольватационного равновесия дает удовлетворительное описание избирательной сольватации для широкого интервала составов. Для системы CCl_4 /1/ -ПММА /2/ – бензол /3/ результирующая безразмерная константа равновесия сольватации равна

$$K = \frac{C_{32} \cdot C_{10}}{C_{12} \cdot C_{30}} = 2,5 \pm 0,5,$$

где C – концентрация; индекс 10 относится к CCl_4 в чистом растворителе; 32 и 12 – к концентрациям растворителей в контакте с полимерной цепью. Предпочтительная сольватация полимера растворителем в бинарной смеси может быть исследована путем изучения состава фаз, находящихся в термодинамическом равновесии.

Известны методы мембранного равновесия, светорассеяния, седиментации и диффузии. Эти методы дают параметр взаимодействия Γ_3 , определяемый как избыток одного растворителя (компонент 3) в полимерном растворе, в осмотическом равновесии со смесью растворителей. Большинство ранних исследований проведено методом светорассеяния, как наиболее удобным.

Сведения относительно структуры тройного раствора или получены термодинамическими методами. Детальный анализ взаимодействий в системе возможен только путем введения модельных предположений. Ланге приписал избыток предпочтительного растворителя сольватной оболочке полимерной цепи. Путем экстраполяционной процедуры он вычислил число молекул растворителя в первичном сольватном слое (на мономерное звено) для чистого растворителя. Им проведены измерения рассеяния света на системах растворителей, один из которых имеет большой молярный объем, что предполагает его исключение из первого сольватного слоя. Метод ядерного магнитного резонанса дает возможность оценить различие между молекулами растворителя вблизи полимерной цепи и вдали от нее из-за большой разницы Δ_{32} в их скоростях релаксации.

Таким образом, рассматривая результаты исследований растворов синтетических полимеров методом ПМР-ВР, можно сказать следующее.

В настоящее время возрастает интерес к изучению конформационных изменений в синтетических полимерах. Это частично касается области молекулярных и надмолекулярных структур и влияния на них специфических взаимодействий. Организованные структуры до сих пор главным образом наблюдались в растворах биополимеров, и долго считали, что они могут быть характерными только для них, хотя признавали, что подобные образования должны встречаться в модельных соединениях – в синтетических полипептидах. Упорядоченные структуры имеют место и в растворах и гелях синтетических полимеров.

Конформационная структура даже таких простых полимеров, как ПЭ и ПОЭ в растворах, определяется как внутримолекулярным взаимодействием звеньев между собой, так и взаимодействием полимер-растворитель. В более сложных системах эти же взаимодействия определяют конечную форму макромолекул – упорядоченную (со складыванием цепей) и хаотическую (клубковую) структуру.

Рассматривая литературу по структуре полимеров, можно сделать следующие выводы.

Систематические исследования структуры синтетических полимеров начаты в пятидесятые годы. Это стало возможным после случайного открытия синтеза стереорегулярных полимеров Циглером и Натта. Стереорегулярные полиолефины легко и быстро кристаллизовались. До этого Каргин, Китайгородский и Слонимский предсказывали возможность структурообразования еще в аморфном состоянии. Н.Ф. Бакеев экспериментально подтвердил это, хотя исследования по структурообразованию аморфных полимеров очень незначительны. Поэтому до сих пор нет единой теории по НМС аморфных полимеров.

Более многочисленны исследования морфологии кристаллизующихся полимеров. Это работы Вундерлиха, Келлера, Фишера и др. До сих пор неизвестен механизм роста НМС кристаллизующихся полимеров. Нет единой теории кристаллизации полимеров. Теория вторичного зародышеобразования открыта

Тарнбаллом и Фишером в 1949 г. Эксперименты, подтверждающие эту теорию, недостаточны. Это связано с экспериментальными трудностями непосредственного наблюдения за возникновением и ростом полимерных кристаллов: они в поле зрения оптического микроскопа появляются мгновенно и сильно диффундируют. На электронном микроскопе можно фиксировать процесс на какой-то стадии роста и трудно определить: начальная или конечная стадия образования НМС, которую мы видим на экране. Дело в том, что на электронном микроскопе изображение объекта появляется после препарирования и замораживания объекта, т. е. процесс кристаллизации уже остановлен.

В настоящее время известны следующие НМС полимеров: глобулы, фибриллы, ламели, дендриты, сферолиты. Почти доказано, что при кристаллизации макромолекулы имеют складчатую конформацию. Но до сих пор не определен структурный элемент всего многообразия НМС полимеров. Кинетические исследования структурообразований полимеров очень малы.

Наличие кристаллов в полимере заметно влияет на многие его физические свойства (механические, оптические и т. д.). Определение кристаллической структуры полимеров – еще одно звено в цепи понимания явлений, начинающихся при катализе и полимеризации. Результатом этих двух процессов является получение полимера определенного молекулярного строения. Молекулы, в свою очередь, упаковываются в кристаллы, а кристаллы образуют сферолиты. Эти процессы определяют свойства, которыми обладает полимер. Подобно тому, как способ упаковки молекул определяет кристаллическую структуру, способ агрегации кристаллитов определяет морфологию кристаллизующихся полимеров.

Методы дифракции электронно-магнитных излучений. Электронная микроскопия. Растровый электронный микроскоп

Теория дифракции

Дифракция элементов основана на волновой природе электронного излучения. Согласно Де-Бролю, длина волны электронного пучка, ускоренного под влиянием наложенного электронного потенциала U , составляет

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e U}}, \quad (1)$$

где h – константа Планка; m и e – масса и заряд электрона.

При разности потенциалов 40кВ длина волны излучения электронного пучка – $0,06 \text{ \AA}$, что значительно меньше значения $1,54 \text{ \AA}$, которое соответствует длине волны $C_{\alpha}K_{\alpha}$ -излучения, использованного в рентгенографии и $10^4 \text{ \AA}$, соответствующего обычному свету, используемому в оптической микроскопии. Поэтому в электронном микроскопе с помощью электронов можно получить микроизображение образцов, увеличенное до 2,5 миллион раз (рекорд мира). Практически получают изображение образцов, увеличенных в 200000 раз. Японские исследователи получили изображение молекулы тетрациклического низкомолекулярного органического соединения. Изображение отдельной макромолекулы (в виде глобул-свернутых на себя макромолекул) встречается часто.

Принципы работы электронографии и электронного микроскопа

Прибор УЭМВ-100В (Универсальный электронный микроскоп высокого разрешения) является одновременно и электронным микроскопом и электронографом.

Электроны испускаются катодом. Затем они ускоряются за счет электрического поля между катодом и анодом. С помощью магнитной линзы пучок электронов фокусирует на экран или на

фотографическую пластину. На пути электронного пучка помещается образец и рассеянные электроны после образца фокусируются на экран или в виде микродифракции, тогда это электронограф, электронный микроскоп, если получил изображение объекта. Если на экране получили изображение поверхностного барельефа (поверхности) образца – то это растровый (сканирующий) электронный микроскоп РЭМ.

Получение микрофотографии образцов

Вылавливают из растворов суспензии кристаллов полимера, наносят на электронно-микроскопические сетки с пленкой (это предметный столик электронного микроскопа), оттеняя тяжелыми металлами образцы на сетке в специальной вакуумной установке ВУП-4 для получения контрастных снимков изображений, просматривают на электронном микроскопе. Этот метод называется методом суспензий.

Существуют еще методы срезов, скол и диспергирования полимеров. Срезы получают (с помощью ультрамикротомы) о толщиной $200 \text{ \AA}$ и просматривают на приборе. Реплика – это копия (маска) поверхности твердого образца из желатины. Желатиновый слой поверхности образца (маску) снимают с образца, контрастируют тяжелыми металлами на установке ВУП-4 и просматривают на электронном микроскопе. Реплика снимается со сколов твердых образцов. Используя ультразвук, можно диспергировать полимеры и затем просматривать на приборе.

Электронограммы (микродифракции) микрокристаллов

Электронограммы представляют собой проекцию, параллельную плоскости обратной решетки, на фотопластинку. Если известен тип кристаллической решетки, то, рассчитав положение рефлексов (пятен) на электронограмме, всегда легко определить параметры элементарной ячейки, размеры структурных элементов сложных морфологических полимерных образований.

Микрофотография суспензий полимерных кристаллов и сколов твердых образцов

Путем охлаждения разбавленных растворов полиэтилена были выращены (в 1957 г.) пластинчатые кристаллы с правильными гранями. Высота этих пластин, которые затем были названы “ламелями”, 100 Å. Это монокристаллы ПЭ. Изображение со скол (реплики) полиэтилена – это пластинчатые образования.

Муаровые эффекты, наблюдаемые при исследовании кристаллов полимеров

Одно из следствий интерференционных явлений – возникновение муаровых картин. Если наложить друг на друга две кристаллические пластины с одинаковыми параметрами решеток, то на экране наблюдаем появление полос или системы регулярно расположенных точек-муаров. Чередование светлых и черных муаровых полос (узор) осуществляется с интервалом $D = \frac{d}{\sin \epsilon}$, где d – межпластинное расстояние; ϵ – угол ориентации решеток.

Модель возникновения муаровой картины за счет наложения двух типов решеток, повернутых относительно друг друга

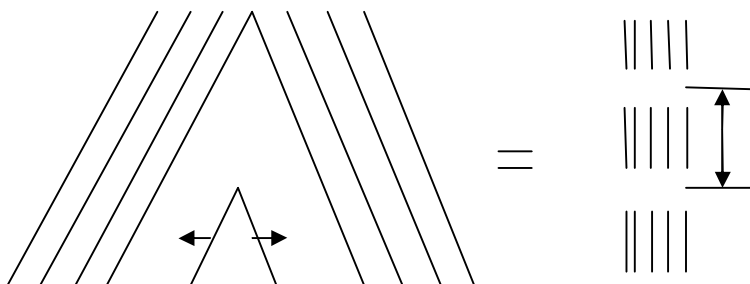


Рис. 12. Муаровый эффект

Растровая электронная микроскопия

РЭМ широко применяется для исследований поверхностных снимков (сканирование) образцов полимеров и микроструктурных характеристик полимерных кристаллов. Метод исследования полиэтилена с РЭМ: поверхность образца облучается стабильным во время тонкофосированным электронным пучком. Затем на экране получают изображение микродифракции, дающей информацию о рельефе, химическом составе и кристаллографической ориентации объемов, прилегающих и поверхности.

Горячий 5 %-ный раствор ПЭ в ксилоле охлаждают до комнатной температуры. Затем суспензии кристаллов наносят на электронно-микроскопические сетки, контрастируют тяжелыми металлами (окисью вольфрама) на установке ВУП-4 и просматривают на УЭВМ/100В. Фотографируют изображение монокристаллов ПЭ. Прибор переводят на микродифракцию, фотографируют микродифракции кристаллов и анализируют.

Микроскопический метод исследования полимеров, металлов и сплавов, применяемых в качестве вспомогательных полиграфических материалов

Освоение технологии приготовления микрошлифов, изучение устройства и приобретение навыков работы на металлографическом микроскопе, ознакомление с возможностями микроструктурного анализа.

Микроанализ – это метод изучения внутреннего строения металлов и сплавов с помощью оптических микроскопов. Наблюдаемое при помощи микроскопа строение металла называется *микроструктурой*.

Микроанализ проводят с целью определения микроструктуры и фазового состава сталей и сплавов, оценки количества, размеров, формы и распределения различных фаз и неметаллических включений. Этот метод позволяет установить связь химического состава, условий производства и обработки сплава с его микроструктурой и свойствами. К числу его достоинств относится на-

глядность, малая продолжительность и большая информация о структуре, получаемая от исследуемого образца.

Изучение в микроскопе структуры металлов, а так же непрозрачных неметаллических материалов возможно лишь при достаточно интенсивном отражении световых лучей от исследуемой поверхности. Поэтому поверхность образца должна быть специально подготовлена. Образец, поверхность которого подготовлена для микроанализа, называется микрошлифом. Для приготовления шлифа необходимо вырезать образец из исследуемого материала и получить на нем плоскую и блестящую поверхность.

Отбор образцов. Существует три метода отбора образцов в соответствии с основными типами исследований:

1 Производственный контроль. Место вырезки образцов, их размеры и количество определяются требованиями стандартов, технических условий и другой нормативно-технической документацией.

2 Исследование причин поломки или дефекта детали. Образцы должны быть вырезаны ближе к излому или трещине. Для сравнения структуры исследуются также образцы материала с удовлетворительными свойствами.

3. Проведение исследовательской работы, когда место отбора образца определяется ее целью.

Вырезка образцов. Образцы получают механическим (рубка, резка, фрезерование) или анодно-механическим способом. Влияние наклепа и нагрева при этом можно свести к минимуму, применяя малые подачи и охлаждение. Для резки твердых металлов используют абразивные круги.

Размеры микрошлифа. Наиболее удобная форма образцов показана на рис. 13. При изготовлении микрошлифов из образцов малых размеров (проволока, листы и т. д.) для надежного крепления используют специальные струбины (рис. 14, а), либо помещают образцы в металлические обоймы и заливают легкоплавким сплавом или эпоксидной смолой (рис. 14, б).

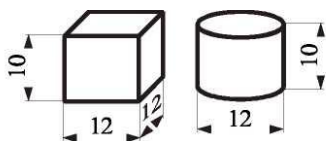


Рис.13. Нормальные размеры металлографических шлифов

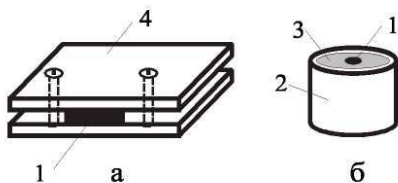


Рис.14. Приспособления для приготовления микрошлифов:
а – шлиф, зажатый в струбцине
б – шлиф, залитый эпоксидной смолой

Торцовка шлифа осуществляется с целью придания прямолинейности одной из его поверхностей и проводится опиловкой напильником или шлифовальным кругом.

При резании нарушается структура поверхностного слоя материала. Глубина нарушенного слоя у хрупких материалов достигает нескольких десятков микрон, а у металлов – порядка десятков доли миллиметра. Для того чтобы исследовать структуру объекта, необходимо удалить деформированный слой с его поверхности. С этой целью проводят шлифование и полирование образцов.

Шлифовка образцов. Шлифовка (грубая и тонкая) служит для удаления наклепанного слоя, грубых царапин на поверхности шлифа и является подготовительной операцией перед полировкой. Для получения хорошей поверхности при каждом переходе на новый абразив надо менять направление движения образцов на 90° и шлифовку вести до полного исчезновения рисок от предыдущей операции (рис. 15). Шероховатость поверхности после шлифовки не должна превышать $0,08 \text{ мкм}$.

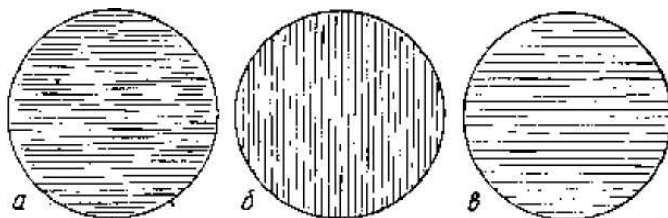


Рис.15. Поверхность шлифа после обработки шлифовальной шкуркой разных номеров

При 100-кратном увеличении микроскопа на поверхности должны просматриваться только следы обработки последним абразивом.

Грубая шлифовка ведется на шкурках зернистостью от 10–8 до 4–3, тонкая – от М40 до М14. Шлифовку на шкурках крупной зернистости можно заменить обработкой на абразивном круге. При переходе к более тонкому абразиву поверхность шлифа и диска станка тщательно очищается от остатков крупнозернистого абразива.

Полирование плоскости образца. Целью полирования является получение зеркальной поверхности, не имеющей рисок. Применяют механический, химико-механический и электрохимический способ полировки. Механическое полирование проводят на станках, снабженных вращающимся кругом, на который натянут полировальный материал (фетр, сукно и др.) на который наносят мелкие частицы абразивных материалов – оксид алюминия, железа или оксиды хрома в виде водной суспензии.

В случае химико-механического полирования используют полировочные абразивные частицы совместно с химическими веществами, способствующими ускорению полирования.

Электрохимическое полирование проводят в ваннах, наполненных электролитом, причем образец является анодом. Шлифованную поверхность образца устанавливают против катода. Под действием тока выступы шлифованной поверхности растворяются, а впадины сглаживаются и в итоге поверхность образца становится зеркальной.

После полирования любым методом микрошлиф промывают водой, затем спиртом и просушивают фильтровальной бумагой.

Изучение микроструктуры

Изучение микроструктуры целесообразно начинать с рассмотрения микрошлифа «в нетравленном виде», т. е. непосредственно после полирования, промывки и высушивания. Под микроскопом такой шлиф имеет вид светлого круга, на котором часто можно заметить темные участки (серые или черные), а иногда желтые или другого цвета, обычно небольших размеров. Эти участки являются неметаллическими включениями. Неметаллические включения могут попасть из исходящих шихтовых материалов, а также во время плавки в результате процессов окисления, раскисления, обессеривания и т. д. Большая часть от них является оксидами, сульфидами, нитридами, силикатами. К неметаллическим включениям относятся также оставшиеся в металле частички шлака, огнеупорных материалов печи или разливочных устройств. При рассмотрении нетравленного микрошлифа обнаруживают также микропористость – дефект, встречающийся чаще всего в отливках и влияющий на свойства металла.

