МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К. И. Сатпаева

М. А. Асаубеков

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИГРАФИИ

Рекомендовано Министерством образования и науки
Республики Казахстан в качестве учебника

Алматы 2016

УДК 66.095.26:655 (075.8)
А 87

Рецензенты:
Айдарова С. Б., д-р хим. наук, проф. Каз НИТУ им. К.И. Сатпаева;
Алдабергенов М. К., д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии КазНУ имени аль-Фараби;
Мусабеков К. Б., д-р хим. наук, профессор кафедры коллоидной химии и энзимологии КазНУ имени аль-Фараби;
Тураев И. И., ген. директор АО «AZPrintCentre», почетный профессор КазНИТУ имени К. И. Сатпаева.

Печатается по плану издания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2016 г.

Асаубеков М. А.
А87 Физико-химия полимеров в полиграфии: Учебник / *М. А. Асаубеков,* – Алматы: КазНИТУ имени К. И. Сатпаева, 2016. – 378 с.: Ил. 97. Табл. 14. Библиогр. 57 назв.
IZBN 978-601-228-994-7

В учебнике изложены основы физико-химии полимеров, используемых в настоящее время в полиграфической промышленности: даны понятия о молекулярных и надмолекулярных структурах высокомолекулярных соединений; об их фазовых, физических и жидкокристаллических состояниях, а также физико-химическо-механических методах исследований.

Наряду с отражение современных тенденций в развитии нанотехнологий и производства полимерных наноматериалов, применяемых в допечатных, печатных и послепечатных процессах полиграфии, в учебнике много внимания уделено экономному расходованию природных ресурсов, минимизации загрязнения окружающей среды, повышению экономичности полиграфического производства и качества выпускаемой печатной продукции.

IZBN 978-601-228-994-7 © Асаубеков М. А., 2016
© КазНИТУ имени К. И. Сатпаева, 2016

ВЕДЕНИЕ

Настоящий учебник, подготовленный к изданию с использованием возможностей материально-технической базы Казахского национального исследовательского технического университета имени К. И. Сатпаева (наличие Технопарка и лаборатории инженерного профиля), предназначен для студентов, магистрантов и докторантов специальности «Полиграфия» вуза.

Научные исследования в области полиграфии, как известно, имеют три основных направления: 1) разработка (создание) новых машин, 2) технология полиграфического производства, 3) экономика и управление в полиграфии и издательском деле.

Данный учебник посвящен ряду важнейших вопросов в области технологии полиграфического производства, в том числе описанию методов и средств научных исследований органических и высокомолекулярных соединений, являющихся основными связующими полиграфических материалов – бумаги, клея, краски и т. д.

К методам и средствам научных исследований органических и высокомолекулярных соединений относятся электронная и оптическая микроскопия, ядерно-магнитный резонанс высокого разрешения (ЯМР-ВР), ядерно-магнитный резонанс широких линий (ЯМР-ШЛ), инфракрасная спектроскопия (ИКС), электронно-парамагнитный резонанс (ЭПР), хроматография, калориметрия, поляриметрия, рентгенография, электронография и физико-механические испытания полиграфических материалов.

В XX в. 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 всего несколько нанометров (1нм = 10^{-9}м). Их можно увидеть только в окуляр электронного микроскопа, где

достижимо увеличение исследуемого объекта в миллион раз. Более крупные образования *(микроструктуры)* видны в оптическом микроскопе (максимальное увеличение – х 1500).

В учебнике вначале представлены сведения о молекулярной и надмолекулярной структурах и методах их определения: ЯМР, ИКС, ЭПР, рентгенография, ЭМиОМ, а затем – методы теоретических, экспериментальных и аналитических исследований и физико-механических испытаний 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 предопределяют 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 жидкокристаллических структур в растворах полимеров. Созданию сверхвысокомолекулярных пленок и волокон из полипропилена предшествовало исследование надмолекулярных структур, образующихся в условиях их формирования из расплава и раствора.

Начало развития фундаментального направления *физико-химия высокомолекулярных соединений* (структура полимеров)

можно отнести к 50-м годам, когда Циглером (ФРГ) и Натта (Италия) был открыт синтез стереорегулярных полимеров, а теория Каргина-Китайгородского-Слонимского о структурообразовании аморфных полимеров (создана в 1957 г.) и разработанный академиком П. А. Ребиндером новый курс «Физико-химическая механика» стали теоретической основой современной нанотехнологии и получения наноматериалов.

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 фулереновской структуры олигомеров углерода C_{60} и C_{70}. В последние годы в Англии была открыта четвертая модификация углерода – графен, за что ее авторы (русские ученые) также стали лауреатами Нобелевской премии.

В Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова в 60-е годы академик В. А. Каргин и Н. Ф. Бакеев, в то время доцент, а ныне академик РАН впервые начали читать спецкурс «Структура полимеров». В Казахском национальном техническом университете аналогичный курс введен автором настоящего учебного пособия в 1991 году.

К сожалению, научной литературы по исследованиям структуры полимеров на сегодняшний день явно 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 исключительно с точки зрения физиков.

В настоящем учебнике 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-магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, электронный и оптический микроскопы, вискозиметрия и т. д.

Глава 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основная задача учебника – дать представление о параметрах характеристик молекулярной и надмолекулярной структур полимеров и, что еще важнее, показать взаимосвязь стуктур с технологическими и эксплуатационными свойствами полимеров (изделий из них).

От мономера до полимера путь долгий: синтез, конденсационирование, переработка. Для управления ими необходимо знание физико-химических закономерностей протекающих при этом процессов.

Эти закономерности, как и все свойства полимерных материалов, во многом обусловлены строением макромолекул. В учебнике подробно описаны их молекулярные и надмолекулярные структуры, конформации, конфигурации, явление внутреннего вращения.

Фазовые и физические состояния определяют условия переработки и эксплуатации материала: температурный режим переработки, теплостойкость, морозостойкость, температурный интервал вынужденной эластичности. Этим объясняется подробное описание плавления, кристаллизации и процессов течения полимеров.

При написании книги проанализированы отечественные и зарубежные источники информации как учебного, так и научно-исследовательского характера. По перечисленным выше проблемам, наряду с теоретической основой, дан богатый экспериментальный и справочный материал. Это делает ее особенно ценной не только для студентов, магистрантов, но и для докторантов, а также инженерных работников.

1.1. Основные понятия и определения

Высокомолекулярными соединениями называются химические соединения, характеризующиеся высокими значениями молекулярной массы (от тысяч до миллионов), которые состоят из большого количества атомов, связанных между собой в макромолекулы силами ковалентных и/или донорно-акцепторных связей.

По своему происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС) делятся на *природные* (белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук, кремнезем, кварц, корунд, силикаты и алюмосиликаты, стекло, слюда, асбест, глина и др.) и *синтетические* (полиэтилен, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полифосфонитрилхлорид).

Природные ВМС органического характера образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов и растений, неорганические, или безуглеродные – в результате геохимических процессов, происходящих в земной коре. Синтетические ВМС – это производные реакций полимеризации и поликонденсации низкомолекулярных соединений – мономеров, а также полученные химическими превращениями природных полимеров.

Строение макромолекул ВМС может иметь вид: вытянутой в линию последовательности атомов и звеньев (линейные ВМС); длинной цепи с разветвлениями (разветвленные ВМС); пространственно-сетчатой структуры, состоящей из связанных в узлах соединений отрезков цепей (сшитые ВМС).

В случае линейных и слаборазветвленных ВМС, если их молекулярные цепи состоят из большого числа повторяющихся звеньев, имеющих одинаковое строение, ВМС называют полимерами [1]. Увеличение или уменьшение молекулы ВМС на одно звено не оказывает влияния на его свойства.

Важнейшими характеристиками ВМС являются: химический состав, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение (ММР), стереорегулярность в расположении звеньев, степени разветвленности и сшивки. Все эти признаки, характеризующие молекулярный и топологический уровни организации ВМС, определяют характер межмолекулярного взаимодействия и тем самым их надмолекулярную структуру. Способ укладки (упаковки) макромолекул в конденсированном состоянии определяется регулярностью их строения. Регулярные макромолекулы кристаллизуются, нерегулярные образуют аморфные системы.

Молекулярная масса (М) является однозначной характеристикой индивидуальных химических соединений и многих биополимеров. Молекулярная масса макромолекул

полимеров определяется числом n повторяющихся звеньев, которое называется степенью (или коэффициентом) полимеризации и является основным критерием оценки размера макромолекул. Особенность синтетических полимеров заключается в том, что их нельзя характеризовать одним определенным значением n или молекулярной массы M.

Практически любой реальный синтетический полимер представляет собой набор *полимергомологов*, т. е. макромолекул разной степени полимеризации. Это свойство называется полидисперсностью, или полимолекулярностью. Поэтому *размеры макромолекул определяют усредненной величиной* – средней степенью полимеризации n, рассчитанной из соотношения n = M/Mм, где M – средняя молекулярная масса полимера; Mм – молекулярная масса составного повторяющегося звена [2].

Олигомеры – члены гомологических рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и ВМС. Определенной границы между индивидуальными химическими веществами и олигомерами не существует. Обычно в химии и физике полимеров олигомерами называют смеси индивидуальных веществ одинаковой химической природы, отличающиеся друг от друга числом составляющих их молекулы звеньев (n). Свойства таких смесей связаны со строением и размерами молекул составляющих их индивидуальных соединений, но обычно отличаются от свойств каждого отдельного компонента. По достижении некоторого предела (n) дальнейшее возрастание молекулярной массы перестает отражаться на свойствах этих компонентов; их смесь начинают относить к полимерам. Таким образом, в отличие от ВМС, физические свойства олигомера существенным образом изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы [3]. Этот предел быстрее всего достигается при агрегатных состояниях (жидкие олигомеры становятся воскоподобными уже при 20–30 n), несколько медленнее исчезает влияние концевых групп для химических свойств и еще медленнее – для механических и релаксационных свойств.