После просмотра нетравленного шлифа для более полного изучения структуры сплава шлиф травят.

Существует несколько методов травления, различающихся по воздействию на поверхность металла:

Травление методом избирательного растворения фаз, основанный на различных физико-химических свойствах отдельных фаз и пограничных участков зерен. Для травления микрошлиф погружают полированной поверхностью в реактив нужного состава и через некоторое время (продолжительность травления зависит от состава изучаемого сплава и состава раствора и легко устанавливаются экспериментально) вынимают; если полированная поверхность станет слегка матовой, травление считается законченным и шлиф сразу же промывают водой, затем спиртом и высушивают фильтровальной бумагой.

Шлиф можно травить *электролитическим* методом, при этом анодом является микрошлиф, а катодом – пластина нержавеющей стали.

Травление методом окисления. Подготовленный шлиф нагревают в окислительной атмосфере, вследствие чего на разных фазах создается неодинаковая по толщине и составу пленка, что создает различное окрашивание. Методом окисления можно также выявить размеры зерна.

Травление методом избирательного испарения в вакууме. Вакуумная металлография предусматривает нагрев стали в вакууме до высоких температур, когда заметно проявляется различная скорость испарения вещества, внутри зерна и в пограничном слое. Обычно в граничных зонах, обогащенных примесями, испарение происходит ускоренно, и поэтому они оказываются четко выявлены, без какого-либо предварительного травления.

Физико-механические свойства полиграфических материалов

Использование полимерных материалов в конкретных целях обусловлено определенным комплексом из физических свойств и главным образом высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям. Такое исключительное сочетание свойств определяется специфическим строением – наличием двух видов связей, резко различающихся энергией и длиной: прочных химических связей между атомами в печи и значительно более слабых межмолекулярных связей между цепями. **Прочность – это свойство твердого тела сохранять целостность при возникновении напряженного состояния, которое может возникнуть под действием как внешних, так и внутренних сил (внутренние напряжения).** **Механическая прочность – сопротивление механическим воздействиям.** Прочность характеризуется величиной разрушающего напряжения (σ_p). Оно может определиться при разных видах деформации (при растяжении, сжатии, изгибе и т. д.) в различных внешних условиях (температура, скорость деформации).

Под действием внешних нагрузок происходит разрушение тела в результате разрыва связей между элементарными частицами (атомами, молекулами, ионами), которые образуют его, и распад тела на части. Для полимеров характерны два вида разрушения: **хрупкое и пластическое**.

Хрупкое разрушение – разрушение, которому предшествует только обратимые (упругие) деформации, характеризуется величиной хрупкой прочности $\sigma_{\text{хр}}$.

Пластическое разрушение – разрушение, которому предшествуют деформации, обусловленные перестройкой элементов структуры тела. В аморфных полимерах при определенных условиях эти деформации обратимы. Пластическая деформация происходит только тогда, когда предел текучести ниже хрупкой прочности. Поскольку в процессе деформации происходит изменение размеров образца, а следовательно, и поперечного сечения, то при определении напряжения прилагаемую силу можно отнести к площади сечения образца в каждый момент деформации, получая при этом истинное напряжение. Отношение силы к площади исходного сечения образца называется **условным напряжением**. Это определение обычно применяется для характеристики полимерных материалов.

Деформация полимеров в момент разрушения обычно характеризуется величиной максимальной деформации ϵ .

Величина ϵ зависит от структуры фазового и физического состояния полимера в момент разрыва. Разрыв хрупкого тела характеризуются малыми значениями ϵ (доля процента), а эластичного полимера – значениями, достигающими сотен и тысяч процентов. Значение ϵ зависит от внешних факторов, температуры, вида деформации и скорости воздействия напряжения. В зависимости от условий испытания в материале могут возникать различные виды деформаций. Деформация материала в статических условиях при постоянном значении σ (или ϵ) характеризуется временем воздействия силы до разрушения образца – долговечностью (статической усталостью), обозначаемой τ_r . Воздействие на материал нагрузки со скоростью 5–20 м/мин, сопровождающееся его разрушением, называется **ударным разрушением**.

ем, а работа, затраченная на этот процесс и отнесенная к единице поверхности разрушения, **удельной ударной вязкостью**.

Прочность материалов, испытанных при многократных деформациях, вызывающих ухудшение свойств полимерного материала и заканчивающихся их разрушением, характеризуется **сопротивлением утомлению** и называется усталостью. Это характеристики прочности при динамическом режиме испытания. Наиболее распространенной является оценка деформационно-прочностных свойств материала с помощью диаграмм напряжения – деформация (σ – ϵ).

На рис. 16 показаны различные виды диаграмм σ – ϵ полимеров, получаемых при постоянной скорости растяжения. Для стеклообразных (рис. 16, з) полимеров верхняя кривая 2 характерна для образцов, растягиваемых однородно, а нижняя 1, с пределом текучести – для полимеров способных претерпеть холодную вытяжку с образованием шейки.

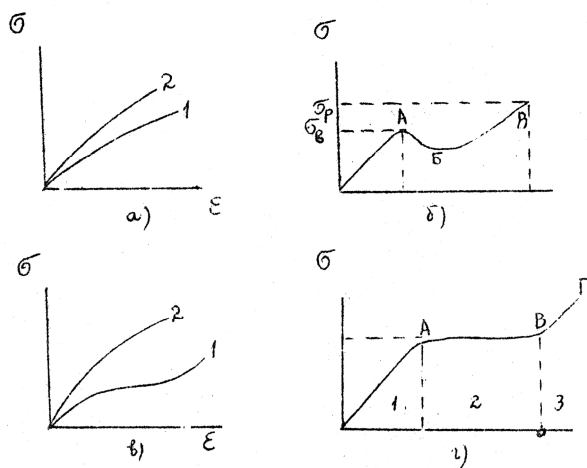


Рис. 16. Основные типы деформационных кривых при растяжении полимеров:

а – жестких и хрупких; ниже $T_{хр}$; б – жестких и пластичных, между $T_{хр}$ и $T_{ст}$; в – закристаллизованных, ниже $T_{пл}$

При небольших напряжениях ($\sigma < \sigma_p$) для полимеров характерны малые обратные деформации, описываемые законом Гука. При достижении некоторого критического напряжения σ_p (критической деформации ε_p) в образце возникает локальное сужение (шейка). При дальнейшем растяжении образца сечения исходной и суженной зон остаются неизменными; длина образца увеличивается в результате перехода изотропного материала в шейку. Формирование шейки похоже на течение полимера, и это явление долгое время называли «холодным течением». Однако образование шейки связано не с пластическими, а с высокоэластическими деформациями, но не истинными, а вынужденными. Обратимость вынужденной высокоэластической деформации стеклообразных и кристаллических полимеров доказана экспериментально. Выше температуры стеклования и плавления $T_{ст}$ и $T_{пл}$ полимеры самопроизвольно приобретают исходную форму. Значение σ_e называется **пределом вынужденной эластичности** или **пределом текучести**. Явление вынужденной эластичности характерно для ПС, ПМАК, ПВХ, ПВ и т. п. Образование шейки у стеклообразных полимеров происходит постепенно (область возле точки А; см. рис. 16, б), у кристаллических – скачкообразно (точка А; см. рис. 16, з; 1 – область гуковских деформаций, 2 – область ориентации, 3 – течение и разрыв). Значение на деформационной кривой стеклообразного полимера (см. рис. 16, б) соответствует началу образования шейки, формирование ее заканчивается к концу спада напряжения. Область Б – В соответствует удлинению шейки. В точке В рост шейки прекращается, весь образец переходит в шейку. Область В–Г соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения, в точке Г образец раскрывается (σ_p – разрушающее напряжение, ε_p – относительное удлинение при разрыве).

Вынужденная эластичность аморфных полимеров объясняется релаксационной теорией. Время релаксации τ , характеризующее скорость перегруппировки элементов структуры, сегментов макромолекулы, а следовательно, и скорость деформации от напряжения σ и температуры T :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_c - a\sigma b}{kT}\right), \quad (2.1)$$

где τ'_0 – постоянная; U_c – энергия активации процесса релаксации; α – постоянная, зависящая от величины сегмента цепи; k – постоянная Вольцмана. Величина σ_v зависит от скорости (σ_e) деформации:

$$\sigma_e = B + Ce_n U_o; \quad (2.2)$$

где B и C – постоянные.

Время релаксации τ должно быть сравнимо со временем наблюдения (или скоростью деформации), чтобы вынужденная эластичность проявилась при данном σ . Такое время может быть достигнуто изменением либо температуры, либо напряжения. Отсюда следует, что σ_e – условная величина, и вынужденная деформация полимера может медленно развиваться при $\sigma < \sigma_e$. Этим объясняется ползучесть твердых полимеров в процессе эксплуатации изделий из них. Явление постепенного развития деформации получило название ползучести. По общей величине деформации ползучести нельзя судить о том, что явилось причиной ее развития, но при определенных условиях общую деформацию можно разделить на необратимую и обратную. Это обычно делается двумя способами.

Первый способ заключается в том, что после снятия нагрузки деформированному образцу дают возможность полностью отрелаксировать в условиях, обеспечивающих наибольшую скорость релаксации, например, при повышенных температурах. При этом обратимые изменения снимаются, и, следовательно, остаточная деформация является результатом только процесса течения. Для ускорения релаксации нагревать можно только те полимеры, которые при этом не подвергаются никаким химическим превращениям (деструкции, структурированию).

Второй путь раздельного определения необратимой и обратимой деформации связан с измерением деформации полимера во времени. Внесенная зависимость общей относительной деформации линейного полимера при постоянном напряжении σ_t выражается кривой ползучести (рис. 17).

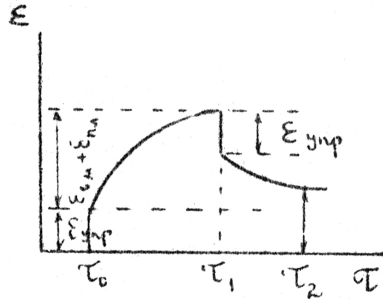


Рис. 17. Временная зависимость относительной деформации

Для упругого тела деформация точно следует за напряжением во времени и при последовательном нагружении и разгрузке достигает предельного значения и падает до нуля. Иначе происходит деформация во времени для вязкоупругого тела (см. рис. 17). Вначале возникает упругая деформация ε_1 , затем во времени развивается вязкая деформация $\varepsilon_i + \varepsilon_3$. При снятии нагрузки мгновенно исчезает упругая деформация ε_1 . Затем во времени исчезает часть вязкой деформации ε_2 и остается часть необратимой вязкой деформации ε_3 . Если допустить линейный характер вязкоупругости, то можно считать, что ε_0 пропорционально напряжению

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = I(t) = I_1 + I_2 + I_3. \quad (2.3)$$

Компоненты I соответствуют деформациям ε_i . Они являются величиной, обратной модулю упругости и называются податливостью материала. Функция $I(t)$ называется ползучестью.

Особенности деформации полимеров

Полимеры отличаются от низкомолекулярных веществ полидисперсностью и способностью к конформациям. Множественность конформаций (сообщает этим процессам вероятностный характер). Полимеры могут быть в двух агрегатных состояниях – твердом и жидком. Твердому состоянию соответствует кристаллическое фазовое состояние с присущим ему дальним

порядком. Жидкое (аморфное состояние) характеризуется наличием только ближнего порядка. В жидком состоянии полимеры могут быть в различных физических состояниях (рис. 18): 1 – область стеклообразного состояния (напряжение по закону Гука пропорционально деформации); 2 – область высокоэластичного состояния (напряжение увеличивается на величину, пропорциональную скорости деформации)

$$\sigma = E_1 \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}.$$

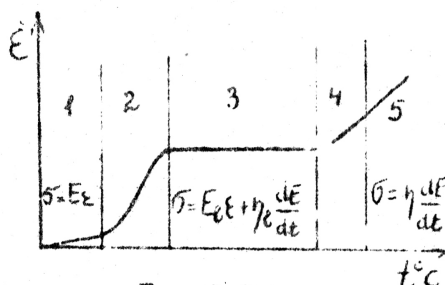


Рис. 18. ТКМ аморфного полимера

Величина η_0 – высокоэластическая вязкость в вязкотекучем состоянии; 3 – область вязкотекучего состояния.

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где η – вязкость жидкости (принята независимой от скорости деформации); 4 – вынужденное эластическое состояние; 5 – вынужденное пластическое состояние.

Аморфная фаза сосуществует с кристаллической. Соотношение между ними – степень кристалличности (оценивается ИК-спектроскопией, рентгеноструктурным анализом, плотностью полимера). Сосуществование этих фаз в полимерах сказывается на их деформационных свойствах. Полимеры при нагружении ведут себя одновременно как твердые тела и как жидкости, для них свойственна упругость тел и вязкость жидкостей.

Деформационно-прочностные свойства зависят от многих параметров: температуры, молекулярной массы и разветвленно-

сти макромолекул, наличия поперечных ошибок и гибких звеньев в сополимерах, скорости деформации, давления, степени кристалличности, введения пластификаторов, наполнителей, эластомеров и т. д. Резко изменяет пластичность и прочность полимеров молекулярная ориентация. Высокая прочность ориентированных полимеров обычно объясняется тремя причинами. По мере ориентации цепей прочность переходит от прочности межмолекулярных связей для неориентированных полимеров и прочности химических связей в ориентированных полимерах. В ориентированных цепях микротрещины ориентируются вдоль цепей – их прорастание в продольном направлении происходит значительно быстрее, чем в поперечном. Вместе с тем при ориентации в продольном направлении происходит выравнивание внутренних трещин и дефектов.

Механизм разрушения полимеров

Для реальных твердых тел теоретическая прочность примерно на два порядка выше экспериментально найденной технической прочности. Для объяснения этого Гриффитом была выдвинута гипотеза о влиянии поверхностных трещин на прочность реальных тел. Правильность этих представлений была доказана Иоффе и сотрудниками, а применительно к полимерам – Александровым, Журковым, Бартеновым и другими было показано, что разрушение полимеров связано с образованием и ростом микротрещин. Процесс разрушения состоит из двух стадий. На первой стадии возникают и растут первичные трещины, на второй эти трещины быстро развиваются и прорастают через все поперечное сечение образца, приводя его к разрушению. Причиной возникновения первичных трещин в полимере являются тепловые флуктуации, в результате которых резко возрастает кинетическая энергия отдельных атомов. Это приводит иногда к разрыву химической связи в основной цепи полимера. Вероятность разрыва определяется множителем $\exp[(u_o - v_g)/RT]$. Повышенная температура T и применимое напряжение увеличивают вероятность разрыва, особенно тех связей, которые перенапряжены. Перенапряженные связи, например, в кристаллических полимерах, воз-

никают в местах перехода от аморфной части к кристаллиту (проходимые молекулы). Именно на этих участках возникают зародышевые трещины или субмикротрещины размером $10\text{--}10^{-4}$ Å. Эти трещины имеют форму диска и расположены перпендикулярно направлению нагружения. Они возникают только под нагрузкой и не «залечиваются» после снятия нагрузки. Эти трещины могут сливаться с образованием более крупных микротрещин, некоторые обнаруживаются методом рентгеновской дифракции под малыми углами, а микротрещины – в световой микроскопии.

Трещины возникают не мгновенно, а спустя некоторое время после приложения нагрузки. Затем образуются новые, а появившиеся ранее разрастаются. Поэтому в образце имеются одновременно трещины самых различных размеров. После достижения некоторого предела количество трещин не растет, однако их размеры продолжают увеличиваться. В результате в образце образуются значительные по размерам магистральные, наиболее крупные трещины, скорость роста которых резко возрастает с увеличением напряжения. В вершинах этих трещин напряжение значительно больше, чем среднее значение напряжения. Из-за этого трещины прорастают через сечение образца, который разрывается.

Растрескивание происходит под влиянием внешних и внутренних напряжений. Внутренние напряжения возникают в процессе изготовления образца, например, при растекании полимера в пресс-форме при литье под давлением или прессованием. Внешние напряжения – места крепления деталей из полимера, отверстия и т. п. Множество мельчайших трещин у прозрачных полимеров выглядит как серебрение поверхности, у непрозрачных – как побеление. Все изложенное относится не только к простым видам деформации (растяжение, сжатие и т. д.), но и к деформации кручения, истирания и другим более сложным случаям разрушения.

Машины для физико-механических испытаний полиграфических материалов

Особенности физико-механических и технологических свойств полимерных материалов представляют особые требования к средствам испытаний. Лабораторная техника применяется для полимерных материалов разнообразную номенклатуру машин и приборов. По назначению и областям применения машины можно разделить на следующие группы:

1) для статистических испытаний (например, различные типы разрывных машин);

2) для ударных испытаний (например, маятниковые копры);

Техническая характеристика разрывной машины 2001Р – 0,5;

наибольшая предельная нагрузка – 500 кгс;

наименьшая предельная нагрузка – 0,4 кгс;

число диапазонов измерений нагрузки – 6;

наибольшие предельные нагрузки диапазонов измерений:

А – 2, 20, 200 кгс;

Б – 5, 50, 500 кгс;

диапазон измерений нагрузки А – 0,4–2,0 кгс;

4–20 кгс, 4–200 кгс;

Б – 1–5 кгс;

10–50 кгс;

100–500 кгс;

допускаемая погрешность при нагружении ± 1 % от измерения нагрузки;

скорость рабочего хода А – 5–500 мм/мин;

Б – 10–1000 мм/мин;

габаритные размеры машины – 1500 кг;

потребляемая мощность – 10 кВт.

Общий вид разрывной машины представлен на рис. 19

Устройство и принцип работы разрывной машины (см. рис. 19). Основные узлы машины: станина, привод, механизм перемещения траверсы, пульт управления, силоизмеритель, линейка для измерения деформации, захваты, приспособления и показывающие приборы.

Привод представляет собой каркас, внутри которого размещены одноступенчатый червячный редуктор, шестерни и электродвигатель постоянного тока ПБСТ-23. Передача вращения от электродвигателя к редуктору осуществляется двумя клиновыми ремнями. Электропривод обеспечивает скорость перемещения активного зажима от 5 до 500 мм/мин. Перестановкой ремней можно получить скорость перемещения захвата от 10 до 1000 мм/мин.

Механизм перемещения траверсы состоит из двух стоек, укрепленных на плите и соединенных сверху неподвижной траверсой 15. Подвижная траверса перемещается по ходовым винтам. Винты выполнены двухзаходными. Нижние подшипники винтов плавающие, а верхние подпружины для смягчения удара при разрыве образца. На левой стойке установлены две пары микропереключателей, отключающие привод в крайних положениях подвижной траверсы.

Пульт управления состоит из сварного каркаса и укрепленной на его лицевой стороне панели. На панели размещены все показывающие приборы, механизмы управления и самопишущий прибор. Панель разделена на две части. Одним из основных приборов пульта управления является шкала нагрузок, которая имеет четыре указывающие стрелки: рабочую, контрольную и две промежуточные. Промежуточные стрелки показывают нагрузку по заданной деформации. Остановка промежуточных стрелок осуществляется электромагнитами, укрепленными на корпусе шкалы нагрузок. Электромагниты получают сигнал от выключателей, расположенных на линейках для измерения деформации. Если промежуточные стрелки для работы не нужны, их достаточно застопорить винтом зубчатого сектора. Другой важной частью пульта управления является редуктор масштабов 4 с обгонными муфтами. При сцеплении колеса редуктора с коническими колесами обгонных муфт получается запись диаграммы. Для записи диаграммы «нагрузка-деформация» надо ослабить винт и вывести из зацепления колесо. В этом случае траверса самопишущего прибора при обратном ходе не вращается. В нижней части пульта управления размещены блоки управления приводом и панель управления машиной.

Силоизмеритель. Машина снабжена двумя силоизмерителями на предельную нагрузку 50 и 500 кгс. Работа проводится с одним из силоизмерителей в зависимости от нагрузки. Нужный измеритель устанавливается на верхней траверсе механизма перемещения и закрепления болтами. Силоизмеритель соединяется с захватом с помощью переходной тяги. Измерение деформации осуществляется линейками. Предусмотрено два типа линейек: для измерения деформации по меткам и измерения по захватам. Линейка для измерения деформации по меткам состоит из линейки, движка и двух поворотных индексов. Один из них является частью линейки (верхней), другой – частью движка. Для фиксации двух нагрузок на линейке установлены два конечных выключателя, которые могут перемещаться по ней. Для установки любого из выключателей на заданную деформацию надо совместить верхнюю кромку движка с заданной точкой на линейке. Выключатель установить так, чтобы его зона совпадала с нижней кромкой флажка, укрепленного на диске. После этого движок устанавливают в начальное положение в зависимости от расчетной длины образца (на делениях 10, 20, 25 мм). Линейка для измерения деформации по захватам закреплена на левой стойке механизма перемещения траверсы. Настройка линейки на заданную деформацию производится так же, как и линейки по меткам. Питание машины осуществляется включением сетевого выключателя.

Тумблером задается автоматический или ручной режим работы. Переключателем устанавливается соответствующая предельная нагрузка рукоятками – «Установка нуля точно», «Установка на ноль грубо»; рабочая стрелка шкалы нагрузок устанавливается на ноль. С правой стороны пульта управления находится кнопочная станция с обозначениями «вверх», «вниз», «Ускорение вверх», «Стоп», «Сброс». Кнопка «Сброс» служит для освобождения промежуточных стрелок. Возврат на ноль контрольной и промежуточной стрелок производится ручкой. Скорость деформации регулируется ручками с соответствующими надписями. Ручкой включается масштаб записи деформации.

Порядок работы на машине:

- установить рулон диаграммной бумаги в самопишущий прибор, закрепить подвеску на конце ленты (для установки рулона бумаги надо поднять крышку самопишущего прибора);
- в зависимости от вида испытания установить соответствующий силоизмеритель и захваты;
- включить нужный диапазон измерения нагрузки;
- настроить захваты на нужную длину образца, одновременно установить скорость деформации;
- настроить линейку на нужную деформацию;
- установить нужный масштаб записи деформации (Включать на ходу!);
- заполнить перо чернилами и опускать его на бумагу;
- зажать образец в захватах, предварительно зафиксировать пассивный захват;
- освободить пассивный захват;
- установить стрелку шкалы нагрузок на нуль.

Меры безопасности работы на разрывных машинах:

- 1) Запрещается работать на машине лицам, не знакомым с инструкцией по эксплуатации.
- 2) Все ремонтные работы производить на отключенной от сети машине.
- 3) Запрещается работать на незаземленной машине.
- 4) Запрещается работать на машине при открытой двери шкафа и открытом приводе.
- 5) Запрещается вынимать из зажимов нагруженный образец.
- 6) Запрещается проводить испытания на машине с неисправной защитой от перегрузок и ограничением хода подвижной траверсы.

Техническая характеристика машины для определения прочности пластмасс при статистическом изгибе МН-1 (рис. 20):

наибольшая предельная нагрузка 250 кгс;

число диапазона измерений нагрузки 3;

допустимая погрешность при нагружении $\pm 1\%$ от измеряемой нагрузки;

скорость нагружения 0 – 10 мм/мин;

потребляемая мощность – 0,5 кВт.

Машины для ударных испытаний

На рис. 19 представлена разрывная машина УРМ–05, где можно провести испытание на растяжение и сжатие образца.

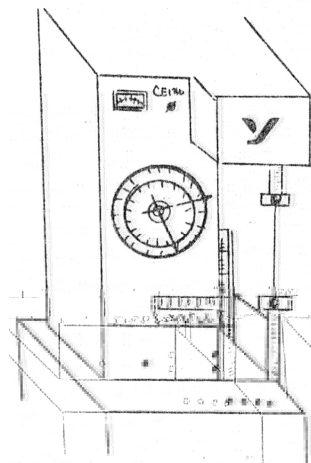


Рис. 19. Общий вид разрывной машины

Техническая характеристика маятникового копра КМ-0,5 (рис. 20)

Опорная реакция маятника в горизонтальном положении на расстоянии 328 мм от оси качения с молотком – 0,0804 кг;
запас энергии – 0,09 кг;
допускаемая погрешность показаний – $\pm 4\%$;
углы зарядки маятника наибольший – 160° ;
наименьший – 74° ;
скорость удара – 2,1 и 3,5 м/с;
расстояние от оси качения маятника до центра удара – 328 мм;
расстояние между опорами – 40–100 мм.

Общий вид маятникового копра представлен на рис. 20.

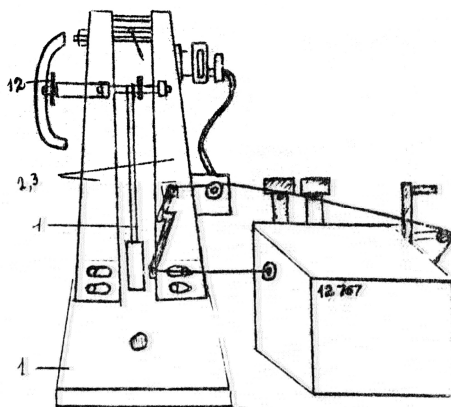


Рис. 20. Общий вид маятникового копра

Устройство и принцип работы маятникового копра КМ-05 (см. рис. 20). Копер состоит из чугунного основания 1, на котором укреплены две стойки 2, 3. На стойках в шарикоподшипниках смонтирован маятник 4 со сменными молотами. На оси маятника жестко укреплено спусковое колесо, позволяющее с помощью крючка устанавливать его в трех различных положениях в зависимости от запаса энергии для испытания скорости удара. Для спуска маятника на стойке имеется ручка. Падая, маятник на своем пути встречает образец, разрушает его и отклоняется дальше, увлекает за собой подводком стрелку 12. При обратном ходе маятник следует остановить рукой. Расстояние между опорами может изменяться и устанавливаться в зависимости от длины образца в пределах от 40 до 100 мм. Для установки образца с надрезом прибор снабжен специальным шаблоном.

Основной характеристикой копра является запас энергии, определяемой как произведение веса маятника на расстояние от оси его качания до центра удара, который определяется по периоду колебания маятника. Маятник весом γ , поднятый на определенный угол и имеющий высоту центра тяжести h , будет обладать запасом энергии, равным E .

После свободного падения и встречи с образцом маятник, затратив на разрушение часть запаса энергии, поднимается на определенный угол, при котором его центр тяжести займет высоту h_1 . Закрепленный на оси маятника поводок при подъеме после разрушения образца поднимает стрелку на высоту, пропорциональную h_1 . Стрелка отмечает на шкале разность $h-h_1$.

Работа, затраченная на разрушение образца, определяется по формуле как разность запасов энергии маятника до и после удара.

$$\Delta A = \gamma(h - h_1)$$

Шкала прибора градуирована в кгс·см и по ней можно прочитать без дополнительных подсчетов величину работы, затраченную на разрушение образца.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с принципом работы разрывной машины, методикой определения напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Сущность метода. Метод основан на определении отношения нагрузки, при которой разрушился образец к площади первоначального поперечного сечения образца и отношения превращения расчетной длины образца, измеренного в момент разрыва к начальной расчетной длине. Испытание проводят согласно ГОСТу 11262-76 на разрывных машинах, описанных выше.

Подготовка к испытанию. Для испытания применяют образцы типов 1–3. Форма и размеры образцов указаны на рис. 21 и в табл. 4.

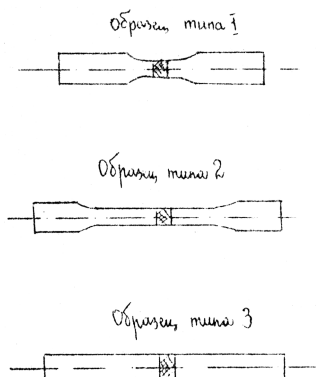


Рис. 21. Типы образцов

Образцы типа 1 применяют для испытания пластмасс с большим относительным удлинением при разрыве полиэтилена, поливинилхлорида пластифицированного и т. п. Образцы типа 2 и 3 применяют для стеклопластиков. Образцы должны иметь гладкую ровную поверхность без вздутий, сколов, трещин и других дефектов. Перед испытанием проводят кондиционирование образцов, измеряют не более 0,01 мм и не менее чем в трех точках, и вычисляют площадь поперечного сечения образца. В расчет принимают наименьшую площадь поперечного сечения образца.

Таблица 4

Параметры	Образцы типа		
	1	2	3
Общая длина не менее	115	150	150
Ширина головки	25±1	20±1	–
Рабочая длина	33±1	60±0,5	–
Ширина рабочей части и радиусы	6±0,4	10±0,5	15±0,5
закругления	14±0,5	не менее 60	–
Толщина рабочей области	25±1	–	-0,5
Расчетная длина	25±1	50±0,5	50±1
Расстояние между метками	80±5	115±5	100±2

Проведение испытаний

Испытания проводят при скорости растяжения захватов машины, предусмотренной в нормативно-технической документации на материал. Например, для испытания материалов (тип образца 1, т. е. полиэтилен, поливинилхлорид) скорость выбирают от 100 до 500 мм/мин.

Образец закрепляют в захваты разрывной машины по меткам на образце. При этом продольная ось образца должна совпадать с осью захватов и направлением движения подвижного зажима. Перед началом испытания необходимо стрелку принудительного движения подвинуть к главной стрелке силоизмерительного механизма, освободить блокировочный механизм,

фиксирующий верхний зажим. На образце, закрепленном в захватах, производят настройку приборов для измерения удлинения, включают электродвигатель и приступают к испытаниям.

В процессе растяжения замеряют нагрузку и удлинение образца непрерывно в момент разрушения. В расчет принимают результаты, полученные на образцах, разрушающихся в пределах их рабочей части.

Обработка результатов

Разрушающее напряжение при растяжении σ_p , Н/мм², вычисляется по формуле $\sigma_p = P_p / S_p$, где P_p – нагрузка, при которой образец разрушается, Н; S_p – наименьшая площадь первоначального поперечного образца, которую рассчитывают как произведение толщины и ширины образца, мм².

Относительное удлинение при разрыве ε_p вычисляется по формуле $\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_c} \cdot 100$, где Δl_p – превращение расчетной длины образца при разрыве, мм; l_c – начальная расчетная длина, мм. За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов всех параллельных определений.

Результаты испытаний заносят в протокол, который должен содержать следующие данные: наименование и марку материала; число образцов, взятых для испытания; тип образца и метод его изготовления; наименование или марку испытательной машины и диапазон скоростей перемещения захватов при испытании; тип и марку прибора для измерения удлинения, метод измерения, условия кондиционирования (температура и влажность воздуха в помещении, где проводят испытания); значение определяемого показателя каждого образца; среднеарифметическое значение определяемого показателя; дату испытаний и обозначение стандарта.

Термомеханические свойства полимеров

Из разнообразных физических свойств, важных для использования полимеров в качестве полиграфических материалов, наибольшее значение имеют растворимость и механические свойства, а также изменение их в связи с температурой. Вместе с тем именно эти свойства типичны для своеобразной молекулярно-физической структуры полимеров. Особенности растворимости полимеров и олигомеров будут рассмотрены в разделах, посвященных связующим и клеям. В этом разделе будут рассмотрены некоторые особенности механических свойств.

Механические свойства полимеров определяются, прежде всего, тем, в каком из двух возможных для них – твердом или жидком агрегатном состоянии – они используются. В жидком агрегатном состоянии их механические свойства характеризуются вязкостью и притом большими значениями вязкости (10^3 – 10^5 пуаз и более), обусловленными размерами макромолекул и наличием надмолекулярных структур.

Часто наблюдается аномалия вязкости или структурная вязкость, выражающаяся в снижении вязкости с ростом напряжения и скорости течения вследствие разрушения надмолекулярных структур. Кроме того, у полимеров с гибкими макромолекулами, способными принимать различные конформации, возможна аномалия вязкости вследствие разворачивания макромолекул и ориентации их вдоль потока.

Ориентация макромолекул в потоке или при растяжении используется при формировании нитей, пленок и других изделий.

Все сказанное относится и к растворам полимеров, свойства которых изменяются в широких пределах в зависимости от концентрации и других факторов, влияющих на структуры растворов. Вязкость растворов олигомеров пленкообразователей будет рассмотрена ниже в связи с механизмом закрепления красок. В этом разделе рассматривается вязкость полимеров лишь в связи с изменениями их физических состояний.

Изменение физических состояний и механических свойств удобно проследить на примере полимеров линейного строения. При достаточно высокой температуре энергия теплового движе-

ния сравнима по величине с энергией молекулярного притяжения или превышает ее. Тогда молекулы в процессе теплового движения могут перемещаться относительно друг друга. При воздействии внешней силы происходит необратимое непрерывное перемещение молекул или течение, скорость которого зависит от величины вязкости и от приложенной силы. Это и характерно для вязкотекучего состояния, свойственного жидкому агрегатному состоянию полимеров.

По мере охлаждения величина тепловой энергии уменьшается и, когда она станет меньше энергии молекулярного притяжения, подвижность молекул в смысле их взаимного перемещения сменяется фиксированием их положения относительно друг друга, происходит отверждение.

Очень важно различие в поведении полимерных и низкомолекулярных жидкостей. Последние при охлаждении до температуры плавления кристаллизуются с переходом в твердое агрегатное состояние с кристаллической структурой. Отдельные низкомолекулярные жидкости, и, что особенно характерно, олигомеры – смолы затвердевают без кристаллизации.

Таким образом, они переходят из вязкотекучего в стеклообразное физическое с аморфной структурой.

Практическое отверждение при переходе в стеклообразное состояние отмечено как возрастание вязкости до бесконечно большого значения. Можно считать, что этому соответствует вязкость порядка около 10^{13} пуаз.