Для большинства олигомеров значение n > 100 является достаточным, чтобы отнести их к полимерам.

Длинноцепное строение ВМС предопределяет специфику их фазовых и агрегатных состояний и появление ряда особых физических свойств, отсутствующих у низкомолекулярных тел (например, способность к большим обратимым деформациям – явление высокоэластичности, способность образовывать высокопрочные анизотропные волокна и пленки, растворение через стадию набухания, высокая вязкость растворов и др.).

Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул и наиболее полно выражен у линейных ВМС. При переходе от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к густым сетчатым структурам этот комплекс свойств становится все менее выраженным. Сильносшитые ВМС нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластическим деформациям.

ВМС могут существовать в кристаллическом и аморфном состояниях. Необходимое условие кристаллизации – регулярность достаточно длинных участков макромолекулярной цепи. В кристаллических полимерах возможно возникновение разнообразных кристаллических форм (фибриллы, сферолиты, дендриты, монокристаллы и др.), тип которых во многом определяет свойства полимерного материала. Незакристаллизованные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. ВМС с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое называются эластомерами.

Свойства отдельных ВМС определяются химическим составом, строением и взаимным расположением макромолекул (надмолекулярной структурой) в конденсированной фазе. В зависимости от этих факторов свойства ВМС могут меняться в очень широких пределах. Так, 1,4-цис-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температуре 20° С представляет собой эластичный материал, который при температуре менее 90° С переходит в стеклообразное состояние, в то время как полиметилметакрилат, построенный из более

жестких цепей, при температуре 20° С – твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластическое состояние лишь при температуре выше 100° С. Целлюлоза – полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластическом состоянии до температуры ее разложения.

Большие различия в свойствах ВМС могут наблюдаться, даже если разница в строении макромолекул, на первый взгляд, и невелика. Так, изотактический полистирол – кристаллическое вещество с температурой плавления 235° С, атактический полистирол вообще не способен кристаллизоваться и размягчается при температуре 80° С. В данном случае различия в микроструктуре макромолекулярной цепи влекут за собой и различия в надмолекулярной структуре [1].

Значение ВМС в жизни современного общества огромно. Трудно назвать какую-либо отрасль промышленности и транспорта, культуры и быта, сельского хозяйства и медицины, оборонной и космической техники, где можно было бы обойтись без полимерных материалов в виде пластмасс, резин, волокон, пленок, лаков, эмалей, клеев и т. д. Биологическое значение ВМС определяется тем, что они составляют основу всех живых организмов и растений и участвуют во всех процессах жизнедеятельности.

1.2. Классификация высокомолекулярных соединений

Классификацию ВМС с целью систематизации большого количества известных к настоящему времени таких соединений можно проводить по ряду признаков: по процессам образования (или по происхождению – природные и синтетические, органические и неорганические); в зависимости от состава и строения основной (главной) цепи; по конфигурационным характеристикам составного повторяющегося звена и цепи в целом; по поведению при нагревании (термопласты и реактопласты); по механическим свойствам (пластики, эластомеры).

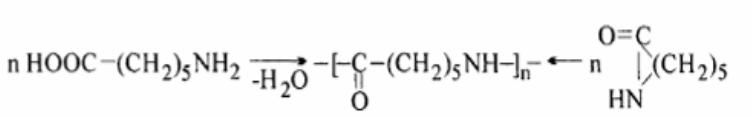
В соответствии с классификацией по процессам образования все известные полимеры делятся на полимеризационные (аддиционные) и конденсационные.

Полимеризационными называют полимеры, образующиеся из мономеров без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Элементный состав полимеризационного ВМС и его мономера одинаков.

Конденсационными называют полимеры, которые образуются из полифункциональных мономеров различными реакциями конденсации, протекающими с выделением низкомолекулярного продукта (вода, спирт, амин, галогеноводород и т. п.). В случае поликонденсации элементный состав составного повторяющегося звена образующегося полимера отличается от состава исходного мономера или смеси мономеров.

Классификация, базирующаяся на способах синтеза или происхождении полимеров, несмотря на ее простоту, обнаруживает ряд недостатков и не позволяет провести всеобъемлющей систематизации ВМС.

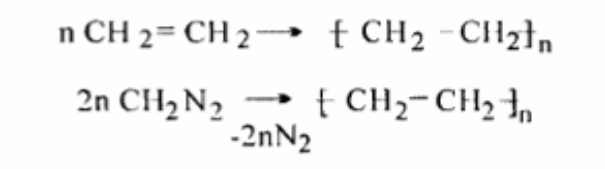
Так, поли-ε-капроамид может быть синтезирован и поликонденсацией, и анионной полимеризацией ε-капролактама:



Левая реакция – типичный процесс поликонденсации, правая – полимеризации.

Во избежание ошибок в таких случаях при определении класса полимеров было предложено различать их по химическому строению составных звеньев. По этому принципу конденсационными называют полимеры, составные повторяющиеся звенья которых соединены различными функциональными группами – сложноэфирными, амидными, уретановыми, простыми эфирными, аминными и др. Однако и этот подход не всегда соблюдается. Так, полиэтилен может быть

синтезирован как полимеризацией этилена по радикальному или ионному механизму, так и разложением диазометана.



Выделение азота при синтезе из диазометана позволяет отнести этот процесс к поликонденсации, а образующийся при этом полиэтилен, следовательно, должен являться конденсационным полимером. В то же время полиэтилен – типично полимеризационный полимер, так как в составе его звеньев нет функциональных групп.

Многочисленные примеры несовершенства классификации полимеров по типу реакции образования привели к появлению классификации по химической структуре. В зависимости от состава основной (главной) цепи ВМС делят на два больших класса: гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы различных элементов, чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора, и гомоцепные, основные цепи которых построены из одинаковых атомов.

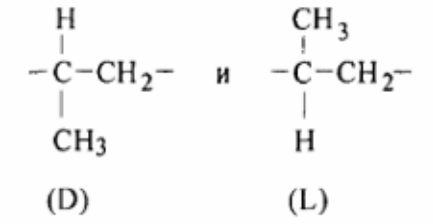
Из *гомоцепных ВМС* наиболее распространены карбоцепные, например, полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, полихлоропрен, и гуттаперча, главные цепи которых состоят только из атомов углерода.

Примерами *гетероцепных ВМС* являются полиэфиры (полиэтиленоксид, полиэтилентерефталат, поликарбонаты и др.), полиамиды, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза, кремнийорганические полимеры. ВМС, макромолекулы которых, наряду с углеводородными группами, содержат атомы неорганогенных элементов, называются элементоорганическими.

В таких полимерах, содержащих атомы поливалентных металлов (например, Zn, Mg, Си), обычные ковалентные и ионные связи могут сочетаться с координационными.

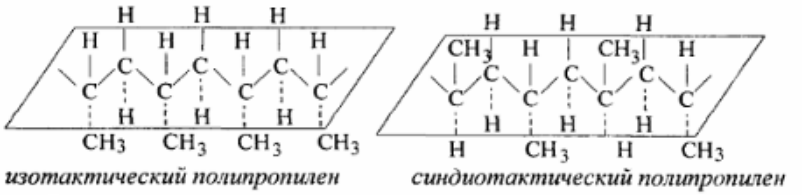
Обширную группу ВМС образуют неорганические полимеры, например, пластическая сера, полифосфонитрилхлорид.

В случае классификации по конфигурационным характеристикам в макромолекуле с учетом порядка чередования звеньев («голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту», «хвост к голове») выделяется основное конфигурационное звено, характеризующее пространственное расположение атомов и радикалов. Так, если в макромолекуле полипропилена составное повторяющееся звено – CH (CH_3) – CH_2 –, то конфигурационными основными звеньями являются:



Эти D и L-конфигурации основного звена являются зеркальным отображением друг друга в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь.

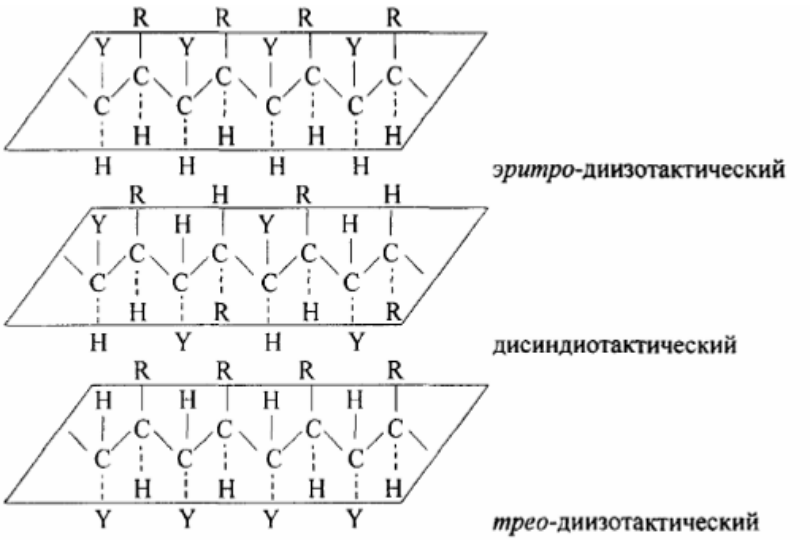
При соединении в цепи только звеньев D- или L-конфигурации полипропилен является изотактическим; при чередовании этих звеньев он будет синдиотактическим. Эти полимеры пропилена называются *стереорегулярными*. Здесь приведены их схематические изображения, полученные в предположении, что основная цепь располагается в очерченной плоскости, а заместители – выше или ниже:



изотактический полипропилен *синдиотактический полипропилен*

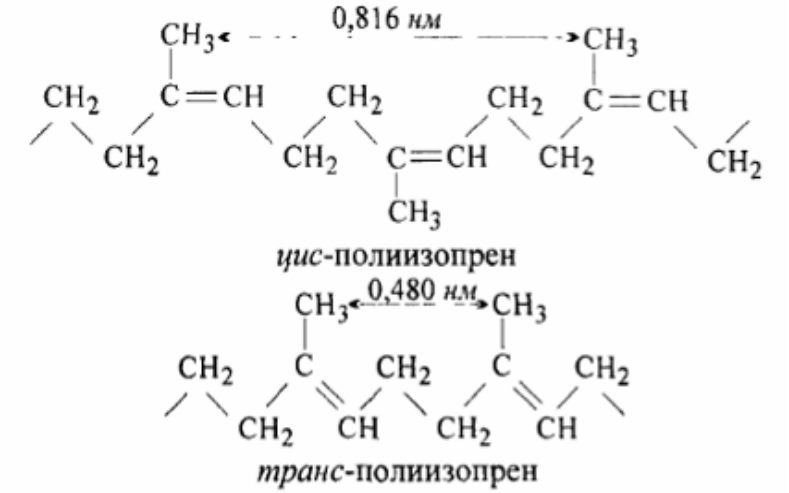
В атактическом полипропилене асимметрические атомы углерода D- и L-конфигурации располагаются беспорядочно. Все эти виды полипропилена, отличающиеся порядком чередования основного конфигурационного звена, существенно различаются по свойствам.

Тактические, т. е. регулярные полимеры, строение молекул которых представлено единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев одного типа, могут быть синтезированы и из дизамещенных мономеров типа CHR = CHY. В этом случае возможно образование трех типов стереорегулярных полимеров: эритро-, трео-, диизо- и дисиндиотактического, схематическое строение которых представлено ниже:



В случае диеновых полимеров важной характеристикой звеньев является их цис- или транс-конфигурация, т. е. взаимное расположение 1-го и 4-го углеродных атомов по отношению к двойной связи. Данный уровень конфигурации макромолекул предопределяет все основные физические свойства таких

полимеров. Например, г/мс-полиизопрен – каучук, транс-полиизопрен – гуттаперча, хотя построены они из одинаковых элементарных звеньев, но отличаются их пространственным расположением – периодом идентичности (0,816 и 0,48 нм).



Поскольку конфигурация цепи в целом является суперпозицией локальных конфигураций, которые сами по себе достаточно сложны, количество возможных конфигураций макромолекул весьма велико.

Составные звенья полимерных молекул могут быть соединены в цепи различным образом, формируя разнообразные структурные виды макромолекул, варианты которых схематично представлены на рис. 1 [2, 3].

Соединенные последовательно составные повторяющиеся звенья формулы – CH (R) CH2 – образуют, как правило, линейные однотяжные цепи. Если R будет достаточно длинным, то такие линейные однотяжные полимеры называют *гребнеобразными* (рис. 1 *в*). К числу линейных однотяжных полимеров относят также полимеры циклоцепной структуры, синтезируемые различными способами.

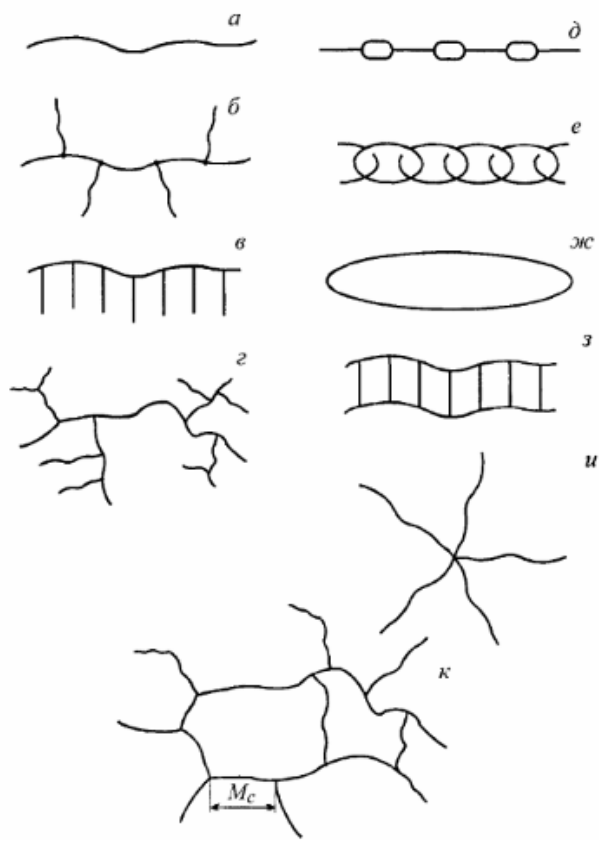
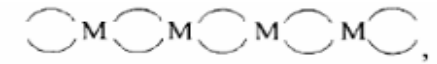


Рис. 1. Схема различных структур полимерных молекул:
а - линейные однотяжные; б - разветвленные;
в - гребнеобразные; г - разветвленные со многими ветвлениями;
д - линейные циклоцепные; е - катенановые (цепи из соединенных друг с другом колец); ж - макроциклические; з - линейные двухтяжные (лестничные); и - звездообразные; к - трехмерные сшитые

К линейным циклоцепным полимерам однотяжного типа относятся многочисленные полигетероарилены – полиимиды, полибензоксазолы, полибензимидазолы и другие.

К квазиоднотяжным линейным относят полициклические полимеры, в которых циклы объединены через общий атом:



Примером лестничных двухтяжных полимеров являются кремнийорганические высокомолекулярные соединения, образующиеся в процессе гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана или фенилтриэтоксисилана:

Разветвленные полимеры образуются в реакциях как полимеризации, так и поликонденсации. На рис. 1 *б* узлы ветвлений для наглядности показаны точками. Существуют различные типы разветвленных полимеров, например, «древовидной» структуры (рис. 1 *г*), когда боковые ветви многократно разветвляются.

Полимеры, цепи которых соединены друг с другом посредством химических связей с образованием единой пространственной структуры, называют *сшитыми, или сетчатыми*.

Согласно современным представлениям, полимерная сетка рассматривается как пространственная структура, полимерные цепи которой соединены между собой в узловых точках. Количество цепей, сходящихся в одном узле, носит название *функциональность полимерной сетки (f)*. Чаще всего f = 4. В этом случае сетка называется *тетраэдрической* [4].

Цепи, оба конца которых соединены в различных узлах сетки, называются *эффективными*. Цепи, соединенные только с одним узлом сетки (свободные концы и петли), образуют дефекты сетки и являются *неэффективными*. В сетке могут возникать зацепления вследствие перехлестывания или запутывания цепей; такие зацепления рассматривают как дополнительные узлы (рис. 2).

Важнейшие структурные характеристики полимерной сетки: молекулярная масса (Mc) отрезка цепи, заключенного между узлами; частота узлов, которая характеризуется количеством цепей (Nc), заключенных между узлами сетки в единице объема; числом молей цепей (γ_c), заключенных между узлами сетки в единице объема, а также количеством узлов (β_c) в единице объема.

Все эти характеристики выведены, исходя из понятия об идеальной полимерной сетке (рис. 2 *а*). Ее представляют как бесконечную пространственную структуру, образованную абсолютно гибкими цепями, концы которых соединены в узлах.

Если различные типы полимерных молекул получены на основе двух или более мономеров (рис. 1, 2), то они являются сополимерами. Различают статистические, чередующиеся, привитые и блок-сополимеры.

Статистические сополимеры характеризуются произвольным распределением звеньев исходных сомономеров по макромолекуле; в случае чередующихся сополимеров имеет место строго регулярное чередование по цепи звеньев, образованных исходными мономерами А и В: –А–В–А–В–А–В– или – $(AB)_n$–.

Чередующиеся сополимеры можно считать гомополимерами, в которых повторяющееся звено состоит из одинаковым образом связанных остатков исходных мономеров.

Строение привитого сополимера, синтезированного прививкой к цепи полимера –$(a)_n$ цепей мономера –В, схематически представлено на рис. 2.

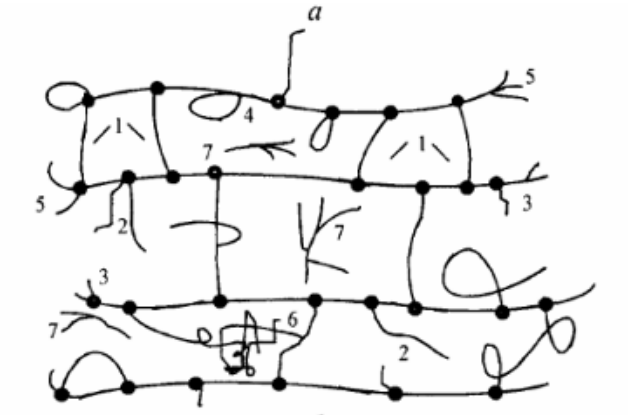


Рис. 2. Типы сшитых полимерных структур:
а - идеальные сетки; б - реальные: 1 - эффективные цепи; 2 - неэффективные цепи; 3 - небольшие ответвления; 4 - петли; 5 - короткие; 6 - боковые цепи; 7 – свободные цепи

Химическое строение звена –А– после присоединения к нему цепи из звеньев –В– изменяется, поэтому в схеме строения привитого сополимера это звено обозначено А', так же, как и концевое звено привитых цепей В'. К боковым цепям из звеньев В можно привить цепи, образованные третьим мономером; методом последовательной прививки получают многократно привитые сополимеры [2].

Макромолекулы блок-сополимеров построены из химически связанных последовательностей звеньев, образованных каждым из сомономеров: –(а)п –(в)т –(а)р –(В)q–. Блок-сополимеры могут содержать два и более блоков различных типов.