В твердом агрегатном состоянии в кристаллических и в стеклообразных телах силы взаимодействия между элементами структуры (молекулами, полярными участками молекул, ионами) при малых расстояниях между ними и плотной упаковке велики. Энергия этого взаимодействия заведомо превышает – тепловую энергию. Этим обусловлена упругость твердых тел, т. е. способность к обратимым деформациям. Преодоление сил взаимодействия сопровождается повышением внутренней энергии и требует больших усилий. Отсюда большое сопротивление деформированию, выражающееся величиной модуля упругости, а также прочностью твердых тел.

Силы притяжения значительно ослабевают с расстоянием, т. к. они короткодействующие. Поэтому твердые тела не способны к большим деформациям и разрушаются будучи растянутыми всего на 1–2 %.

Совершенно иное происходит при охлаждении жидкостей, содержащих полимеры с достаточно большой молекулярной массой.

Здесь силы молекулярного притяжения первоначально проявляются на немногих участках макромолекул. Образующаяся редкая структурная сетка связывает макромолекулы и лишает их возможности перемещения, т. е. исключает текучесть.

Однако участки макромолекул в промежутках между узлами сцепления сохраняют подвижность и могут принимать различные конформации. При действии внешних растягивающих сил структурная сетка деформируется благодаря тому, что подвижные участки макромолекул переходят в вытянутые конформации. При этом возможны очень большие деформации, что видно из приведенной ниже схемы, показывающей переход из свернутой конформации в вытянутую для цепи, состоящей всего из 15 углеродных атомов (рис. 22).

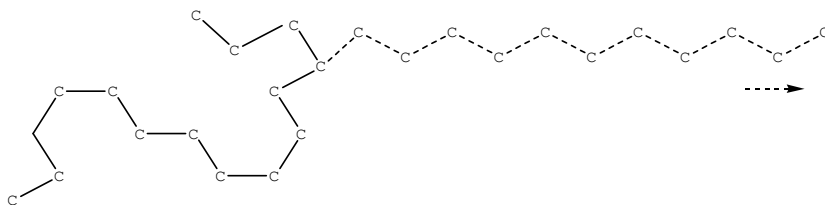


Рис. 22. Деформация линейной макромолекулы при конформационном переходе

Эта деформация достигается без изменения межатомных расстояний и валентных углов, в результате лишь вращений вокруг валентных направлений. Это требует значительно меньших усилий, чем деформирование упругих твердых тел с преодолением сил взаимодействия и внутренней энергии.

Эти деформации обратимы, т. к. после снятия растягивающей нагрузки тепловое движение возвращает молекулярные цепи в свернутые конформации, соответствующие среднестатистическому состоянию при данной температуре.

Способность к большим по величине обратимым деформациям под действием малых сил называют эластичностью или высокоэластичностью в отличие от упругости, свойственной обычным твердым телам. Физическое состояние полимеров, в котором они проявляют эти свойства, называется эластическим состоянием.

При дальнейшем снижении температуры возможности вращения и конформационных переходов также уменьшаются, т. к., во-первых, энергии kT уже не хватает на преодоление потенциального барьера вращения $kT < U_0$, и молекулы теряют гибкость; во-вторых, растет количество узлов – межмолекулярных связей. Растет частота структурной сетки, и как результат – снижается деформируемость, а жесткость растет.

При достаточном охлаждении, если полимер не способен кристаллизоваться, он переходит в стеклообразное состояние с аморфной структурой.

Таким образом, характерным для полимеров является эластическое состояние, в котором они находятся в некотором температурном интервале между вязкотекучим и стеклообразным (или кристаллическим) состоянием.

Способность к эластическим деформациям различается в зависимости от строения полимеров. Самые эластичные, к которым относятся каучуки, могут растягиваться в несколько (9–10) раз, что составляет относительную деформацию растяжения – около 2 кгс/см^2 , тогда как для типично упругого материала – стали модуль растяжения порядка $2 \cdot 10^6 \text{ кгс/см}^2$.

Аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: вязкотекучем, эластическом, и стеклообразном. Для практических целей важно знать температурные пределы переходов их одного состояния в другое.

Для этого используют упрощенный, но вполне объективный метод снятия термомеханических кривых. Он заключается

в том, что испытуемый образец в стеклообразном состоянии подвергается нагрузке и измеряется величина деформации.

Испытание многократно повторяют с постепенным повышением температуры, каждый раз при той же нагрузке и времени деформирования. Результаты выражают в виде зависимости деформации от температуры (рис. 23).

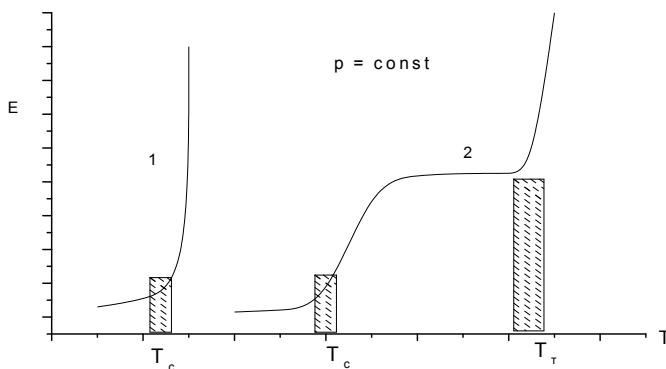


Рис. 23. Термомеханические кривые: 1 – аморфные низкомолекулярные и олигомерные вещества; 2 – высокомолекулярные вещества

Область стеклообразного состояния с наибольшей жесткостью соответствует левому участку термомеханической кривой. Здесь наблюдаются малые деформации, упругие и потому равновесные заданной нагрузке. С повышением температуры деформация немного нарастает, оставаясь в основном упругой, пока энергия теплового движения не начнет преодолевать молекулярные силы.

Это отмечается температурой стеклования T_c , обнаруживаемой на термомеханической кривой по резкому нарастанию величины деформации.

Низкомолекулярные и олигомерные вещества (кривая 1 на рис. 23) при этом переходят в вязкотекучее состояние, с непрерывным нарастанием деформации – течением. Полимеры с достаточно большой степенью полимеризации из стеклообразного состояния переходят в эластическое. Это соответствует среднему

участку (кривая 2 на рис. 23), отражающему большие по величине, но, в основном, обратимые, равновесные заданной нагрузке, эластичные деформации. Не вдаваясь в подробности, заметим, что эластичные деформации мало изменяются с повышением температуры, пока кинетическая энергия не преодолеет полностью молекулярное притяжение в эластичной структурной сетке, что будет соответствовать переходу в вязкотекучее состояние.

Так же, как в случае олигомеров, это отмечается по резкому нарастанию деформации течения, отмечаемому температурой текучести $T_{\text{т}}$. Сопоставляя кривые 1 и 2, можно сказать, что для олигомеров температуры стеклования и текучести совпадают, а область эластического состояния не реализуется.

Иначе происходит изменение физических и фазовых состояний в кристаллизующихся полимерах. Формирование кристаллической структуры происходит при охлаждении его в эластическом состоянии. Высокая вязкость полимера, ограничение гибкости боковыми группами и внутримолекулярным взаимодействием затрудняют кристаллизацию. Поэтому при быстром охлаждении полимер может затвердеть и перейти в стеклообразное состояние без кристаллизации. Кривая 1 на рис. 24 в этом случае не отличается от термомеханической кривой застывания аморфного полимера. Если же охлаждение производится медленно и сегменты макромолекул успевают ориентироваться и кристаллизоваться, то по мере охлаждения эластичность снижается благодаря переходу в кристаллическое фазовое состояние (кривая 2). От стеклообразного состояния оно отличается правильностью структуры, плотностью упаковки и большей энергией взаимодействия и, как результат, большей механической прочностью.

Для обратного перехода закристаллизовавшегося полимера в эластическое состояние требуется большая энергия. Поэтому этот переход происходит при более высокой температуре, чем температура стеклования в случае аморфной стеклообразной структуры. Изменение физического состояния в данном случае является фазовым переходом – плавлением кристаллической структуры. Температура плавления будет тем больше, чем больше степень кристаллизации.

При этом сужается область эластического состояния. При высокой степени кристаллизации температура плавления может совпасть с температурой текучести или даже превысить ее. Тогда полимер переходит из кристаллического состояния в вязкотекучее, минуя эластическое (кривая 3).

Температура стеклования, текучести и плавления может изменяться в широких пределах в зависимости от строения полимеров. Каучуки (натуральный, полиизопрен, полибутадиен) остаются в эластическом состоянии до довольно низких температур. Полихлорвинил, полистирол и другие при обычной температуре стеклообразны, но при нагревании переходят в эластическое и вязкотекучее состояние, а целлюлоза и ее эфиры используются только в стеклообразном состоянии, так как при нагревании наступает термическое разложение.

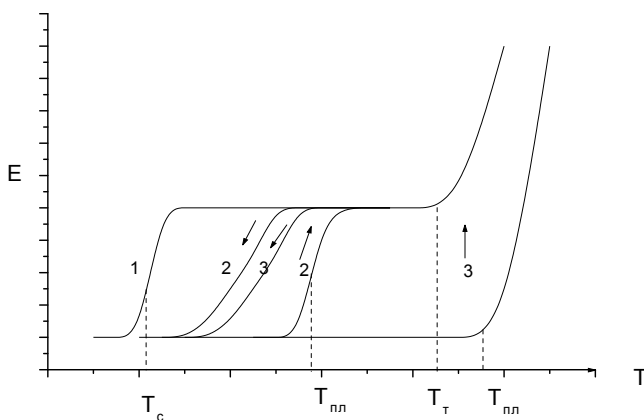


Рис. 24: Термомеханические кривые:

1 — быстрое охлаждение без кристаллизации; 2 — медленное охлаждение с частичной кристаллизацией; 3 — более медленное охлаждение с повышенной степенью кристаллизации

Использование свойств полимеров

Термопластичность и пластмассы. Пластмассы, как и эластичные материалы, применяются в полиграфии в качестве вспомо-

могательных материалов для изготовления печатных форм, пробельного материала, красочных валиков и др. В учебном пособии будут рассмотрены общие вопросы, связанные со структурой, физическими и технологическими свойствами этих материалов.

Основой пластмасс являются термопластичные полимеры, т. е. материалы, которые, будучи стеклообразными, при обычной температуре способны обратимо переходить при нагревании в вязкотекучее состояние и затвердевать при охлаждении. В твердом состоянии они прочны настолько, что могут служить материалом для разнообразных изделий, которые прежде изготавливались из металлов.

К преимуществам новых материалов относится их легкость, химическая инертность, разнообразие оптических, электрических и других физических свойств, простота механической обработки.

Но самым важным достоинством является простота и легкость массового изготовления из них изделий самых разнообразных и сложных форм. Именно по этому признаку они стали называться пластическими массами. Однако это общепринятое название условно и не соответствует физическому смыслу.

Пластичностью называют способность сохранять форму (испытывать упругие деформации) при малых нагрузках и способность легко и необратимо деформироваться при повышенных нагрузках. Примером пластичных материалов являются глина, пластилин и пр. Пластмассы на них совершенно не похожи. Они прочны и упруги, но формовать их нельзя, т. к. при повышенных нагрузках они разрушаются. Формование изделий из пластмасс производится при нагревании, в вязкотекучем состоянии. Тогда они действительно способны к легкому формованию изделий сложной формы путем штамповки, прессования, горячего вальцевания, литья под давлением и пр. Отсюда возник термин термопластичность или способность к пластическим деформациям при повышенной температуре.

Этот термин также неточен, т. к. не учитывает различия между пластичностью и текучестью, заключающиеся в способности пластичных тел, в отличие от жидких, сохранять форму при малых нагрузках.

В общем случае полимеры при нагревании приобретают именно текучесть, в чем легко убедиться, наблюдая за деформированием случайно перегретых изделий из пластмасс. Правда, вязкость полимеров в текучем состоянии весьма велика – практически неизмерима. Высокая вязкость тормозит растекание под действием собственного веса, чем облегчает переработку пластмасс в изделия.

Все эти замечания делаются не с целью изменения общепринятой терминологии, а для разъяснения физического смысла, знание которого необходимо для уяснения сущности технологических свойств материалов.

Пластмассы как технические материалы могут иметь разный состав. Некоторые, например органические стекла, состоят из соответствующего полимера без каких-либо добавлений (полистирол, полиакрилаты).

В общем случае пластмассы помимо термопластичного полимера могут содержать ряд других компонентов.

Важнейшие из них – это наполнители, вводимые в основном для упрочнения готового изделия, а также для придания некоторых специальных свойств. Например, графит снижает трение, асбест повышает теплостойкость и пр. Наполнители могут быть порошкообразными (древесная мука, сажа, графит, пигменты), волокнистыми (асбест, стекловолокно), слоистыми (бумага, ткани).

Наполнители влияют и на механические свойства пластмассы в момент формования – повышают вязкость, придают пластичность.

Важными компонентами пластмасс являются пластификаторы, повышающие деформируемость готового изделия и сопротивление его разрушению при случайных деформирующих воздействиях (табл. 5). Они также улучшают текучесть массы при формировании. Необходимость в пластификаторах связана с тем, что большинство стеклообразных полимеров излишне жестки и не могут выдерживать сколько-нибудь заметных деформаций. Для устранения хрупкости вводят низкомолекулярные вещества, хорошо совмещающиеся с полимером и химически инертные.

Обычные пластификаторы – это дибутилфталат, трикрезилфосфат, касторовое масло и пр. Для гидрофильных систем применяют глицерин, полиглицоли. Действие их сводится к тому, что при образовании стеклообразной или кристаллической структуры молекулы пластификатора, прилегая к молекулам полимера, снижают плотность упаковки, чем повышается подвижность сегментов макромолекул. Это действие равносильно общему повышению эластичности и сопровождается снижением температуры стеклования. Одновременно снижается и прочность как результат уменьшения контактов молекул. В каждом случае подбирают оптимальные количества пластификаторов, учитывая необходимое повышение деформируемости и обеспечение прочности.

Таблица 5

Влияние количества трикрезилфосфата на механические свойства полихлорвинила

Содержание трикрезил- фосфата в массе, %	Предельное растяжение, %	Предел прочности, кгс/см ²
0	-	633
10	10	563
30	155	281
40	300	155
50	400	127
60	490	70

Таким образом, термины пластификатор и пластификация также условны и неточны. Суть дела не в придании пластичности, а в снижении жесткости, в придании элементов эластичности.

Термореактивность – это свойство некоторых полимерных или олигомерных материалов при нагревании сначала размягчаться, а затем необратимо затвердевать с образованием неплавкого и нерастворимого продукта. Отверждение достигается в результате химических реакций, происходящих под действием тепла, а в отдельных случаях и при других воздействиях.

Термореактивность используется для изготовления особо прочных, упругих и термостойких материалов. Применяемые

для этого термореактивные пластмассы представляют собой смесь полимеров, с наполнителями, красящими веществами и другими компонентами. Масса разогревается для перевода в вязкотекучее состояние. Затем из нее формуют изделия одним из способов переработки пластмасс и выдерживают при температуре, необходимой для того, чтобы вызвать реакции окончательного отверждения.

Примером термореактивных пластмасс являются фенолформальдегидные смолы, получаемые поликонденсацией фенола с формальдегидом. Чтобы получить термореактивный материал, для поликонденсации надо взять сам фенол, а не производные его с замещением в пара-положении. Тогда образование промежуточных продуктов – фенолоспиртов – будет происходить и в орто- и в пара-положении. При поликонденсации они будут действовать как трехфункциональные, чем и обеспечивается образование трехмерной пространственной структуры.

Термореактивные пластмассы не единственный пример приложения термореактивности. Можно привести много примеров химического отверждения в результате реакционной способности материала. Таковы, в сущности, вулканизация каучука, пленкообразование высыхающих растительных масел и подобных им материалов, химическое отверждение клеев, фотополимеризации, изготовление эластичных полиэфируретановых валиков. Как показывает этот перечень, методами химического отверждения можно готовить материалы, очень различающиеся по свойствам: и весьма упругие и жесткие, и в разной степени эластичные.

Эластичность линейных полимеров начинает проявляться при достаточно большой степени полимеризации, когда макромолекулы будут настолько длинны, что способность к конформационным переходам будет перекрывать факторы, затрудняющие их. Самым характерным для использования эластичности является производство резины на основе каучуков и других подобных изделий. Сейчас известны разнообразные по химическому составу и свойствам каучукоподобные материалы.

В полиграфии для изготовления красочных валиков, форм и других целей используются пока несколько видов каучуков на основе полимеров диеновых углеводородов, их производных и

сополимеров. Это полиизопрен, полихлоропрен, бутадиенстирольный сополимер, бутадиеннитрильный сополимер. Все они представляют собой при обычной температуре эластичные, с большой способностью к растяжению материалы. Температура стеклования -40° , -70°C . При изготовлении из каучуков резиновых изделий прибегают к вулканизации. Она заключается в химической обработке смеси с наполнителями, пластификаторами и вулканизирующими агентами. Последние вступают с макромолекулами каучука в реакцию с образованием пространственной структуры. Это снижает величину эластических деформаций до практически требуемого значения, повышает жесткость и придает материалу механическую прочность.