В 1977 г. В. В. Коршаком, Н. А. Платэ и сотрудниками была предложена общая классификация полимеров, базирующаяся на последовательном делении множества полимеров по одному классификационному признаку – изменению химического строения основной цепи макромолекул. В зависимости от строения основной цепи все полимеры, согласно этой классификации, разделяют на 5 ступеней (табл. 1).

Все полимеры на I ступени разделяют на два больших класса: гомоцепные и гетероцепные.

Классы гомо- и гетероцепных полимеров в свою очередь подразделяются на подклассы. В гомоцепных полимерах выделяют подклассы: *карбоцепные полимеры,* основные цепи макромолекул которых включают только атомы углерода; *кремнийцепные полимеры* – их цепи построены только из атомов кремния и т. д.

В настоящее время количество известных подклассов гомоцепных полимеров сравнительно невелико; кроме перечисленных в табл. 1, можно назвать такие элементы, способные к образованию гомоцепей, как селен, олово, мышьяк и др.

Значительно больше подклассов можно выделить среди гетероцепных полимеров. Практически все элементы Периодической таблицы Д. И. Менделеева, за исключением благородных газов и некоторых щелочных элементов, могут образовывать (в различных комбинациях) гетероцепи.

Таблица 1

Общая классификация полимеров

Ступени деления	Классификационный признак	Примеры деления полимеров по классификационному признаку
I (класс)	По однородности элементного состава основной цепи макромолекул	Гомоцепные и гетероцепные
II (подкласс)	По виду химических элементов в основной цепи	Гомоцепные: углеродцепные (карбоцепные), кремнийцепные (полисиланы), германийцепные (полигерманы), серацепные (полисера) и т. д. Гетероцепные: оксикарбоцепные, азот-карбоцепные, кремнийкарбоцепные. азоткремнийцепные, сераркремнийцепные, оксиалюминийцепные и т. д.
III (группа)	По характеру химических связей в основной цепи макромолекул	Полимеры, содержащие в цепи: одинарные, двойные и тройные связи, ациклические, ароматические, гетероциклические группировки и т. д.
IV (подгруппа)	По типу заместителей у элементов основной цепи макромолекул	Полианы (карбоцепные полимеры, содержащие только одинарные связи в основной цепи): полиолефины (атомы Н или алкильные группы в качестве боковых заместителей); галогеносодержащие полианы. Полифосфазены: полигалогенфосфазены, полиорганоксифосфазены
V (вид)	По структурной формуле составного повторяющегося звена	Галогеносодержащие полианы: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, тетрафторэтилен Полиолефины: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен Полидиорганосилоксаны: полидиметилсилоксан, полиметилтрифторфенилсилоксан, полифенилцианэтилсилоксан Полиамиды: полигексаметиладипамид, поли-п-фенилентрифталамид и т. д.

Любой из подклассов может быть разбит на группы согласно характеру связей и структур в основной цепи.

В соответствии с классификационным признаком IV ступени деления полимеров их разделяют на подгруппы, отвечающие природе боковых заместителей.

Общая классификация полимеров позволяет на V ступени деления дойти до конкретных видов полимеров в зависимости от химического строения составного повторяющегося звена.

Предложенные принципы классификации позволяют охватить все известные к настоящему времени линейные полимеры, равно как и те, которые будут получены в дальнейшем, поскольку сохраняется возможность добавления новых подклассов, групп и подгрупп при сохранении основного классификационного признака [2].

1.3. Молекулярная масса полимеров

С учетом знания химической структуры, т. е. конфигурации элементарного звена и цепи в целом, одной из важнейших характеристик полимеров является молекулярная масса. Следует подчеркнуть, что именно молекулярная масса, конфигурация и гибкость макромолекулы предопределяют остальные физические характеристики изолированных макромолекул, такие как размер, форма, способность к спонтанному или вынужденному изменению формы и др.

Молекулярная масса лежит в основе определения понятий *грамм-молекула (моль)* и *молярные (мольные) включения* (т. е. физико-химические характеристики при расчете на один моль), такие, как мольные концентрации, объем, теплоемкость, электропроводность, теплота реакции и т. д. Молекулярная масса входит во многие уравнения и соотношения, выражающие связь между различными физико-химическими величинами. Многие универсальные законы и величины, не зависящие от индивидуальных свойств вещества, приведены к одному молю и, следовательно, также (в скрытом виде) содержат молекулярную массу.

В связи с переходом на СИ, где термин «вес» заменен на термин «масса», возникли некоторые трудности в соответствующей терминологии и для полимеров [2]. В настоящее время ИЮПАК рекомендует применять два основных термина: *Молекулярная масса (М)* – масса вещества, деленная на его количество. Молекулярную массу обычно выражают в г/моль или кг/моль.

Относительная молекулярная масса (M_r) – отношение массы вещества (согласно его формуле) к 1/12 массы атома углерода 12 С.

Относительная молекулярная масса (молекулярный вес) – безразмерная величина, не связанная с какими-либо единицами измерения. Если молярная масса имеет размерность г/моль, то ее значение совпадает с относительной молекулярной массой (индекс г можно опустить). В настоящее время чаще всего используется термин «молекулярная масса» как эквивалент термина «относительная молекулярная масса».

Для высокомолекулярных соединений понятия о молекуле и молекулярной массе имеют свои особенности, главные из которых заключаются в следующем:

- природный или синтетический полимер в большинстве случаев является смесью макромолекул с различной молекулярной массой (смесь полимергомологов). Для такой смеси величина молекулярной массы, найденная тем или иным способом, будет некоторой средней величиной, которая зависит от степени полидисперсности (молекулярная неоднородность), от вида функции молекулярно-массового распределения (ММР) и способа экспериментального определения;

- большинство природных и синтетических полимеров имеют большую молекулярную массу. Разрыв цепи полимера приводит к изменению его полидисперсности и снижению средних значений молекулярных масс, но не к потере основных химических свойств.

- существует огромное количество полимеров, для которых понятия «молекула» и «молекулярная масса» теряют общепринятый смысл. Это вещества, имеющие пространственную «сверхмолекулярную структуру», такие как алмаз, отвержденные полиэфиракрилаты, фенолальдегидные, эпоксидные, меламиновые и другие смолы, вулканизованные каучуки и т. д. Термин «молекулярная масса» здесь неприменим, и для них можно ограничиться определениями «густота пространственной сетки» или «масса сегмента между узлами» [2].

Среднечисловая молекулярная масса (M_n) вычисляется как среднестатистическое или среднечисловое значение, т. е.

представляет собой отношение массы полимера W к общему числу его макромолекул.

Средняя молекулярная масса (M) используется для интерпретации поведения макромолекул в растворах и расчетах молекулярно-массового распределения:

Значение среднечисловой молекулярной массы M_n экспериментально определяют методами осмометрии, эбулиоскопии, криоскопии, а также по данным количественного определения концевых групп макромолекул спектроскопическими и химическими методами. Среднечисловую и среднюю молекулярную массу измеряют методом светорассеяния, а также получают из данных измерения седиментационного равновесия.

1.4. Конформации макромолекул

Способность цепей гнуться приводит к тому, что макромолекула может занимать большое число пространственных форм, конформаций. В определенных условиях эти конформации могут иметь дальний порядок (в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях).

Определяя структурную и пространственную сложность макромолекулы, можно говорить, во-первых, о конфигурации и конформации звеньев и боковых групп, во-вторых, о ближнем и дальнем конфигурационном и конформационном порядках и, в-третьих, о конфигурации, или конформации цепи в целом.

Конформация звена, в свою очередь, имеет подуровни – конформации боковых групп, скелетных атомов, которые могут вращаться в целом и частями.

Ближний конформационный порядок проявляется во взаимных расположениях звеньев и характеризуется конформациями диад, триад, тетрад и т. д.

Дальний конформационный порядок возникает в результате взаимодействия групп, которые случайно оказываются рядом, что обусловливает уменьшение гибкости цепи. В результате могут появиться, например, спиралевидные конформации.

Конформация цепи в целом характеризует размеры и форму, которые макромолекула приобретает в результате

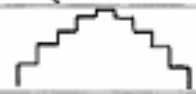
действия различных сил (тепловое движение, взаимодействие с растворителем, боковых группы, водородные связи). Следует отметить, что макромолекулярная конформация достигается суперпозицией низших конформационных уровней.

Известно множество модификаций макромолекулярных конформаций (табл. 2):

- вытянутая цепь, которая реализуется достаточно редко, например, при кристаллизации полимеров в механическом поле;
- компактная глобула;
- статистический клубок с непрерывно меняющимися размерами.

Таблица 2

Конформация макромолекул

Конформация		Полимер
название	форма	
складчатая		полиэтилен
коленчатый вал или «криводил»		поли-о-бензамид
гауссов клубок		аморфные полимеры полистирол, полидиметилсилоксан, тринитроцеллюлоза
вытянутая жесткая палочка		поли-н-бутилизоцианат
спиралевидная		белки, нуклеиновые кислоты, изотактический полипропилен

Плоский зигзаг, или трансконформация цепи в целом является стабильной конформацией макромолекулы полиэтилена;

Спиралевидную конформацию имеет аналогичный по структуре полиэтилену политетрафторэтилен ($-CF_2-CF_2-$). Это связано, во-первых, с тем, что вандерваальсов радиус фтора приблизительно на 0,3 А больше радиуса водорода, и даже при ятрансконформации цепи сумма радиусов атомов фтора больше длины плоского зигзага, равной 2,54 А, и, во-вторых, с полярностью связи C-F, которая обусловливает уменьшение гибкости цепи от диполь-дипольного взаимодействия.

В результате стерического отталкивания атомов фтора, не укладывающихся в длину зигзага, происходит вращение групп политетрафторэтилена с углом поворота, соответствующим минимуму потенциальной энергии, между 11 и 17°. Спиралевидную конформацию имеет также изотактический полипропилен.

1.5. Надмолекулярная структура полимеров

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры не бывают полностью кристаллическими. В них существуют лишь области, обладающие различной степенью упорядоченности, величина которых намного превышает размеры отдельных макромолекул.

Характерной особенностью высокомолекулярных соединений является *надмолекулярная структура (НМС) – способ упаковки макромолекул в некоторых пространственно-выделяемых элементах, их форма, размеры и характер взаимосвязи.* Именно НМС во многом определяет их технологические и эксплуатационные свойства, например, *степень кристалличности,* под которой понимают долю регулярно построенной фазы.

Физико-механические, теплофизические, да и практически все свойства, предопределяющие методы переработки, назначение и срок эксплуатации полимера, связаны с НМС. Следует подчеркнуть многочисленность и иерархическую сложность надмолекулярных образований, уровни которых

можно классифицировать по трем признакам – *геометрическим, кинетическим и термодинамическим.*

По кинетическим признакам, связанным с подвижностью структурных элементов, и термодинамическим, определяющим их устойчивость, надмолекулярные структуры делят на *стабильные и нестабильные.* Термодинамически стабильные структуры, в отличие от термодинамически нестабильных (флуктуационные), носят постоянный, или дискретный характер. Многообразие надмолекулярных структур по геометрическим, или размерным параметрам можно выстроить в следующий ряд:

- кристаллографическая ячейка – 1-10 А;
- монокристаллы – 100-500 А;
- полукристаллы – 1000 А;
- поликристаллы – *мкр - мм.*

Простейшим элементом любой кристаллической решетки является элементарная кристаллографическая ячейка, характеризующаяся углами и периодами этой решетки (рис. 3).

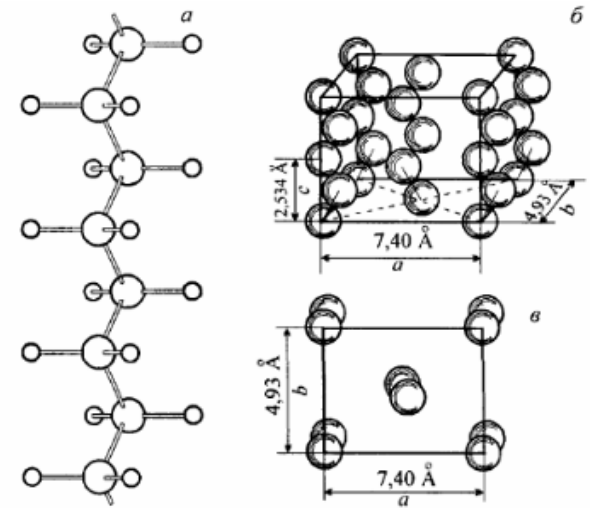


Рис. 3. Конформация цепи *(а)* и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (*б*); проекция решетки (*в)* на плоскость (*ab*)

Термин «монокристалл» используют для описания трехмерно регулярного *макроскопического кристалла*, все части которого относятся к одной и той же *микроскопической трансляционной решетке*.

Можно выделить две значимые характеристики морфологии кристалла: *габитус* (внешний вид) и *трахт* (его форма – это комбинация простых линий) Данные характеристики определяются в основном условиями кристаллизации полимеров.

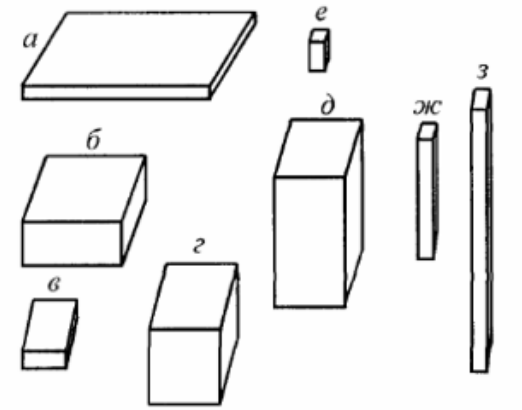


Рис. 4. Габитусы кристаллов:
а, б, в - пластинчатый; г - изометрический;
д - призматический; е, ж - игольчатый; з - фибриллярный

Монокристалл отличается от двойникового кристалла, у которого не все, но только некоторые элементы (направления) общие, а его решетка претерпевает резкое изменение на одной или нескольких четко выраженных плоскостях (плоскости двойникования).

Для описания габитуса кристалла используются термины «пластинчатый» («ламеллярный»), «изометрический», «призматический», «игольчатый», «фибриллярный» (рис. 4).

Реальная форма кристаллов линейных полимеров часто сильно отличается от равновесной, характеризуемой минимальным значением энергии Гиббса.

1.5.1. Ламеллярные монокристаллы

Множество кристаллизующихся полимеров при осаждении с небольшой скоростью образует (в очень разбавленных растворах) суспензию из пластинок – ламелей, имеющих правильную огранку (рис. 5), с линейными размерами, достигающими нескольких микрон и толщиной около сотни А. Размеры, форма и огранка кристаллов зависят от типа полимера и условий роста кристаллов. Молекулярные цепи ориентированы перпендикулярно или под небольшим углом к базисным плоскостям кристаллов, а поскольку длина цепи во много раз больше толщины пластинок, цепи на границе кристалла должны неизбежно складываться и возвращаться обратно в тот же кристалл.

Если попытаться описать строение ламелей в терминах «порядок» – «беспорядок», следует отметить наличие двух принципиально различных зон – кристаллического «сердечника» ламели и некристаллических областей – поверхностей ламели, представляющих собой складчатую конформацию.

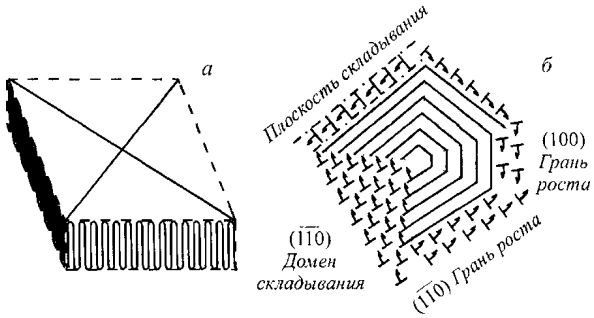


Рис. 5. Характерные признаки монокристаллов:
а - расположение цепей в кристалле;
б - схема доменного строения монокристаллов

Большинство монокристаллов полимеров состоит из макромолекул в складчатой конформации. Этому существует три объяснения: первое основывается на рассмотрении

динамики решетки кристалла, второе – на структурных соображениях, а третье исходит из анализа кинетики кристаллизации.

1.5.2. Фибриллярные монокристаллы

При кристаллизации полимеров достаточно часто образуются фибриллярные монокристаллы, поскольку, как уже отмечалось, вытянутые макромолекулярные цепи обладают низкой свободной энергией. Фибриллярные кристаллы формируются в процессе полимеризации, когда образование вторичных зародышей кристаллизации с участием новых молекул лимитировано, или при деформации уже закристаллизованных макромолекул – при одноосном растяжении.

Для фибриллярных монокристаллов характерны параллельная либо близкая к ней ориентация осей молекулярных цепей и макроскопической оси фибриллярного кристалла (рис. 6). Диаметр таких фибрилл имеет величину порядка 100 А.

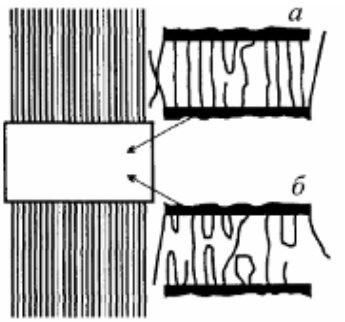


Рис. 6. Микрофибриллярная модель строения ориентированных полимеров:
а - по Гессу-Херлу, б - по Хоземану-Бонарту

Фибриллярные монокристаллы, например, образуются при газообразной полимеризации формальдегида или три-оксана, получении высококристаллического полиэтилена из диазометана.

Фибриллярная форма обычна для обладающих вторичной структурой биологических полимеров и подвергнутой деструкции растительной целлюлозы. Источником фибриллярных кристаллических структур в виниловых полимерах является низкотемпературная полимеризация с использованием катализатора Циглера-Натта.

Полимер образуется вблизи гетерогенного или растворимого катализатора и кристаллизуется в зависимости от характера катализатора, растворителя, температуры, концентрации и условий перемешивания вблизи или вдали от местоположения катализатора (последовательная полимеризация и кристаллизация).

1.5.3. Поликристаллические образования. Сферолиты

Сферолиты впервые были обнаружены в застеклованных горных породах и представляли собой округленные кристаллические тела (рис. 7).

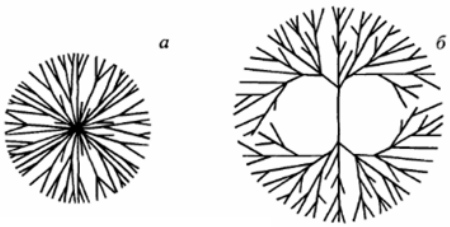


Рис. 7. Схематическое двумерное изображение двух основных типов сферолитов

Макроскопическая сферическая симметрия кристалла обусловлена нарушением *гомогенной регулярной упаковки* макроскопических мотивов. Однородное заполнение пространства сферолитов должно, таким образом, осуществляться за счет более мелких кристаллических структур, расходящихся радиально лимитировано, или при деформации уже закристаллизованных макромолекул в результате одноосного растяжения.

Из данных по кинетике кристаллизации следует, что сферолит зарождается в определенном центре, после чего наблюдается его радиальный рост. Очевидно, что наиболее подходящие структуры для заполнения сферолита – это фибриллярные, или игольчатые образования. Однако такими структурами могут быть также ленты, ламели и более сложные кристаллические образования. Необходимые для однородного заполнения пространства разветвления должны развиваться под малыми углами и являться некристаллическими разветвлениями, причем, по крайней мере, на некотором расстоянии от точки разветвления.