До сих пор, описывая свойства линейных полимеров, особое внимание уделялось их специфическому свойству – эластичности, оставляя в стороне вопросы прочности эластичной структуры. Между тем при переходе из вязкотекучего состояния в эластическое силы молекулярного притяжения образуют редкий структурный каркас, предотвращающий смещение молекул относительно друг друга, т. е. течение. Этим он придает системе некоторую незначительную прочность, т. к. слабые молекулярные силы не могут отвечать условиям практического использования. Но именно малая прочность эластической структуры обеспечивает формование изделий из эластичного материала.

Слабые молекулярные силы разрушаются при подготовке массы в мощных смесительных машинах и под давлением штампа при формовании. В результате макромолекулы приобретают подвижность, и эластичная масса оказывается способной к пластическому течению. Она легко продавливается через формующие устройства и заполняет формы. Сразу же после формования структурные связи восстанавливаются, обеспечивая пластическую прочность и сохранение формы.

Таким образом, полимеры в эластичном состоянии временно проявляют и пластичность. При вулканизации же образуется прочный каркас благодаря химическим связям.

Прочность и жесткость растут в зависимости от степени вулканизации, а так же от введения в массу наполнителей и пластификаторов.

Активные наполнители, вроде сажи, образуя коагуляционную структуру, адсорбционно связанную с молекулами каучука, повышают прочность. Пластификаторы снижают жесткость и температуру стеклования. Все это позволяет получать различные по свойствам материалы – от мягкой и эластичной резины до твердого и упруго-хрупкого материала, называемого эбонитом.

Помимо каучуков в качестве основы эластичных изделий используются и другие материалы, способные образовывать пространственную структуру под действием вулканизирующих агентов. Например, получение резиноподобного материала фактиса из льняного масла, вулканизуемого серой или получение эластичных валиков на основе полиэфируретановых полимеров.

Однако эластичность свойственна не только резине и подобным ей материалам. Так, линейные полимеры могут обладать эластичностью даже в стеклообразном состоянии. Макромолекулы сохраняют способность к конформационным переходам. Это выражается в способности к деформациям, которые по величине своей превышают деформации низкомолекулярных стеклообразных тел. Этим объясняется гораздо меньшая хрупкость высокомолекулярных органических стекол по сравнению со стеклами низкомолекулярными (силикатные стекла, твердые смолы).

При воздействии обычных нагрузок эти деформации малы, но при больших усилиях некоторые стеклообразные полимеры способны к растяжению порядка десятков и даже сотен процентов.

Это свойство, называемое вынужденной эластичностью, наблюдается при температурах ниже обычной температуры стеклования, но при дальнейшем охлаждении оно ослабевает и сменяется хрупкостью.

В полиграфической продукции полимеры в стеклообразном состоянии могут находиться в составах красочных слоев на оттиске, клеевых слоев, лакировочных покрытий, связующих покровных слоев переплетных материалов.

Во всех этих случаях полимерные вещества составляют основы тонкого слоя, механические свойства которого, помимо всего прочего, должны обеспечить сопротивление разрушению в процессе использования полиграфической продукции. При

этом характерным разрушающим воздействием является изгибание, при котором материалы подвергаются растяжению вдоль наружной стороны поверхности. Поэтому сопротивление разрушению будет зависеть от способности материала к обратимому растяжению соответственно величине, возникающей в слое деформации. Это соответствует требованию эластичности покрытия.

В тех случаях, когда собственная эластичность полимера – основы данного полиграфического материала недостаточна, прибегают к повышению эластичности и снижению температуры стеклования посредством введения пластификаторов или иной модификации.

Таким образом, использование пластификаторов для регулирования эластичности является общим приемом для почти всех случаев практического использования полимеров.

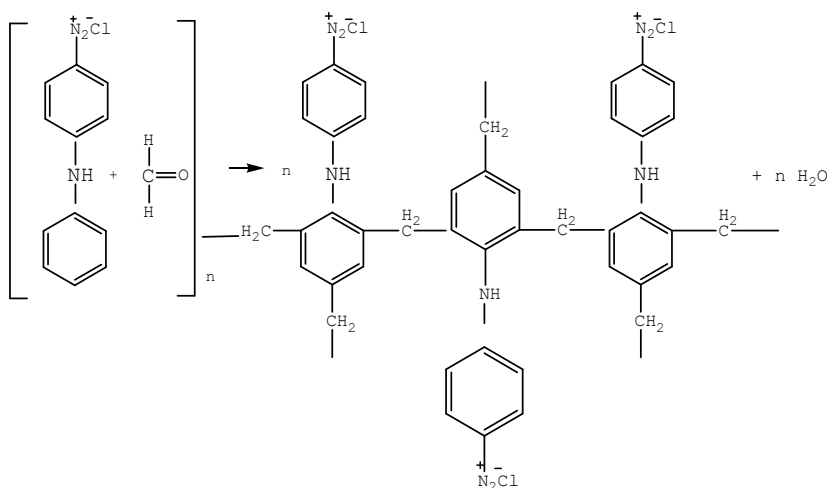
Общие сведения о светочувствительных копировальных слоях

Копировальными слоями называются тонкие пленки светочувствительных полимерных или олигомерных составляющих, способных изменять свои физико-химические свойства (растворимость, твердость и т. д.) под действием ультрафиолетового излучения, нанесенных на поверхность металла-основы. Процессы копирования основаны на химических реакциях, происходящих в копировальном слое под действием света и приводящих к изменению его физических и химических свойств и, прежде всего, растворимости. Все копировальные слои имеют низкую светочувствительность, поэтому надо применять сильные источники света и их используют лишь для контактного копирования. Копировальные слои получают путем нанесения жидких копировальных растворов на формные материалы с последующим высушиванием. В зависимости от состава и физико-химических изменений, происходящих в копировальном слое под действием света их делят на 3 основные группы:

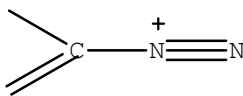
1) *Слои на основе diaзосоединений* (полимеры, очувствленные diaзосоединениями, например, ПВС или поливинилпирро-

лидон (ПВПД) с диазосмолой. Они применяются для предварительного очувствления полиметаллических пластин (углеродистая сталь-медь-хром), на которых изготавливаются полиметаллические офсетные формы с химическим травлением хрома с печатающих элементов. В результате фотохимического разложения, диазосоединения при экспонировании образуют молекулы дубящего вещества, которые способствуют сшивке молекул полимера. Слои на основе диазосоединений называют диазослоями, они состоят из светочувствительных диазосоединений с некоторыми добавками, улучшающими технологические свойства слоев (кислотоустойчивость, пленкообразование и т. д.).

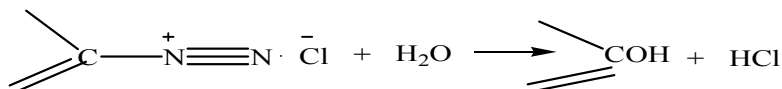
Типичным примером диазосмолы может служить продукт поликонденсации 1-диазо-4,4-дифениламина с формальдегидом.



Формальдегид образует метиленовые мостики между ароматическими ядрами, в результате чего получается высокомолекулярный смоловидный продукт, легко растворимый в воде из-за присутствия гидрофильных ионных диазониевых групп



При действии лучистой энергии протекает реакция, типичная для фотолиза диазониевых солей по гетеролитическому механизму



В результате этой реакции, в которой гидрофильные ионные группы исчезают, диазосмола теряет растворимость в воде. Диазосмолы указанного типа обладают достаточно хорошей темновой сохраняемостью и относительно высокой светочувствительностью, но они сами по себе не образуют достаточно прочных пленок, поэтому их вводят в гидрофильные пленки. В этом случае они эффективны в смысле понижения растворимости полимера под действием УФ-излучения. Диазосмола образует пространственную высокомолекулярную сетку, в которой механически задерживаются макромолекулы гидрофильного полимера. Кроме того, смола химически реагирует с функциональными группами полимера, образуя единую пространственную сетку.

2) *Фотополимеризующиеся слои* (фотополимеризующиеся композиции (ФПК), обычно состоящие из трех основных компонентов: пленкообразующего полимера, реакционноспособного олигомера (или мономера) и инициатора фотополимеризации. Фотоинициатор является молекулой, которая под действием света возбуждает цепную реакцию в сырой пластине. Реакция фотополимеризации представляет собой процесс, при котором молекулы мономера и полимерное связующее выстраиваются вместе для образования трехмерной (объемной) сетки на участках, подвергнутых действию УФ-лучей. На рис. 25 в упрощенной форме изображены основные компоненты пластины. Серый фон – полимерное связующее, эллипсы (I) – фотоинициаторы, прямоугольники (M) – молекулы мономера. Фотополимеризация начинается, когда УФ-лучи с максимальной длиной волны 365 нм во время основной экспозиции воздействуют на пластину через маску, пленочный негатив или обратную сторону.

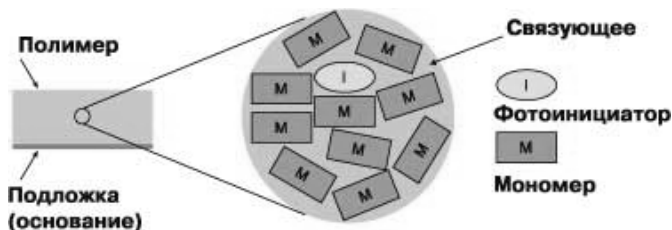


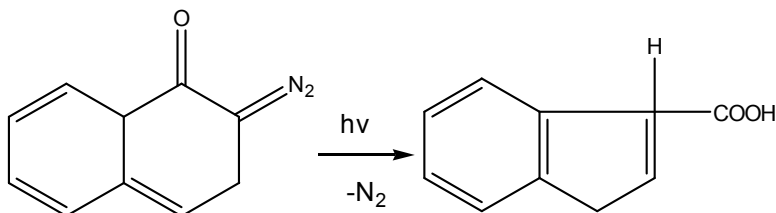
Рис. 25. Основные компоненты фотополимерной формной пластины

Под действием света, в результате радикальной фотополимеризации в ФПК происходит фотоструктурирование с потерей растворимости слоя. Радикальная полимеризация – это сложная цепная реакция, протекающая в три последовательные стадии: инициирование, рост и обрыв цепи. Фотополимеризующиеся копируемые слои состоят из светочувствительных ненасыщенных соединений (олигомеров и мономеров), которые под действием света полимеризуются, т. е. происходит укрупнение молекул – рост макромолекул.

ФПК используются при изготовлении клише и монометаллических печатных форм негативным копированием. Они пригодны для предварительного очувствления формных пластин. В качестве основного компонента (полимера) в этих слоях используют сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой, а фотоинициатором служит бензоилформальдегидная смола. Спектральная чувствительность ФПК находится в пределах 340–410 нм.

3) Светочувствительные диазосоединения (в основном, ортонафтохинондиазиды ОНХД с введением некоторых компонентов – пленкообразующие смолы, гидрофобизирующие и щелочестойкие добавки, улучшающие физико-химические и механические свойства слоя).

Под воздействием актиничного излучения гидрофобные ОНХД разлагаются с образованием инденкарбоновой кислоты.



При этом по всей экспонированной пленке образуются поры и микротрещины, ослабление адгезии копировального слоя к поверхности формной пластины и уменьшение когезии между полимерными компонентами слоя.

В отличие от рассмотренных выше копировальных слоев, где в процессе проявления набухают и растворяются (смываются) неэкспонированные участки слоя, у слоев на основе ОНХД, наоборот, удаляются экспонированные участки. При этом протекает более сложный процесс проявления: проникновение проявителя в пленку слоя, химическое взаимодействие его с продуктами фотодеструкции ОНХД и образование водорастворимой соли, диффузия проявителя в полимерные компоненты слоя. В результате разрушаются адгезионные связи слоя с поверхностью формной пластины, происходит его отслаивание и механическое удаление.

Проявляют копии разбавленными растворами щелочей, фосфата щелочных металлов и т. д. Спектральная чувствительность слоев на основе ОНХД находится в зоне 320–460 нм. Такие слои нашли широкое применение для изготовления монометаллических офсетных форм позитивным копированием. Они наносятся на формные пластины в централизованных условиях и сохраняют рабочие свойства до одного года.

Полимерные материалы для изготовления печатных Форм

Одним из основных направлений в развитии полиграфической промышленности является внедрение новых материалов, в частности для изготовления печатных форм. К таким материалам относятся, прежде всего, фотополимеризующиеся твердые и

жидкие композиции, которые используются для изготовления форм высокой, глубокой и флексографской печати.

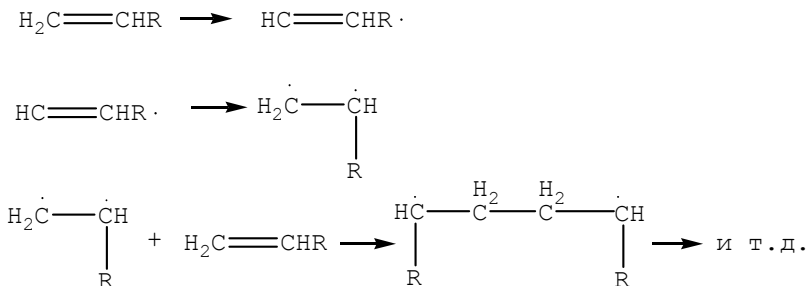
В фотополимерных формах печатающие элементы образуются из полимерного материала в процессе фотополимеризации. Для изготовления ФПФ используют фотополимеризующиеся композиции (ФПК) на основе полимеров, олигомеров, мономеров с различными добавками фотоинициатора, ингибитора, пластификатора и др.

Процесс фотополимеризации состоит из инициирования, т. е. образования свободных активных радикалов в ФПК, роста цепей (полимеризации) и обрыва их. Инициирование происходит в результате облучения композиции, а также при распаде введенного в нее фотоинициатора.

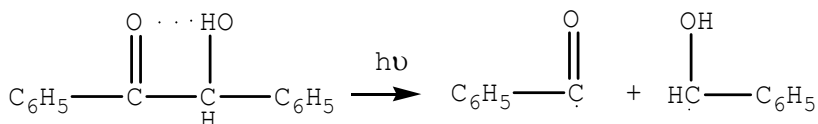
Под действием света в процессе фотополимеризации квант света переводит молекулу из основного состояния в возбужденное. При этом происходит избирательное поглощение кванта света, необходимых для активации той или иной отдельной связи или группы в данной молекуле.

Из уравнения $\Delta E_1 = h \frac{c}{\lambda}$ видно, что при уменьшении длин волн излучения их энергия увеличивается, поэтому легче происходит перевод молекул в возбужденное состояние при коротковолновом УФ-излучении.

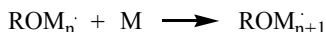
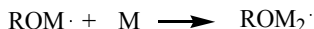
Молекулы мономера или олигомера из возбужденного состояния переходят в реакционноспособные бирадикалы в результате разрушения двойных связей:



Многие мономеры способны переходить в возбужденное состояние при поглощении световых волн длиной около 320 нм и короче. Поэтому для ускорения фотополимеризации в композиции вводят фотоинициатор, который является дополнительным источником образования свободных радикалов в результате поглощения им световой энергии. Например, под действием световой энергии фотоинициатор – бензоин – образует свободные радикалы:



Скорость реакции полимеризации композиции увеличивается до определенного предела при введении в нее оптимального количества (0,9–1,2 %) инициатора. Следовательно, на первой стадии процессу фотополимеризации способствует возникновение электронновозбужденных молекул при поглощении излучения, а также свободные радикалы, образованные фотоинициатором. Затем следует цепная реакция:



В процессе фотополимеризации непрерывно уменьшается концентрация мономеров (олигомеров) и происходит образование цепей, которые могут взаимодействовать друг с другом. Для ограничения роста цепей, а также для обеспечения стабильности свойств ФПК при их хранении и при действии на них теплоты света, кислорода воздуха и других факторов в них вводят ингибиторы, вступающие в реакцию со свободными радикалами и тем самым препятствующие росту макромолекул.

Обычно при изготовлении ФПК используют би- или полифункциональные соединения для образования высокомолекулярных пространственно-сетчатого строения твердых полимеров с иными физико-химическими и механическими свойствами.

ми, чем у исходных соединений. Как правило, повышаются их температура плавления, механическая прочность, нерастворимость в воде и других жидкостях, устойчивость к агрессивным средам.

В ФПК в качестве светочувствительного материала используют полимерно-мономерно-олигомерные или олигомерно-мономерные смеси, для которых активным излучением являются УФ-лучи. Это чаще всего – производные целлюлозы, олигоэфиракрилаты, олигоэфирмалеинаты, олигоуретанакрилаты, метилметакрилаты, полиамиды. В качестве фотоинициатора применяют бензоин, α -хлорантрахинон или бензофенон, ингибитора – гидрохинон, для повышения светочувствительности – триэтаноламин и полиэтиленгликоль.

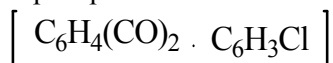
При изготовлении фотополимерных форм экспонирование производят через негатив, и фотополимеризация протекает в ФПК только на тех участках, на которые действуют лучи. Места, не подвергнутые облучению, не изменяют своих физических и химических свойств. После экспонирования фотополимеризующийся слой имеет скрытое изображение, и только после удаления с пробельных мест незаполимеризовавшейся композиции образуется рельеф, т. е. печатная форма для высокой печати. Полученная ФПФ после проявления, для придания ей большой прочности, твердости и износостойкости, подвергается доэкспонированию, т. е. дополнительному кратковременному УФ-облучению без негатива. Для изготовления ФПФ используют твердые и жидкие фотополимеризующиеся композиции. Твердые фотополимеризующиеся композиции (ТФПК) представляют собой до и после получения печатной формы твердый материал из полимеров, олигомеров и мономеров. После УФ-облучения их свойства изменяются, в частности растворимость и прочность.