Контрольные вопросы:

1. Значение исследования микро- и наноструктуры полимеров в полиграфии.
2. Дать определение понятиям: «высокомолекулярные соединения»; «молекулярная масса»; «полимеры»; «олигомеры»; «мономеры».
3. Классификация высокомолекулярных соединений по процессам образования.
4. Классификация высокомолекулярных соединений по происхождению.
5. Классификация высокомолекулярных соединений по составу главной цепи; классификация по характеру химических связей в основной цепи макромолекул.
6. Перечислить важнейшие характеристики полимеров, которые предопределяют физические характеристики изолированных макромолекул, такие как размер, форма, способность к спонтанному или вынужденному изменению формы и др.
7. Дать определение понятиям: «относительная молекулярная масса»; «среднечисловая молекулярная масса»; «средняя молекулярная масса»; «конформации макромолекул».
8. Надмолекулярные структуры полимеров; глобула, фибриллы, домены, дендриты, сферолиты, ламель, монокристалл и т. д.

Глава 2. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Под фазовыми переходами понимаются процессы, в которых происходят изменения термодинамических функций (энтальпия, энтропия, внутренняя энергия, объем) и порядка в системе.

В этом определении прослеживаются два акцента, которые связаны с различным толкованием фазы в термодинамике: 1) фаза – это совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отличающаяся термодинамическими функциями и имеющая границу раздела; 2) структурно фазы отличаются наличием и характером порядка. Имеющие дальний порядок по всему объему тела (трехмернорегулярные*)* называются *кристаллическими,* а обладающие ближним порядком, соизмеримым с размерами атомов, групп или сегментов, принято называть *аморфными.*

В зависимости от характера изменения термодинамических функций принято различать фазовые переходы I и II рода. Если в процессе фазового перехода скачкообразно меняется первая производная энергии Гиббса, данный переход относят к переходам I рода, а если также скачкообразно меняется вторая производная, соответственно, его идентифицируют как переход II рода.

Учитывая, что изменение свободной энергии Гиббса определяется уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

первые производные $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$, $(\frac{\partial G}{\partial T})_T = V$,

вторые производные (теплоемкость, изотермическая сжимаемость и объемный коэффициент теплового расширения):

$$(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}) = (\frac{\partial V}{\partial P})_T; \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = (\frac{\partial V}{\partial T})_P; \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T}$$

К фазовым переходам I рода относятся, прежде всего, процессы плавления и кристаллизации, переходы между кристаллическими модификациями, наблюдаемыми в некоторых полимерах.

При плавлении *энтропия* увеличивается и равна 7–14 *Дж/К-моль.* Энтропия плавления зависит от гибкости макроцепи. Так, например, в расчете на атом цепи у $(-CH_2-)_n$, $(-CH_2-O)_n$, $(-CH_2-CHF-)_n$ составляет 9,9, 10,7, *8,0 Дж/К·моль,* соответственно.

При затрудненном вращении вокруг связей в основной цепи энтропия плавления уменьшается, как это можно видеть на примере нейлона-6 [-(CH2-)5-CO-NH-] и полиэтилентерефталата $[-CH_2-)_2$-O-CO-СбН4-CO-O-]n, для которых энтропия плавления в расчете на атом основной цепи (7 и 12 атомов, соответственно) равна 7,0 и 4,1 *Дж/К-моль.* Таким образом, гибкость остова линейных макромолекул может влиять на температуру плавления полимера. Среднее значение энтропии плавления в расчете на каждый атом гибкой цепи макромолекулы составляет *8–12 Дж/К·моль.*

Энтальпия плавления гибкоцепных полимеров может иметь внутри- и межмолекулярную природу.

К фазовым переходам II рода относятся переход ферромагнетиков в парамагнетик, геля – в сверхтекучее состояние, а в полимерах – переход через критическую температуру фазового расслоения. Изменение теплоемкости напоминает Д-переход (рис. 8).

Фазовые переходы могут вызываться различными факторами: температурой, механическими и иными воздействиями, так же, как и их сочетаниями. Например, при растяжении резин наблюдается их кристаллизация. После снятия нагрузки образец аморфизируется.

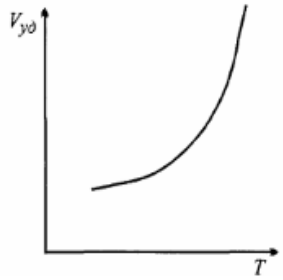


Рис. 8. Типичная температурная зависимость теплоемкости

Температура фазового перехода определяется множеством факторов, в частности, скоростью (частотой) действия внешнего поля (рис. 9).

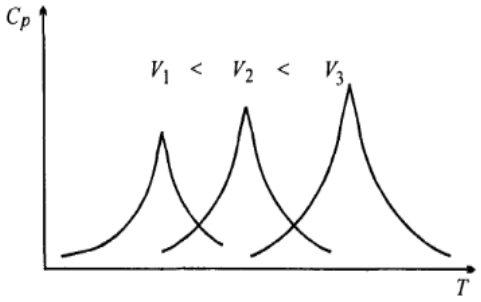


Рис. 9. Температурные зависимости теплоемкости
от скорости охлаждения

2.1. Кристаллизация полимеров

Кристаллизация – процесс перехода полимера из жидкого расплава в упорядоченное состояние. Кристаллизация, как и плавление, является фазовым переходом I рода и для нее характерны те же особенности (диффузность, релаксационный характер и т.д.).

Общая теория кинетики фазовых превращений была развита в 1940 г. Авраами. Несколько позже (в 1945 г.) Эванс опубликовал аналогичные уравнения для описания роста кругов

и сфер с целью применения их для интерпретации распространения центров коррозии на металлических поверхностях и образования зерен внутри металлических блоков.

Приложения этих принципов к кристаллизующимся полимерным системам были развиты в начале 1950-х годов Морганом и сотр. в Англии и Флори и Манделькерном – в США.

В основе кинетического анализа кристаллизации полимеров лежит допущение о том, что процесс кристаллизации состоит из нескольких стадий:

- *зародышеобразование;*
- *рост;*
- *прекращение роста.*

2.1.1. Основные кинетические закономерности кристаллизации

Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным. При этом образуются, соответственно, стержни, диски и сферы. В конечном счете, растущие элементы сталкиваются, в местах соприкосновения рост прекращается, и вся масса превращается в новую фазу.

Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени, и обычно полагают, что:

$$r = Gt, \qquad (1)$$

где r – соответствующий линейный размер (например, радиус для сферической частицы)

G – скорость роста кристаллов.

Валовая скорость кристаллизации описывается уравнением Авраами:

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \exp(-zt^n); \qquad (2)$$

где n – показатель Авраами (табл. 3);

h_t – высота мениска (высота уровня) в текущий момент времени;

h_∞ – высота мениска в конечный момент времени;

h_o – высота мениска в начальный момент времени;

z – константа скорости.

Таблица 3

Величины показателя Авраами
для различных типов зародышеобразования и роста кристаллов

n	
3 + 1= 4	Рост сферолитов из спорадических зародышей
3 + 0 = 3	Рост сферолитов из мгновенно образующихся зародышей
2 + 1 = 3	Рост дисковидных образований из спорадических зародышей
2 + 0 = 2	Рост дисковидных образований из мгновенно образующихся зародышей
1 + 1 = 2	Рост стержневидных образований из спорадических зародышей
1 + 0 = 1	Рост стержневидных образований из мгновенно образующихся зародышей

Как уже говорилось, процесс образования кристаллов состоит из трех стадий. В следующем разделе подробно рассмотрены закономерности стадий зародышеобразования и роста, которые являются лимитирующими в процессе кристаллизации.

Таблица 4

Значения показателей степени
для различных типов нуклеации и роста

Рост	Гомогенная нуклеация		Гетерогенная нуклеация
	линейный рост	рост, контролируемый диффузией	линейный рост
трехмерный	4	5/2	$3 \le n \le 4$
двумерный	3	2	$2 \le n \le 3$
одномерный	2	3/2	$2 \le n \le 2$

2.1.2. Зародышеобразование

Полагают, что при быстром охлаждении расплава полимера до некоторой температуры ниже температуры плавления возникновение зародышей кристаллизации происходит в точках, беспорядочно распределенных по всему объему образца. Зародыши могут появиться мгновенно – в начальный момент кристаллизации, как только достигнута заданная температура, либо их возникновение может происходить на протяжении всего процесса кристаллизации в жидкой фазе.

Принято рассматривать два типа зародышей: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенное зародышеобразование заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления, причем эта агрегация обратима до тех пор, пока не будет достигнут некоторый критический размер агрегатов. По достижении этого размера агрегация становится необратимой, и начинается рост кристалла.

В данном случае зародыши распределены по объему хаотически, число зародышей растет пропорционально времени:

$$n = Nt, \tag{3}$$

где n – число зародышей в момент времени t в единице объема;

N – скорость зародышеобразования.

Теория гомогенного спорадического зародышеобразования была развита Торнбаллом и Фишером. Согласно этой теории, зависимость между скоростью образования зародышей *(N)* и температурой кристаллизации может быть выражена следующим образом:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_D}{kT} - \frac{\Delta G^*}{kT}\right), \tag{4}$$

где ED – свободная энергия активации переноса через поверхность жидкость – зародыш;

ΔG* – свободная энергия образования зародыша критического размера. Для трехмерного зародыша ΔG* – пропорционально величине $T_{пл}^2/\Delta t^2$, где $T_{пл}^2$ – температура плавления, а ΔT – степень переохлаждения.

На основании этого можно предсказать, что при малых степенях переохлаждения скорость зародышеобразования должна очень быстро возрастать с понижением температуры кристаллизации (начиная с некоторой определенной температуры, близкой к температуре плавления). Практически оказывается необходимым использовать степени переохлаждения в пределах 5–20° для того, чтобы можно было экспериментально обнаружить процесс зародышеобразования.

При существенно более низких температурах кристаллизации величина E_D/kT становится определяющей, так что N при понижении температуры проходит через максимум и постепенно снижается, вплоть до достижения температуры стеклования. Описанная выше зависимость N от температуры кристаллизации схематически изображена на рис. 10.

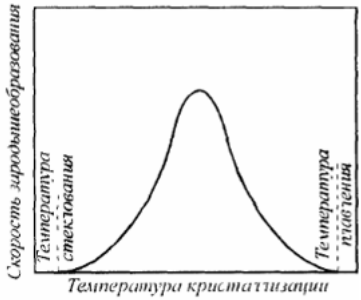


Рис. 10. Зависимость скорости зародышеобразования от температуры кристаллизации

Гетерогенное зародышеобразование происходит благодаря присутствию случайных примесей, хаотически распределенных по объему или находящихся на поверхности. При гетерогенном зародышеобразовании определенное число центров роста становится эффективным, как только будет достигнута температура кристаллизации, и число зародышей во времени не изменяется.

Процесс зародышеобразования может протекать мгновенно либо спорадически, в зависимости от соотношения двух величин: времени, требующегося для достижения предельного значения концентрации, и температуры кристаллизации.

2.1.3. Рост кристаллов

Полагают, что рост кристаллов низкомолекулярных веществ во многом определяется процессом вторичного зародышеобразования. Согласно этим представлениям, молекула кристаллизующегося вещества, диффундируя через переохлажденный расплав, раствор или пар (в зависимости от условий фазового перехода), попадает на растущую кристаллическую грань. Затем молекула должна переместиться вдоль грани (рис. 11 *а*) в положение, которому соответствует минимальная свободная энергия, т. е. в не полностью заполненную область растущей грани.

Этот процесс происходит относительно быстро до тех пор, пока образование монослоя не будет завершено. Следующей стадией, которая определяет скорость процесса, является создание нового вторичного зародыша на поверхности совершенной кристаллической грани. Расчет критических размеров вторичных зародышей показал, что скорость их образования должна повышаться при увеличении степени переохлаждения:

$$\text{Скорость роста} = \exp\left(-\frac{A}{T} - \frac{B}{T\Delta T^{m}}\right) \qquad (5)$$

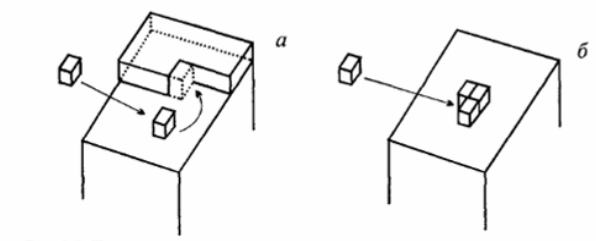


Рис. 11. Процесс роста кристалла низкомолекулярного вещества: *α - молекула диффундирует к растущей грани и затем мигрирует в положение с наименьшей свободной энергией на не полностью заполненной грани, б - молекулы, способные быть вторичным зародышем, на заполненной кристаллической грани*

2.2. Стеклообразное и вязкотекучее состояние полимеров

Стеклообразное состояние можно определить как твердое состояние, лишенное кристаллической структуры, или как состояние, имеющее геометрическую структуру жидкости и механические свойства твердого тела, и в этом плане принципиальных различий между полимерами и низкомолекулярными телами нет [1]. Способность низкомолекулярных тел, сохраняя «жидкостную» структуру, проявлять в обычных условиях твердообразные свойства вытекает из кинетики кристаллизации любых веществ.

Вязкотекучее состояние полимеров заключается в том, что они способны к течению, т. е. необратимому направленному перемещению центров тяжести молекул относительно друг друга (под влиянием приложенного извне усилия), сопровождающемуся развитием пластической деформации.

Если коротко, вязкотекучее состояние полимеров – это *необратимая деформация сдвига.* Данный показатель называют также «внутренним трением». Вязкость играет огромную роль в процессах получения, переработки и применения полимеров, поэтому изучению зависимости вязкости от химического строения полимера и от различных внешних факторов придается большое значение.

2.3. Основные понятия реологии

Течением любых веществ занимается наука реология (*греч. «рео»* – течь). В более широком понимании: *«реология – наука о законах деформации различных реальных материалов, в частности и таких, для которых процесс течения не является определяющим»* [1].

Все тела, в том числе жидкие, сопротивляются течению. Это связано с тем, что для перемещения молекул относительно друг друга необходимо преодолеть силы внутреннего трения, которые в полимерах обусловлены межмолекулярным взаимодействием и изменением конформаций макромолекул. Поэтому течение возможно только под действием внешних усилий (например, силы тяжести).

В этом плане основными задачами реологии являются установление взаимосвязи внешнего приложенного усилия (F) со скоростью развития деформации течения и выявление факторов и закономерностей, определяющих данную деформацию.

В реологии приложенное к жидкости усилие и скорость ее течения удобнее (универсально) выражать не в абсолютных величинах, а в относительных. К этим величинам относятся *напряжение сдвига (τ), скорость сдвига(γ̇).*

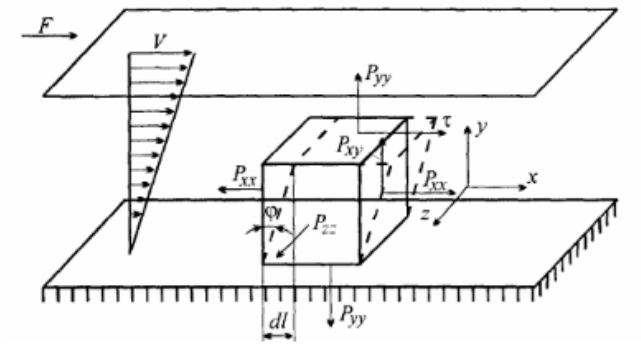


Рис. 12. Деформация элемента расплава полимера
под действием напряжения сдвига

Рассмотрим эти параметры на примере простого сдвига – вида деформирования, при котором объем деформируемого тела не изменяется [2]. Пусть расплав полимера находится между двумя параллельными плоскостями (рис. 12). Если к верхней плоскости приложить силу *F,* то она вместе с прилежащим к ней слоем полимера будет двигаться параллельно нижней плоскости с некоторой скоростью *V*. Скорость движения слоя полимера, непосредственно прилегающего к подвижной плоскости, считается равной скорости этой плоскости.

По мере удаления от движущейся плоскости вдоль оси *y* скорость слоев полимера *V* снижается. Возникает градиент скорости движения слоев *(dV/dy)* слои полимера движутся относительно друг друга – наблюдается сдвиговая деформация, или течение жидкости. *Скорость деформации сдвига* $\dot{\gamma}$ *при вязком течении равна* ***градиенту*** *линейной скорости, т. е. перепаду скорости при переходе от одного слоя к другому в направлении ее наиболее интенсивного изменения.* Численно она представляет собой скорость движения слоев жидкости, удаленных друг от друга на единичное расстояние:

$$\dot{\gamma} = dV/dy \qquad (6)$$

2.4. Деформационно-прочностные свойства полимеров

Под деформационно-прочностными свойствами материалов понимаются характеристики их поведения под действием различных внешних механических воздействий. Одной из основных реакций тела на внешнее или внутреннее механическое воздействие является его *деформация,* т. е. изменение геометрической формы и размеров тела. Простыми видами деформации являются *растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг, кручение*. Их сочетание создает сложные виды деформации.

Прочность – способность тел сопротивляться разрушению.

Разрушение – это нарушение целостности (сплошности) материала с образованием новой поверхности (разрыв, скол, макротрещина, пробой). При разрушении под действием механических нагрузок принято говорить о *механической прочности*. В зависимости от вида деформации различают прочность при разрыве, сжатии, изгибе, сдвиге и др.

Деформация полимеров. Суммарная деформация полимера (ε) может состоять из трех составляющих: упругой деформации ($\varepsilon_{упр}$), эластической деформации ($\varepsilon_{эл}$,) и деформации течения ($\varepsilon_{теч}$):

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр}+\varepsilon_{эл}+\varepsilon_{теч} \qquad (7)$$

Эти виды деформации обусловлены разными молекулярными механизмами, и поэтому закономерности, по которым они развиваются, отличаются.

Упругая деформация ($\varepsilon_{упр}$), обусловленная изменением межатомных и межмолекулярных расстояний и валентных углов, имеет энергетический характер и пропорциональна величине нагрузки. При снятии нагрузки межатомные и межмолекулярные расстояния восстанавливаются, а значит, *упругая деформация полностью обратима.*

Даже незначительные изменения межатомных и межмолекулярных расстояний требуют огромных затрат энергии, поэтому величина упругой деформация всегда невелика, даже при очень больших значениях нагрузки. В то же время скорость развития и обращения этого вида деформации, которая определяется частотой колебания молекул, весьма большая.

Эластическая деформация ($\varepsilon_{эл}$) обусловлена изменением конформаций макроцепей, их ориентацией вдоль направления деформации. Например, при растяжении цепи распрямляются. Эта деформация, обусловленная кинетической гибкостью цепей, носит кинетический характер.