Жидкие фотополимеризующиеся композиции (ЖФПК) представляют собой жидкие олигомерно-мономерные смеси. После экспонирования через негатив печатающие элементы приобретают твердость и нерастворимость.

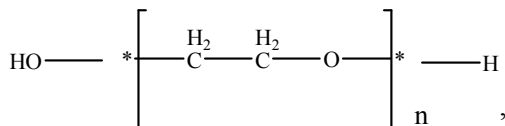
ФПФ имеют ряд преимуществ перед металлическими:

- изготовление фотополимеризующихся пластин (ФПП) на основе ТФПК и гомогенной смеси ЖФПК происходит центра-

фотоинициатор α-хлорантрахинон



пластификатор – полиоксиэтилен (ПЭГ)



который снижает температуру стеклования основного полимера. Температура стеклования АСЦ со 160 °С снижается до отрицательных значений и тем самым обеспечивается эластичность светочувствительного слоя при комнатной температуре.

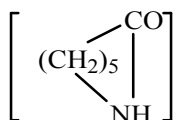
При действии УФ-излучений на светочувствительную пластину через негатив в местах будущих печатающих элементов происходит сшивание молекул АСЦ и образование полимера пространственного строения, твердого и нерастворимого в жидкостях. Образование трехмерного полимера происходит в результате отщепления сукцинильных групп. В процессе полимеризации уменьшается количество карбонильных групп – остатков янтарной кислоты. Очевидно, появляется связь у шестого углеродного атома целлюлозного кольца, ранее связанного с сукцинильной группой.

Из пробельных участков незаполимеризовавшуюся композицию вымывают 0,15–0,30 %-ным водным раствором едкого натра при температуре около 40 °С. При этом щелочь взаимодействует со свободными карбоксильными группами АСЦ, превращая АСЦ в водорастворимую соль. Вместе с АСЦ удаляется непрореагировавшие и другие компоненты. После высушивания фотополимерных копий их доэкспонируют в течение 3–5 мин.

Формы из ТФПК имеют высокую разрешающую способность (100 лин/см), хорошие печатно-технические свойства и обеспечивают получение продукции высокого качества. Однако стоимость пластин достаточно высока, т. к. требуется предварительный синтез полимера, нанесение фотополимеризующегося слоя на подложку.

В настоящее время для изготовления пластин используют композицию с более дешевым основным полимером – ацетоталатом целлюлозы (АФЦ), который образуется в результате действия фталевого ангидрида на ацетатцеллюлозу.

Для изготовления ФПП используют также смешанные (многокомпонентные) полиамиды марок П-54 и П-548, содержащие амидные группы. Полиамид марки П-54 синтезируется из гексаметилендиамина ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$), ϵ -капролактама



и адипиновой кислоты [$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$].

Полиамид марки П-548 получают из тех же исходных продуктов, что и марки П-54, но с добавлением себациновой кислоты.

Смешанные полиамиды в результате беспорядочного расположения макромолекул имеют меньшую склонность к образованию водородных и других межмолекулярных связей. Это снижает их температуру плавления, делает их растворимыми в спирте или водно-спиртовой смеси, увеличивает эластичность при сохранении механической прочности и инертности к органическим растворителям.

Для изготовления ФПФ могут быть использованы смешанные полиамиды с разным соотношением исходных компонентов. Например, композиция, состоящая из 25 %-ного раствора полиамида (марок П-54 и П-548) в эталоне, сшивающего агента – акриловой кислоты и диакрилатэтиленгликоля, фотоинициатора – бензоина, ингибитора – гидрохинона.

При введении в ФПК сшивающего агента с двумя или более функциональными группами (акриловой кислоты и диакрилатэтиленгликоля) под действием УФ-излучения происходит соединение макромолекул в результате образования поперечных связей. Например, при взаимодействии исходного полиамида и сшивающего агента – диакрилатэтиленгликоля образуются поперечные связи за счет реакции подвижных атомов водорода, и полимер приобретает пространственное строение

внутреннюю сторону нижней полукассеты укладывают негатив и покрывают его тонкой лавсановой пленкой для защиты от композиции. В верхнюю полукассету помещают подложку – стальной лист с адгезионно-противоореольным слоем. Затем полукассеты соединяют, заполняют вязкой композицией и экспонируют УФ-излучением. После экспонирования пластину проявляют, т. е. вымывают до полного удаления жидкой композиции с пробельных участков формы. Для повышения прочности формы после просушивания ее подвергают доэкспонированию.

Для изготовления ЖФПК используют ненасыщенные олигомеры, чаще олигоэфиракрилаты (ОЭА), олигоэфирмалеинаты (ОЭМ) и олигокарбонатметакрилаты (ОКМ), способные поглощать коротковолновые лучи спектра. Граница поглощения этих соединений незначительно сдвинута в длинноволновую область, поэтому для ускорения фотопроцессов в них вводят фотоинициатор, максимально поглощающий в коротковолновой области спектра.

Для образования пространственного сетчатого полимера олигомеры и мономеры должны иметь две или более функциональные группы. Для сохранения рабочих свойств ЖФПК при хранении в нее вводят ингибитор, который дезактивирует свободные радикалы, тем самым тормозя самопроизвольную полимеризацию. В композицию вводят такие добавки специального назначения, как пластификатор, наполнитель, без которых при фотополимеризации на фоне мелкоглобулярной (≈ 10 нм) структуры образуется крупноглобулярная (≈ 40 нм). Такая нежелательная неоднородность возникает из-за особенностей формирования надмолекулярной структуры сетчатых полимеров.

В настоящее время для изготовления ФПФ используется композиция следующего состава: основа – олигоэфирметакрилат ОМК-2; сшивающий агент; реакционноспособный мономер – метилметакрилат (ММА около 10 %) или триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3, около 30 %); фотоинициатор – бензоин (0,3–1,0 %); ингибитор – гидрохинон (0,01–0,15 %); пластификатор – дибутилфталат (8–10 %); разбавитель – ацетон или этиловый спирт (3–5 %); наполнитель – аэросил А-380 (3–5 %).

При облучении УФ-лучами ФПК начинается полимеризация с возникновением свободных реакционноспособных радикалов и затем образуется трехмерный полимер за счет углерод-углеродных связей и сшивающих агентов.

При экспонировании форм на основе ОЭА или ОЭМ скорость и степень отверждения на поверхности формы и в глубинных слоях не одинаковы. Актиничные излучения, попадая на жидкую композицию, вначале поглощаются ее верхними слоями, вызывая в них фотополимеризацию. По мере израсходования реакционноспособных групп в верхних слоях фотополимеризация продвигается фронтально вглубь, и отверждение складывается из послойных реакций.

При экспонировании наибольшее отверждение происходит в верхних слоях, меньше – в средних и нижних, поэтому печатающие элементы имеют разную прочность не только по вертикали вглубь, но и от центра к боковым граням. Так как ФПК не является прозрачной средой, то в ней происходит рассеяние света и по мере образования и накопления полимерной фазы она приобретает микрогетерофазную структуру, которая еще больше увеличивает в ней рассеяние света. Поэтому для уменьшения неодинаковой прочности печатающих элементов и повышения твердости форм проводят их доэкспонирование после вымывания пробельных участков. Процессы инициирования, отверждения, распределения степени сшивания в ЖФПК очень сложны и недостаточно изучены.

При облучении ЖФПК люминесцентными лампами, максимум излучения которых находится в области 360–370 нм (что почти совпадает с фотоактивностью жидкой композиции на основе ОЭА или ОЭМ), фотополимеризация протекает быстро. В процессе полимеризации ЖФПК теряет текучесть, приобретает твердость, прочность и нерастворимость в проявляющем растворе (водно-щелочном), растворителях, используемых для связующих печатных красок и смывочных веществ.

Вымывание незаполимеризовавшейся ФПК с пробельных участков протекает медленно (15–20 мин), т. к. в начале процесса она набухает, а потом, по мере увеличения расстояния

между макромолекулами и ослабления межмолекулярных связей, происходит ее растворение в воднощелочном растворе.

ФПФ, изготовленные основе ЖФПК, имеют прочные печатающие элементы, стойкие к действию растворителей, связующих веществ и смывочных материалов. Характер кривых стойкости ФПФ по отношению к различным растворителям объясняется диффузией растворителей в толщу формы и одновременной миграцией низкомолекулярных продуктов в растворитель. ФПФ обладает достаточной стойкостью при длительном действии на нее толуола, бензина, слабой олифы и низкой стойкостью к воде и спирту.

Формы на основе ЖФПК получают с меньшей жесткостью, чем на основе ТФПК. Из-за неравномерного распределения отверждения в объеме печатающих элементов в них возникают упругоэластические и пластические деформации, составляющие 7–8 %.

Сначала при печатании из-за пластических деформаций форм происходит усадка по росту печатающих элементов пропорционально удельному давлению, что приводит к так называемой автоприправке, которая сокращает и облегчает обычную приправку. После приработки формы ее деформационные свойства становятся постоянными и упругоэластические деформации обеспечивают лучший контакт с бумагой, которая всегда имеет микронеровности.

Формы на основе ЖФПК имеют высокий коэффициент переноса краски, что обеспечивает получение продукции хорошего качества. Тиражестойкость текстовых форм достигает 600–800 тыс. оттисков.

После запечатывания 100 тыс. оттисков с форм, имеющих растровые иллюстрации, в полимере происходит изменение надмолекулярных образований структуры, и форма становится непригодной для печатания.

Получение форм из ЖФПК более экономично, чем из ТФПК, т. к. совмещается процесс получения полимера и образование печатающих элементов.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы теоретических исследований

Теоретические исследования должны быть творческими. **Творчество** – это создание по замыслу новых ценностей, новые открытия, изобретения, установления неизвестных науке фактов, создание новой, ценной для человечества информации.

Творчески процесс теоретического исследования имеет несколько стадий: выбор проблемы; знакомство с известными решениями; отказ из известных путей решения аналогичных задач; перебор различных вариантов решения; решение.

Важное место при выполнении теоретических исследований занимает способы дедукции и индукции.

Дедуктивный – это такой способ исследования, при котором частные положения выводятся из общих.

Индуктивный – это такой способ исследования, при котором по частным фактам и явлениям устанавливаются общие принципы и законы. Данный способ широко применяют в теоретических исследованиях.

Однако при теоретических исследованиях используют как индукцию, так и дедукцию. Научный работник, обосновывая гипотезу научного исследования, устанавливает ее соответствие общим законом диалектики и естествознания (дедукция). В то же время гипотезу формулируют на основе частных фактов (индукция).

Особую роль в теоретических исследованиях играют способы анализа и синтеза.

Анализ – это способ научного исследования, при котором явления расчленяется на составные части. **Синтез** противоположный анализу способ, заключающийся в исследовании явления в целом, на основе объединения связано друг с другом элементов в единое целое.

Методы анализа и синтеза взаимосвязаны, их одинаково используют в научных исследованиях. При анализе явлений и процессов возникает потребность рассмотреть большое количе-

ство фактов (признаков). Важно уметь выделить главное. В этом случае может быть применен способ ранжирования, с помощью которого исключают все второстепенное, существенно не влияющее на исследуемое явление.

В научных исследованиях широко применяется способ **абстрагирования**, т. е. отвлечение от второстепенных фактов целью сосредоточиться на важнейших особенностях изучаемого явления.

В ряде случаев используют способ **формализации**. Сущность его состоит в том, что основные положения процессов и явлений представляют в виде форм и специальной символики.

В теоретических исследованиях возможно два метода: логический и исторический. Логически метод включает в себя гипотетически и аксиоматический.

Гипотетически метод основан на разработке гипотезы, научного предположения, содержащего элементы новизны и оригинальности.

Аксиоматический метод основан на очевидных положениях (аксиомах), принимаемых без доказательства. По этому методу теория разрабатывается на основе дедуктивного принципа. Более широкое распространение он получил в теоретических науках (математика, математическая логика и др.).

Исторический метод позволяет исследовать возникновение, формирование и развитие процессов и событий в хронологической последовательности с целью выявить внутренние и внешние связи, закономерности и противоречия.

Исследуя физические модели, описывающие функциональные связи, используют аналитические методы, с помощью которых устанавливают математическую зависимость между параметрами модели. Эти методы позволяют глубоко и всесторонне изучить исследуемые процессы, установить точные количественные связи между аргументами и функциями, глубоко проанализировать исследуемые явления.

В строительстве широко применяют элементарные функции и уравнения, особенно когда стремятся упростить исследуемую модель и получить приближенные решения поставлен-

ной задачи. Достаточно часто используют линейные функции и уравнения.

В практике часто встречаются процессы, протекающие по принципу «цепного» механизма (растворение, охлаждение, перемешивание и др.). Для их исследования используют экспоненциальные, параболические, показательные функции. Чтобы изучить колебательные процессы, применяют тригонометрические функции.

В большинстве случаев элементарные функции непрерывны, что позволяет их дифференцировать и интегрировать. Это дает возможность определить наилучшие или наихудшие условия протекания исследуемого процесса путем нахождения экстремумов.

При анализе форм и размеров инженерных конструкций пользуются методами элементарной, начертательной и аналитической геометрии.

Обыкновенные дифференциальные уравнения используют для теоретического анализа только одной переменной.

Обыкновенные дифференциальные уравнения применяют при теоретическом анализе различных моделей простых и средних по сложности процессов.

Большое распространение при решении прикладных задач получили дифференциальные уравнения в частных производных. Общее решение этих уравнений зависит не от произвольных постоянных, а от произвольных функций. В них искомые переменные представляют собой функции нескольких независимых переменных. Обычно суть задачи сводится к тому, чтобы найти соотношение между переменными u , x , y , установить функциональную зависимость $u=f(x,y)$, удовлетворяющую дифференциальное уравнение с частными производными и частным условием задачи. Эти дополнительные условия определяются физическим смыслом.

Дифференциальные уравнения в частных производных находят широкое применение в научном анализе, т. к. они описывают процессы течения жидкостей, колебательные процессы, диффузию газов, тепловые и другие процессы.

При решении нелинейных задач со сложными краевыми условиями точные аналитические методы встречают значительные трудности. В таких случаях для анализа моделей применяют численные методы. Например, в настоящее время широко используют метод конечных разностей (метод сеток).

Многие задачи исследуются с помощью вариационного исчисления. Чтобы сформулировать задачу вариационного исчисления, вводят понятие функционала. При исследовании процессов методами вариационного исчисления находят такие закономерности, при которых их развитие энергетически наиболее экономно. Очень часто они описываются экспоненциальными функциями, удовлетворяющими принципам вариационного исчисления.

Методы системного анализа. Методы моделирования. Элементы теории подобия и анализа размерностей

Под системным анализом понимают совокупность приемов и методов для изучения сложных объектов – систем, представляющих собой сложную совокупность взаимодействующих между собой элементов. Взаимодействие элементов характеризуется прямыми и обратными связями. Сущность системного анализа состоит в том, чтобы выявить эти связи, и установить их влияние на поведение всей системы в целом. Системный анализ используется для исследования движения таких сложных систем, как солнечная, экономика отдельной отрасли, промышленное предприятие и др.

Системный анализ складывается из четырех этапов. Первый этап заключается в постановке задачи: определяют объект, цель и задачи исследования, а также критерии для изучения объекта и управления им. Это важный этап системного анализа, поэтому его выполняет наиболее опытный исследователь. Неправильная, неполная постановка целей может свести на нет результаты всего последующего анализа.

Во время второго этапа очерчивают границы изучаемой системы, определяют границы изучаемой системы и определяют ее структуру. Прежде всего, все объекты и процессы, имею-

щие отношение к поставленной цели, разбивают на два класса – собственно на изучаемую систему и внешнюю среду. При этом различают замкнутые и открытые системы. При исследовании замкнутых систем влиянием внешней среды на их поведение пренебрегают. Затем выделяют отдельные составные части системы – ее элементы, устанавливая взаимодействие между ними и внешней средой.

Третий важнейший этап системного анализа заключается в составлении математической модели исследуемой системы. В начале производят параметризацию системы, описывают выделенные элементы системы и элементарные воздействия на нее с помощью тех или иных параметров. При этом различают параметры, характеризующие непрерывные и дискретные, детерминированные и вероятностные процессы. В зависимости от особенностей процессов используют тот или иной математический аппарат.

Если исследуются сложные системы (именуемые как обобщенные динамические системы), характеризующиеся большим количеством параметров различной природы, то в целях упрощения математического описания их расчленяют на подсистемы, выделяют типовые системы, производят стандартизацию связи для различных уровней иерархии однотипных систем.

Под моделью понимают искусственную систему, отображающую основные свойства изучаемого объекта – оригинала. Модель – это изображение в удобной форме многочисленной информации об изучаемом объекте. Она находится в определенном соответствии с изучаемым объектом, может заменить его при исследовании и позволяет получить информацию об изучаемом объекте.

Метод моделирования – изучение явлений с помощью модели – один из основных современных исследований.

Различают физическое и математическое моделирование. При физическом моделировании физика явлений в объекте и модели, и их математические зависимости одинаковы. При математическом моделировании физика явлений может быть различной, а математические зависимости – одинаковыми. Математическое моделирование приобретает особую ценность, когда

возникает необходимость изучить особо сложные процессы. При построении модели свойства и сам объект обычно упрощают, обобщают. Чем ближе модель к оригиналу, тем удачнее она описывает объект, чем эффективнее теоретическое исследование, тем ближе полученные результаты принятой гипотезы исследования.

Модели могут быть физические, математические, натуральные. Физические модели позволяют наглядно представлять протекающие в природе процессы. С помощью физических моделей можно изучать влияние отдельных параметров на течение физических процессов. Математические модели позволяют количественно исследовать явления, трудно поддающиеся изучению на физических моделях. Натуральные модели представляют собой масштабные изменяемые объекты, позволяющие наиболее полно исследовать процессы, протекающие в натуральных условиях.

Модель должна быть оптимальной по сложности, желательно наглядной, но главное – достаточно адекватной, т. е. описывать закономерности изучаемого явления с требуемой точностью. При построении модели необходимо учитывать особенности исследуемого явления: линейность и нелинейность, детерминированность и случайность, непрерывность и дискретность и др.

Изучить и проанализировать объект наиболее полно можно лишь при условии, что его модель представлена описанием физической сущности и должна иметь математический вид.

Анализ многообразных физических моделей изучаемых процессов проводится математическими методами, которые могут быть разделены на такие основные группы.

Аналитические методы исследования (элементарная математика, дифференциальные и интегральные уравнения, вариационные исчисления и другие разделы высшей математики), используемые для изучения непрерывных детерминированных процессов.

Методы математического анализа с использованием эксперимента (метод аналогии, теория подобия, метод размерности). Вероятностно-статистические методы исследования (статистика

и теория вероятности, дисперсионный и корреляционный анализы, теория надежности, метод Монте-Карло и др.) для изучения случайных процессов – дискретных и непрерывных.

Методы системного анализа (исследование операций, теория массового обслуживания, теория управления, теория множеств и др.), используемые для исследования сложных моделей – систем с многообразными и сложными взаимосвязями элементов, характеризующихся непрерывностью и детерминированностью, а также элементами дискретности и случайности.

Теория подобия – это учение о подобии явлений. Она наиболее эффективна в том случае, когда на основе решения дифференциальных уравнений зависимости между переменными отыскать невозможно. Тогда необходимо произвести предварительный эксперимент и, воспользовавшись его данными, составить с применением метода подобия уравнение (или систему уравнений), решение которого можно распространить за пределы границ эксперимента. Этот метод теоретического исследования явлений и процессов возможен лишь на основе комбинирования с экспериментальными данными.

Теория подобия базируется на трех теоремах.

Теорема 1. (М.В. Кирпичева и А.А. Гухмана). Два физических явления подобны, если они описываются одной и той же системой дифференциальных уравнений и имеют подобные (граничные) условия однозначности и их определяющие критерии подобия – численно равны.

Теорема 2. Если физические процессы подобны, то критерии подобия этих процессов равны между собой.

Теорема 3. Уравнения, описывающие физические процессы, могут быть выражены дифференциальной связью между критериями подобия.

При исследовании явлений и процессов удобно использовать критерии подобия. Экспериментальные данные обрабатывают в виде обобщенных безразмерных переменных и составляют уравнения в критериальной форме, т. е. в дифференциальные уравнения вместо переменных l , a , t , q и т. д. ставят критерии подобия. Далее приступают к решению теоретического уравнения в критериальном виде. Полученное аналитическое

решение позволяет распространить результаты единичного опыта на группу подобных явлений и анализировать переменные величины за пределами эксперимента.

Чтобы ограничить эксперимент и отыскать связь между основными характеристиками процесса, эффективно применять метод анализа размерностей, который сочетает теоретические исследования с экспериментальными и позволяет составить функциональные зависимости в критериальном виде.

Проработка и анализ информации и формирование задач научного исследования

Цель поиска, проработки, анализа информации – всестороннее освещение состояния вопроса по теме, уточнение ее, обоснование цели и задач научного исследования.

Научный работник, прорабатывая тему, накапливает большое количество различной информации. В зависимости от наименования и научной значимости темы объем информации может достигать 100–200 наименований и более.

Для эффективного анализа этой информации необходимо знать методы ее учета, проработки и анализа.

Учет проработанной информации сводится к составлению библиографии.

Проработка информации – к ее изучению и запоминанию.

Каждый источник должен быть тщательно проработан. Поэтому очень важно уметь работать над книгой.

Каждый научный работник должен владеть искусством запоминания.

Существуют различные способы запоминания.

Механический – основан на многократном повторении и заучивании прочитанного. При таком запоминании («зазубривании») отсутствует логическая связь между отдельными элементами. Это способ наиболее эффективен, он применим для ограниченных случаев – запоминание дат, формул, цитат, иностранных слов и др.

Смысловой способ основан на запоминании логических связей между отдельными элементами. При чтении необходимо

понять не отдельные элементы, а весь текст, в целом его смысл, направленность, значение. Часто достаточно быстро прочесть один раз, чтобы его запомнить. Однако при этом особое внимание необходимо уделять логическим связям. Логически-смысловой способ запоминания во много раз эффективнее механического.

Произвольный способ запоминания основан на применении различных мнемонических приемов.

Непроизвольный способ основан на случайном запоминании (без намерения, установки) отдельных фрагментов текста, обусловленный возникшими эмоциями в процессе чтения.

Повторение – один из эффективных методов запоминания.

Неотъемлемым требованием проработки научно-технической информации является запись прочитанного.

Проработанная научная техническая информация применяется выписки, аннотации, конспекты.

Выписки – краткое (или полное) содержание отдельных фрагментов (разделов, глав, параграфов, страниц) информации.

Аннотация – это сжатое содержание первоисточника. Аннотация составляет о данном документе информацию в целом.

Конспекты – это подробное изложение содержания информации. Конспект должен быть содержательным, полным и по возможности кратким.

Экспериментальные методы исследования

Экспериментальные исследования – один из основных способов получить новые научные знания. В его основе лежит эксперимент, представляющий собой научно поставленный опыт или наблюдение явления в точно учитываемых условиях, позволяющих следить за его ходом, управлять им, воссоздавать его каждый раз при повторении этих условий. От обычного, обычного пассивного наблюдения эксперимент отличается активным воздействием исследователя на изучаемое явление.

Основной целью эксперимента является проверка теоретических положений (подтверждение рабочей гипотезы) и так же более широкое и глубокое изучение темы научного исследования.

Эксперимент должен быть проведен по возможности в кратчайший срок с минимальной затратой материальных и денежных средств, при самом высоком качестве полученных результатов.

Различают эксперименты естественные и искусственные. Естественные эксперименты характерны для получения социальных явлений (социальный эксперимент) в обстановке, например, производства, быта и т. п. Искусственный эксперимент применяется во многих научных и, в первую очередь, в технических науках.

Экспериментальные исследования делятся на лабораторные и производственные.

Лабораторные опыты проводят с применением типовых приборов, специальных моделирующих установок, стендов, оборудования и т. д.

Производственные экспериментальные исследования имеют цель изучить процесс в реальных условиях с учетом воздействия различных случайных факторов производственной среды.

Прежде чем приступить к экспериментальным исследованиям, необходимо разработать методологию эксперимента.

Методология эксперимента — это общая структура (проект) эксперимента, т. е. постановка и последовательность выполнения экспериментальных исследований. Методология эксперимента включает в себя следующие основные этапы: разработку плана — программы эксперимента; оценку измерений и выбор средств для проведения эксперимента; проведение эксперимента; обработку и анализ экспериментальных данных.

План-программа включает наименование темы исследования, рабочую гипотезу, методику эксперимента, перечень необходимых материалов, приборов, установок, список исполнителей эксперимента, календарный план работы и смету на выполнение эксперимента. В ряде случаев включают работы по конструированию и изготовлению приборов, аппаратов, приспособлений, методическое их обследование, а также программы опытных работ на заводах, строительстве и т. п.

Основу плана-программы составляет методика эксперимента. Методика представляет собой систему приема или спо-

собов для последовательного наиболее эффективного осуществления экспериментального исследования и в общем случае включает в себя: цель и задачи эксперимента; выбор варьирующих факторов, обоснование средств и потребного количества измерений; описание проведения эксперимента; обоснование способов обработки и анализов результатов эксперимента.

Выбор варьирующих факторов – это установление основных и второстепенных характеристик, влияющих на исследуемый процесс.

Обоснование средств измерений – это выбор необходимых для наблюдений и измерений приборов, оборудования, машин, аппаратов и др.

Очень ответственной частью является установление точности измерений и погрешности.

Методы измерений должны базироваться на законах специальной науки – метрологии, изучаемой средства и методы измерений.

Измерения являются основной составной частью любого эксперимента. От тщательности измерения и последующих вычислений зависят результаты эксперимента. Поэтому каждый экспериментатор должен знать закономерности измерительных процессов: уметь правильно измерить изучаемые величины; оценить погрешности при измерениях; правильно, с требуемой точностью вычислить значения величин и их минимальное количество, определить наилучшее условие измерений, при которых ошибки будут наименьшими, и произвести общий анализ результатов измерений.

Неотъемлемой частью экспериментальных исследований являются средства измерений, т. е. совокупность технических средств (имеющих нормированные погрешности), которые дают необходимую информацию для эксперимента.

Методы статистического анализа результатов эксперимента

В исследованиях всегда возникает вопрос – в какой мере существенно влияет тот или иной фактор или комбинация факторов на исследуемый процесс? Так, при измерении какой-либо

величины, результаты зависят от многих факторов, но основными являются следующие: техническое состояние прибора и внимание оператора.

Методы установления основных факторов и их влияние на исследуемый процесс рассматриваются в специальном разделе теории вероятностей и математической статистике – дисперсионном анализе. Различают одно- и многофакторный анализ.

Дисперсионный анализ называют многофакторным, если он имеет два и более факторов. Суть его не отличается принципиально от однофакторного, но усложняются выкладки и существенно увеличивается количество расчетов.

Под корреляционным анализом понимают исследование закономерностей между явлениями (процессами), которые зависят от многих, иногда неизвестных факторов.

Если две переменные зависят друг от друга так, что каждому значению x соответствует значение y , то между ними существует функциональная связь.

Однако часто между переменными x и y существует связь, но не вполне определенная. Одному значению x соответствует несколько значений (совокупность) y . В этом случае связь называют корреляционной. Функция $y=f(x)$ является корреляционной, если каждому значению аргумента соответствует статистический ряд распределения функции y . Следовательно, корреляционные зависимости характеризуются вероятностными связями. Поэтому установление корреляционных зависимостей между величинами y и x возможно лишь тогда, когда выполняемы статистические измерения.

Суть корреляционного анализа сводится к установлению уравнения регрессии, т. е. вида кривой между случайными величинами, оценке тесноты связей и достоверности результатов измерений.

Существует три вида корреляции – прямолинейная, криволинейная и множественная. Наиболее распространенной является прямолинейная корреляция.

Наука и научные знания

Особенностями НТР являются возрастающая роль науки; возможность автоматизации не только физического, но и умственного (нетворческого) труда; бурный рост и обновление научно-технической информации, быстрая смена материалов, конструкций, машин, технологических процессов; резкое увеличение разнообразий инженерных решений; повышение уровня комплексной механизации и автоматизации, а также систем управления.

Научно-технический прогресс непосредственно сказывается на развитии высшей школы. Он предъявляет новые возросшие требования к знаниям студентов, их творческому развитию, умению находить наиболее рациональные конструкции, технологические и организационные решения. Создание в высшей школе научной атмосферы позволяет готовить специалистов на уровне современных требований.

Современное производство требует от специалиста умение самостоятельно ставить и решать различные принципиально новые вопросы, чего нельзя сделать без овладения студентами основами научных исследований.

В дисциплине «Основы научных исследований» рассматриваются методология и методы научных исследований, а также способы их организации.

Наука – это непрерывно развивающаяся система знаний объективных законов природы, общества и мышления, получаемых и превращаемых в непосредственную производительную силу общества в результате специальной деятельности людей.

Не всякое знание можно рассматривать как научное. Нельзя признать научными те знания, которые получает человек лишь на основе простого наблюдения.

Основным признаком и главной функцией науки является познание объективного мира. Наука создана для непосредственного выявления существенных сторон всех явлений природы, общества и мышления.

Цель науки – познание законов развития природы и общества и воздействие на природу на основе использования знаний для получения полезных обществу результатов. Развитие науки

идет от сбора факторов, их изучения и систематизации, обобщения и раскрытия отдельных закономерностей к связанной, логически стройной системе научных знаний, которая позволяет объяснить уже известные факты и предсказать новые.

Процесс познания включает накопление фактов, которые становятся составной частью научных знаний, если они выступают в систематизированном обобщенном виде.

Факты систематизируют и обобщают с помощью простейших абстракций – понятий (определений), являющихся важными структурными элементами науки. Наиболее широкие понятия называют категориями.

Важная форма знаний – принципы (постулаты), аксиомы. Под принципом понимают исходные положения какой-либо отрасли науки. Они являются начальной формой систематизации знаний (аксиомы Евклидовой геометрии, постулат Бора в квантовой механике и т. д.).

Важнейшим составным звеном в системе научных знаний являются научные законы, отражающие наиболее существенные, устойчивые, повторяющиеся объективные внутренние связи в природе, обществе, мышлении.

Под теорией понимают учение об обобщенном опыте (практике), формулирующее научные принципы и методы, которые позволяют обобщить, познать существующие процессы и явления, проанализировать действие на них разных факторов и предложить рекомендации по использованию их в практической деятельности людей. Под методом и исследованием понимают способ теоретического исследования или практического осуществления какого-либо явления или процесса. Гипотезы – это научно обоснованные предположения, выдвигаемые для объяснения какого-либо процесса, которые после проверки могут оказаться истинными или ложными. Большинство научных законов было сформулировано на основе ранее высказанных гипотез. Формой осуществления и развития науки являются научное исследование, т. е. изучение с помощью научных методов явлений и процессов, анализ влияния на них различных факторов.

Основой разработки каждого научного исследования является методология, т. е. совокупность методов, способов, прие-

мов и их определенная последовательность, принятая при разработке научного исследования.

Эмпирические задачи направлены на выявления, точное описание и тщательное изучение различных факторов изучаемых явлений и процессов. В научных исследованиях они решаются различными методами познания – наблюдением и экспериментом.

Теоретические задачи, направленные на изучение и выявление причин, связи, зависимостей, позволяющих установить поведение объекта, определить и изучить его структуру, характеристику на основе, разработанных наукой, принципов и методов познания. В результате полученных знаний формулируют законы, разрабатывают теорию, проверяют факты и др. Теоретические познавательные задачи формулируют таким образом, чтобы их можно было проверить эмпирически.

Этапы научно-исследовательских работ

По целевому назначению НИР классифицируют на три вида – теоретические, прикладные и разработки.

Теоретические исследования, – направленные на создание новых принципов. Это обычно фундаментальные исследования. Цель их – расширить знание общества, более глубоко понять законы природы.

Прикладные исследования, – направленные на создание новых методов, на основе которых разрабатывают новое оборудование, новые машины и материалы, способы производства и организации работ и др.

Исследовательскую работу проводят в определенной логической последовательности.

Процесс выполнения теоретических или прикладных научно-исследовательских работ включает в себя шесть этапов.

1-й этап. Формулирование темы. Общее ознакомление с проблемой, по которой предстоит выполнять исследование. Предварительное ознакомление с литературой и классификация важнейших направлений. Формулирование темы исследования. Составление аннотации (краткого плана) исследования. Разра-

ботка технического задания. Составление общего календарного плана НИР. Предварительное определение ожидаемого экономического эффекта.

2-й этап. Формулирование целей и задач исследования. Подбор и составление библиографических списков отечественной и зарубежной литературы (монографий, учебников, статей и др.). Изучение научно-технических отчетов по теме различных организаций соответствующего профиля. Составление аннотаций источников. Составление рефератов по теме. Анализ, сопоставление, критика прорабатываемой информации. Собственные суждения по каждому анализируемому источнику. Обобщение прорабатываемой информации и освещение состояния вопроса по теме. Формулирование методических выводов по обзору информации, цели и задач исследования.

3-й этап. Теоретические исследования. Изучение физической сущности. Формулирование гипотезы и выбора, обоснование физической модели. Получение аналитических выражений. Теоретический анализ полученных выражений.

4-й этап. Экспериментальные исследования. Разработка цели и задач эксперимента. Планирование эксперимента. Разработка методики программы. Выбор средств измерений. Конструирование приборов, макетов, аппаратов, моделей стендов, установок и других средств эксперимента. Обоснование способов измерений. Проведение эксперимента в лаборатории, на опытных участках, заводах, строительных предприятиях. Обработка результатов наблюдений.

5-й этап. Анализ и оформление научных исследований. Общий анализ теоретическо-экспериментальных исследований. Сопоставление экспериментов с теорией. Анализ расхождений. Уточнение теоретических моделей, исследований и выводов, дополнительные эксперименты (в случае необходимости). Превращение гипотезы в теорию. Формулирование научных и производственных выводов, составление научно-технического отчета. Рецензирование. Составление доклада. Исправление рукописи.

6-ой этап. Внедрение и экономическая эффективность. Внедрение результатов исследования на производстве, определение экономического эффекта.

Научные исследовательские работы различают: научные направления проблемы и темы.

Под научным направлением понимают сферу научных исследований научного коллектива, посвященных решению каких-либо крупных, фундаментальных теоретико-экспериментальных задач в определенной отрасли науки.

Структурными единицами направления являются комплексные проблемы, темы и вопросы. Под проблемой понимают сложную научную задачу, которая охватывает значительную область исследования и имеющая перспективное значение.

Проблема состоит из ряда тем. Тема – это научная задача, охватывающая определенную область научного исследования. Постановка (выбор) проблем или тем является ответственной задачей, включает в себя ряд этапов.

Первый этап – формулирование тем. На основе анализа противоречий исследуемого направления формулируют основной вопрос – проблему и определяют в общих чертах ожидаемый результат.

Второй этап включает в себя разработку структуры проблемы. Выделяют темы, подтемы, вопросы. Композиция этих компонентов должна составлять древо проблемы (или комплексной проблемы). По каждой теме выявляют ориентировочную область исследования. На третьем этапе устанавливают актуальность проблемы, т. е. ценность ее на данном этапе для науки и техники.

При выборе важно уметь отличать псевдопроблемы от научных проблем. Псевдопроблемы (ложные, мнимые), какую бы не имели внешнюю форму, в основе своей имеют антинаучный характер.

После обоснования проблемы и установления ее структуры научный работник или коллектив, как правило, самостоятельно приступают к выбору темы научного исследования.

По мнению некоторых ученых, выбрать тему зачастую более сложно, чем провести само исследование.

К теме предъявляют ряд требований.

Тема должна быть актуальной, т. е. важной, требующей разрешения в настоящее время.

Тема должна быть экономически эффективной и иметь значимость.

Тема должна соответствовать профилю научного коллектива.

Важной характеристикой темы является осуществимость или внедряемость.

Научно-техническая информация

Для ускорения отбора необходимой документации из общего объема и повышения эффективности труда научных работников в стране создана общегосударственная служба научно-технической информации (НТИ).

Общегосударственная служба включает в себя отраслевые информационные центры – институты НТИ, информационные центры при Головных НИ, отделы НТИ (ОНТИ) в НИИ, конструкторских бюро, на предприятиях.

Сбор, хранение и выдачу информации осуществляют справочно-информационные фонды (СИФ).

В СИФ установлен определенный порядок хранения информации. Имеется основной и справочный фонд.

Основной фонд (книги, журналы, переводы, отчеты, бюллетени и др.) размещается на полках в алфавитном порядке по видам информации.

Справочный фонд – это вторичные информационные документы основного фонда. Он представлен в основном библиографическими реферативными карточками (125x75 мм), хранямыми в каталожных выдвижных ящиках.

Справочный фонд состоит из главной картотеки, содержащей все опубликованные и неопубликованные документы, хранящиеся в данном СИФ, а также каталогов и карточек.

Информационный поиск – это совокупность операции, направленных на отыскание документов, необходимых для разработки темы. Поиск может быть ручным, механическим, механизированным и автоматизированным.

В настоящее время наибольшее распространение получила универсальная десятичная классификация документов информации (УДК).

УДК разделяет все области знаний на 10 отделов, каждый из которых делится на 10 подразделов, а подраздел – на 10 мелких частей. Каждая часть детализируется до требуемой степени. Структура УДК состоит из групп основных индексов и определителей. Группы делятся на подгруппы общих специальных определителей.

Вероятностно-статистические методы исследований

Технологические процессы выполняются в условиях непрерывно меняющейся обстановки. Те или иные события могут произойти или не произойти. В связи с этим приходится случайные, вероятностные или схоластические связи, в которых каждому аргументу соответствует множество значений функции.

Несмотря на случайный характер событий, они подчиняются определенным закономерностям, рассматриваемым в теории вероятностей.

В исследованиях иногда недостаточно знать одну функцию распределения. Необходимо еще иметь ее характеристики: среднеарифметическое математическое ожидание, дисперсию, размах ряда распределений.

Основными характеристиками эмпирического распределения являются среднеарифметические значения.

При анализе многих случайных дискретных процессов пользуются распределением Пуассона.

Вероятность появления числа событий $x=1, 2, 3 \dots$ в единицу времени выражается законом Пуассона.

Исследуя процессы, связанные с постепенным снижением параметров (ухудшение свойств материалов во времени, деградация конструкций, процессы старения, износные отказы в машинах и др.), применяют закон гамма-распределения.

Математическое планирование эксперимента

Основным из традиционных методов экспериментального исследования является определение требуемой зависимости при изменении одного фактора и постоянстве остальных (одно факторный эксперимент).

В отличие от традиционных форм выполнения экспериментов чаще применяются методы математического планирования, позволяющие одновременно изучать влияние ряда факторов (многофакторный эксперимент). Они основаны на математической теории эксперимента, которая определяет условия оптимального проведения исследования, в т. ч. и при не полном знании физической сущности и явления. Для этого можно использовать математический аппарат не только на стадии обработки результатов измерений, как было раньше, но также при подготовке и при проведении опытов. Математические методы планирования эксперимента являются методами системного анализа. Они позволяют исследовать и оптимизировать сложные системы и процессы, обеспечивая высокую эффективность эксперимента и точность определения исследуемых факторов. Планирование позволяет построить оптимальную стратегию исследования, обеспечивающую наибольшую эффективность минимума затрат.

Среди методов математического планирования широко распространен метод полного факторного эксперимента. Он представляет систему опытов, содержащих все возможные неповторяющиеся комбинации выбранных факторов в заданных уровнях их варьирования. Этот метод позволяет одновременно изучать влияние многих факторов на исследуемый процесс и дает возможность получить полином n -й степени (функцию отклика) для математического описания исследуемого процесса некоторой локальной области многофакторного пространства, лежащего в окрестности выбранной точки с координатами $(Z_{01}, Z_{02}, \dots, Z_{0n})$. Полученную функцию отклика можно использовать также для оптимизации процессов, т. е. определять параметры, при которых явление или процесс будут протекать наиболее эффективно.

Анализ и оформление научных исследований. Заключение

В результате теоретико-экспериментального анализа могут возникнуть три случая.

1. Установлено полное или достаточно хорошее совпадение рабочей гипотезы теоретических предпосылок с результатами опыта. При этом дополнительно группируют полученный материал исследований таким образом, чтобы из него вытекали основные положения разработанной ранее рабочей гипотезы, в результате чего, последняя превращается в доказанное теоретическое положение в теории.

2. Экспериментальные данные лишь частично подтверждают положение рабочей гипотезы и в той или иной ее части противоречат ей. В этом случае рабочую гипотезу изменяют и перерабатывают, чтобы она наиболее полно соответствовала результатам эксперимента, чаще всего производят дополнительные корректировочные эксперименты с целью подтвердить изменение рабочей гипотезы, после чего она также превращается в теорию.

3. Рабочая гипотеза не подтверждается экспериментом. Тогда ее критически анализируют и полностью пересматривают. Затем проводят новые экспериментальные исследования с учетом новой рабочей гипотезы. Отрицательные результаты научной работы, как правило, не являются бросовыми, они во многих случаях помогают выработать правильные представления об объектах, явлениях и процессах.

После выполненного анализа принимают окончательное решение, которое формулируют как заключение, выводы или предложения.

Все выводы целесообразно разделить на две группы: научные и производственные. В научных выводах необходимо показать, какой вклад внесен в науку в результате выполненных исследований (новые предложения, принципиальное различие существующих, опровержение некоторых известных положений и др.). В заключение нужно разработать план внедрения закон-

ченных НИР в производство и рассчитать ожидаемый экономический эффект.

Все материалы, полученные в процессе исследований, разрабатывают, систематизируют и оформляют в виде научного отчета. К нему предъявляют такие основные требования: четкость построения и логическая последовательность изложения материала, краткость и точность формулировок конкретность изложения, убедительность аргументации и доказательность выводов и рекомендаций.

При составлении научных отчетов следует руководствоваться требованиями ГОСТ 19600-74.

Принятые сокращения

ПЭ – полиэтилен;
ПП – полипропилен;
ПЭО – полиэтиленоксид;
ПЭГ – полиэтиленгликоль;
ПС – полистирол;
ПММА – полиметилметакрилат;
ВБЭ – винилбутиловый эфир;
МРН – малоугловое рассеяние нейтронов;
РФР – радиальная функция распределения;
НМС – надмолекулярная структура;
ИКС – инфракрасная спектроскопия;
ЯМР-ВР – ядерно-магнитный резонанс высокого разрешения;
ЯМР-ШЛ – ядерно-магнитный резонанс широких линий;
ПМР – протонно-магнитный резонанс;
ПДМДААХ – полидиметилдиаллиламмоннихлорид;
БУФИ – ближнее ультрафиолетовое излучение;
УФИ – ультрафиолетовое излучение;
ИК – инфракрасное излучение;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
ЭМ – электронная микроскопия;
ОМ – оптическая микроскопия;
РЭМ – растровая электронная микроскопия;
ПОЭ – полиоксиэтилен;
ЦТМАБ – цетилтриметиламмоний бромистый;
МВП – метилвинил пиридон;
ПАК – полиакриловая кислота;
ПССNa – полистиролсульфат натрия;
ПЭК – полиэлектролитный комплекс.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физические методы исследования в химии. Учебник для хим. спец. вузов. – М.: Высш. шк. 1989. – 288 с.
2. *Асаубек М.* Полимер құрылымы/Оқу құралы/– Алматы: Ы. Алтынсарин атындағы Қазақтың білім академиясының Республикалық баспа кабинеті – 1999. – 80 б.
3. *Асаубеков М.А.* Структура полимеров. Учеб. пособие – Алматы: КазНТУ, 1999. – 80с.
4. *Асаубеков М.А.* Практикум по структуре полимеров. Учеб. пособие – Алматы: КазНТУ, 1997. – 80 с.
5. *Романенко В.Н., Орлов А.Г., Никитина Г.В.* Для начинающего исследователя-химика. – Л.: Химия. – 280с.
6. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. –М.: Химия, 1979.
7. Основы физики и химии полимеров /Под ред. *В.Н. Кулезнева.* – М.: Химия, 1977.
8. *Тагер А.А.* Физикохимия. – М.: Химия, 1978.
9. *Нильсон Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978.
10. *Шайхутдинов Е.М., Асаубеков М.А.* Практикум по структуре и свойствам полимеров. Метод. указания. – Алматы: КазПТИ, 1993. – 54 с.
11. *Сергеев А.Г.* Метрология / *А.Г. Сергеев, В.В. Крохин.* – М.: Логос.– 408 с.
12. Большая советская энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. 1969–1978.
13. *Крутов В.И.* и др. Основы научных исследований. (Учебник для техн. вузов). –М.: Высш. шк., 1989
14. *Василенко П.М., Погорелый Л.В.* Основы научных исследований. – К.: Высш. шк., 1985
15. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство /Под ред. *В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского.* – М.: 1974. – 560 с.
16. *Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами / *Д. Химмельблау.* –М.: Мир, 1973. –960 с.

17. *Пустыльник Е.И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений / *Е.И. Пустыльник*. – М.: Наука, 1968. – 288 с.
18. *Зажигаев Л.С.* Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. / *Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков*. – М.: Атомиздат, 1978. – 232 с.
19. *Герасимович А.И.* Математическая статистика / *А.И. Герасимович*. – Мн.: Высш. шк., 1983. – 279 с.
20. *Бурдун Г.Д.* Основы метрологии. / *Г.Д. Бурдун, Б.Н. Марков*. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 256 с.
21. *Маркин Н.С.* Основы теории обработки результатов измерений / *Н.С. Маркин*. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 176 с.
22. *Новицкий П.В.* Оценка погрешностей результатов измерений / *П.В. Новицкий, И.А. Зограф*. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
23. *Сидоренко В.М., Грушко И.М.* Основы научных исследований. – Харьков: Высш. шк., 1977.
24. *Диденко Л.Г., Корженцев В.В.* Математическая обработка и оформление результатов эксперимента. – М.: Наука, 1977.
25. *Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И.* Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978.
26. *Алабужев П.М., Геронимус В.Б.* и др. Теория подобия и размерностей. Моделирование. – М.: Высш. шк., 1968.
27. *Гасов В.М., Цыганенко А.М.* Информационные технологии в издательском деле и полиграфии. – М.: МГУП. Мир книги, 1998.
28. Автоматизация и управление в полиграфических системах. – М.: МГУП, 1993.
29. *Ефимов М.В., Толстой Г.Д.* Автоматизация технологических процессов полиграфии. – М.: Книга, 1989.
30. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения: Учебник. – М.: Академия, 2008. – 368 с.
31. *Климова Е.Д., Азарова И.Н.* Материаловедение: Учебник. – М.: МПИК, 2006. – 304 с.

32. *Шахкельдян Б.Н., Загаринская Л.А.* Полиграфические материалы: Учебник. – М.: Книга, 1988. – 328 с.
33. *Абрамов В.О.* Разработка новых материалов для полиграфии//Полиграфия. – 1998. № 6. – С.76–79.
34. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справ. пособие/ Под ред. *М.М. Гольдберга*. – М.: Химия, 1978. – 512 с.
35. *Наумов В.А.* Начало полиграфического материаловедения: Учеб. пособие. – М.: МГУП, 2002. – 122 с.
36. Справочник технолога-полиграфиста. Ч. 5. Печатные краски./Под ред. *Н.И. Орла*. – М.: Книга, 1988. – 221 с.
37. *Дринберг А.Я.* Технология пленкообразующих веществ. Натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски. – Л.: ГХИ, 1984. – 651 с.
38. *Чибисов А.К.* Фотохимия копировальных слоев: Учеб. пособие. – М.: МПИ, 1984. – 115 с.
39. *Зимин А.Д.* Адгезия жидкостей и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 145с.
40. *Вдовин В., Сулакова Л., Маркова Е.* Оценка качества копировального процесса.//Полиграфия. – 1998. № 5. – С. 36–39.
41. *Наумов В.А.* Введение в кинетику фотоинициируемой радикальной полимеризации УФ-лаков и красок: Монография. – М.: МГУП, 2004. – 158 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ....	6
Очистка веществ. Основные экспериментальные	
метода исследования строения молекул.....	6
Спектральные методы исследования.....	15
Структуры и свойства полимеров, основных связующих	
полиграфических материалов. Молекулярные и	
надмолекулярные структура полимеров- биополимеров.....	24
Конформационные переходы клубок-глобула и	
спираль-клубок.....	31
Надмолекулярная структура аморфных полимеров.....	36
Надмолекулярная структура кристаллизующихся	
полимеров.....	41
Теория Тарнбала-Фишера о структурообразования	
(кристаллизации) в конденсированных системах.....	58
Влияние структуры макромолекул на их комплексообразования	
с низко- и высокомолекулярными соединениями и	
связующую способность с красителями и поверхности	
активными веществами (ПАВ).....	66
Исследование наноструктуры полимеров методами	
ядерного магнитного резонанса.....	71
Исследование комплексообразования полимеров методами	
ЯМР.....	81
Методы дифракции электронно-магнитных излучений.	
Электронная микроскопия. Растровый электронный	
микроскоп.....	94
Микроскопический метод исследования полимеров,	
металлов и сплавов, применяемые в качестве вспомогательных	
полиграфических материалов.....	97
Физико-механические свойства полиграфических	
Материалов.....	102
Машины для физико-механических испытаний	
полиграфических материалов.....	111
Термомеханические свойства полимеров.....	120
Использование свойств полимеров.....	126

Общие сведения о светочувствительных копировальных слоях.	133
Полимерные материалы для изготовления печатных форм...	137
МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	148
Методы теоретических исследований.....	148
Методы системного анализа. Методы моделирования.	
Элементы теории подобия и анализа размерностей.....	151
Проработка и анализ информации и формирование задач научного исследования.....	155
Экспериментальные методы исследования.....	156
Методы статистического анализа результатов эксперимента.	158
Наука и научные знания.....	160
Этапы научно-исследовательских работ.....	162
Библиографический список.....	171

Учебное издание

Асаубеков Макарим Абдыкадырович

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ПОЛИГРАФИИ

Учебное пособие

Начальник РО

З.А. Губайдулина

Редактор

Г.М. Дюсенбаева

Компьютерная верстка

А.Б. Аришова

Подписано в печать 16.07.2013 г.

Тираж 300. Формат 60 x 84x 1/16. Бумага типогр. №1.

Уч.-изд.л. 11,0. Усл. 10,2 п.л. Заказ № 177.

Издание Казахского национального технического
университета имени К.И. Сатпаева

Информационно-издательский центр КазНТУ

г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-228-520-8