Благодаря высокой гибкости и большой длине макромолекул эластическая деформация может достигать значительных величин. Деформированные цепи находятся в неравновесном конформационном положении и стремятся вернуться в термодинамически выгодное свернутое состояние. Это создает внутренние напряжения, которые после снятия внешней нагрузки возвращают деформированный образец к первоначальным размерам. В связи с этим *эластическая деформация полностью обратима.*

Для проявления эластической деформации необходимо преодоление энергетического барьера вращения молекулы вокруг σ-связи. В высокоэластическом или вязкотекучем состояниях, чтобы преодолеть этот барьер, достаточно тепловой энергии молекул. Развитие эластической деформации материала в стеклообразном состоянии стимулируется приложением некоторой определенной нагрузки на цепь. Чтобы изменить конформацию цепей, нужно время, определяемое продолжительностью релаксации макромолекул. Развитие и обращение эластической деформации требуют достаточно много времени.

Деформация течения ($\varepsilon_{теч}$) обусловлена перемещением макромолекул относительно друг друга и носит кинетический характер. Величина деформации течения прямо

пропорциональна величине прилагаемой нагрузки, а также времени ее действия и обратно пропорциональна энергии межмолекулярного взаимодействия. Течению противостоят силы межмолекулярного взаимодействия, поэтому такая деформация развивается во времени достаточно медленно. *Деформация течения является необратимой*.

Важнейшей деформационной характеристикой материала является зависимость величины деформации тела от приложенной нагрузки. Эту зависимость можно изобразить в деформационной кривой. Вид кривой в наибольшей степени зависит от физического состояния полимера. Типичные деформационные кривые полимеров при растяжении приведены на рис 13.

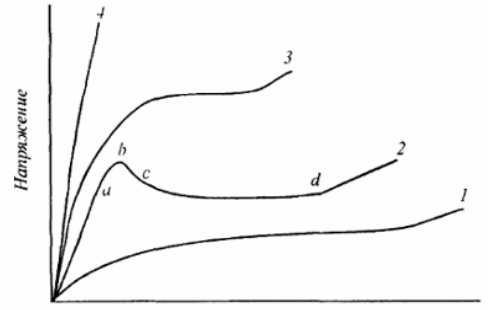


Рис. 13. Диаграмма напряжение – деформация для полимеров в различных физических состояниях:
1 - при $T > T_i$; 2, 3 - при $T_{хр} < T < T_c$; 4 - при $T < T_{хр}$.
2 - с образованием «шейки», 3 - без образования «шейки»

В высокоэластическом состоянии (при $T > T_c$) полимеры развивают высокие деформации при сравнительно небольших нагрузках (рис. 13.1, кривая *1)*. После снятия нагрузки образец в значительной степени восстанавливает первоначальные размеры. Высокая обратимая деформация, развивающаяся при небольших нагрузках, называется *высокоэластической деформацией.*

Преобладающую часть полной деформации полимера в высокоэластическом состоянии составляет эластическая

деформация, значительно меньшую часть – деформация течения и очень небольшую часть – упругая деформация. Чем больше время деформирования, тем значительнее доля деформации течения в общей деформации.

Из-за наличия составляющей течения полного обращения деформации образца после снятия нагрузки не происходит, остается некоторая величина деформации, называемая *остаточной деформацией* ($\varepsilon_{ост}$). Величина остаточной деформации имеет большое практическое значение для резин, работающих в режиме растяжение – сжатие или в качестве уплотняющих прокладок и во многих других случаях.

При понижении температуры и переходе аморфного полимера в стеклообразное состояние характер деформации существенно меняется (рис. 13, кривые *2* и *3)*. В температурном интервале выше $T_{хр}$ и ниже T_c на деформационной кривой растяжения можно выделить три явно различающихся участка: *O – a, c – d, d – e.*

При небольших нагрузках имеет место только малая деформация (участок *0 – a)*. Эта деформация в основном состоит из упругой составляющей, но по мере приближения к точке *a* в ней все большую часть составляет эластическая деформация. В начале участка *0 – a* зависимость σ от *e* носит характер, близкий к линейному, и формально подчиняется закону Гука:

$$\sigma = E\varepsilon \qquad (8)$$

Коэффициент пропорциональности *E* называется модулем упругости. *Модуль упругости характеризует способность материала сопротивляться деформированию* и является важнейшей характеристикой полимера при использовании его в качестве конструкционного материала. Значения модулей упругости при различных видах деформации существенно отличаются. Модуль упругости обычно определяют как $E = d\sigma/d\varepsilon$ при очень малых (3–10 %) величинах деформации, когда доля эластической деформации очень мала. Такой модуль упругости получил название *начальный модуль упругости,* или *модуль Юнга.*

Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, величина $E=d\sigma/d\varepsilon$, обусловленная высокоэластической и упругой деформацией, называется *модулем высокоэластичности* ($E_{вэ}$).

При достижении определенной достаточно большой нагрузки, соответствующей точке *a* на кривой 2 (рис. 13), характер деформации резко меняется. Здесь начинает развиваться *вынужденно-эластическая деформация.* Однако, как и высокоэластическая, данная деформация по своей природе является эластической деформацией. Дело в том, что из-за пониженной гибкости цепей в стеклообразном состоянии для изменения их конформаций необходимы более высокие нагрузки.

Характерной особенностью вынужденно-эластической деформации является то, что большая ее часть развивается почти при постоянной величине нагрузки (участок *c – d).* Удельное значение нагрузки, при которой начинает развиваться вынужденно-эластическая деформация (точка *c*), называется *пределом вынужденной эластичности,* или *пределом текучести* (σ_m). Предел текучести определяет максимальную нагрузку, при которой могут эксплуатироваться изделия из полимеров в стеклообразном состоянии.

Вынужденно-эластическая деформация может развиваться с образованием «шейки» и без нее. В первом варианте на образце появляется участок со значительно уменьшенным поперечным сечением (так называемая «шейка»). Момент образования «шейки» на деформационной кривой отражается скачком нагрузки *a – b – c.* По мере развития деформации нерастянутые участки образца переходят в «шейку». Концу перехода образца в «шейку» соответствует точка *d* на деформационной кривой.

В случае, когда «шейка» не образуется, наблюдается постепенное уменьшение поперечного сечения образца по всей длине, и скачка нагрузки в момент начала развития вынужденно-эластической деформации, как правило, не наблюдается (рис. 13, кривая 3).

Снятие нагрузки с образца, претерпевшего вынужденно-эластическую деформацию, не приводит к восстановлению его первоначальных размеров. Дело в том, что усилия, возникшего из-за стремления макромолекул вернуться в равновесное состояние, недостаточно для возвращения застеклованного полимера в исходное состояние. Однако при нагревании выше T_c деформированный образец аморфного полимера приобретает форму и размеры, близкие к исходным. Это свидетельствует о едином эластическом механизме высокоэластической и вынужденно-эластической деформаций.

Деформация на третьем участке (*d – e)* обусловлена развитием не только вынужденно-эластической и упругой деформаций, но и деформации течения. В точке *e* происходит разрушение образца. Удельная нагрузка, при которой происходит разрушение образца, называется *разрушающим напряжением* (σ_p). Различают разрушающее напряжение при растяжении, изгибе, сжатии, сдвиге.

С понижение температуры кинетическая гибкость цепей уменьшается, что вызывает рост предела текучести. Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что предел текучести становится равным разрушающему напряжению.

При температуре, когда $\sigma_m \geq \sigma_{pi}$, в полимере не успевает развиться вынужденно-эластическая деформация, и образец разрушается *хрупко*. Температура, при которой полимер начинает разрушаться хрупко, называется *температурой хрупкости (T_{xp})*. Ей соответствует равенство $\sigma_m = \sigma_p$. При температуре ниже температуры хрупкости полимер способен развивать в основном упругую деформацию (рис. 13, кривая 4*)*. При этом полимер утрачивает свою уникальную способность к эластической деформации и ведет себя как твердое низкомолекулярное тело.

Если разрушению тела предшествует только упругая деформация, такое разрушение называют *хрупким разрушением.* Если разрушению предшествует не только упругая, но и эластическая деформация, такое разрушение называют *пластическим разрушением* По аналогичным зависимостям деформируются и кристаллические полимеры (рис. 13). Ниже

температуры хрупкости кристаллические полимеры способны только к упругой деформации. В температурном интервале $T_{хр} < T < T_{пл}$ деформационная кривая кристаллического полимера с достаточно большой степенью кристалличности (более 30 %) аналогична таковой для аморфного полимера при температурах $T_{хр} < T < T^{c}$, независимо от того, находится аморфная фаза в стеклообразном или высокоэластическом состояниях.

При большой доле аморфной фазы (свыше 80 %) деформационная кривая кристаллического полимера сильно зависит от физического состояния аморфной фазы. Если аморфная фаза такого полимера находится в стеклообразном состоянии, то его деформационная кривая близка к деформационной кривой стеклообразного аморфного полимера. Если аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии, то деформационная кривая кристаллического полимера близка к деформационной кривой аморфного полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии.

Развитие вынужденно-эластической деформации кристаллических полимеров сопровождается деформацией и ориентацией кристаллитов *(см. ориентированное состояние полимеров)*. О деформации и ориентации кристаллитов свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. В ориентированном состоянии ламели ориентированы поперек направления деформирования. Повторное деформирование образца в направлении перпендикулярном первоначальному деформированию переориентирует ламели на 90°.

Контрольные вопросы:

1. Агрегатные, фазовые и физические состояния высокомолекулярных соединений.
2. Фазовые переходы I и II рода. Изменение свободной энергии Гиббса при фазовых переходах.
3. Изменения *энтропии* и *энтальпии* при плавлении полимера.
4. Основные кинетические закономерности кристаллизации полимеров.
5. Основные понятия реологии.
6. Деформационно-прочностные свойства полимеров.

Глава 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Линейные и разветвленные полимеры способны растворяться в низкомолекулярных жидкостях с образованием термодинамически равновесных систем с молекулярной дисперсностью компонентов. Такие системы характеризуются отсутствием дальних корреляций в пространственном расположении макромолекул и их фрагментов. Под действием малых механических напряжений в них могут происходить конечные необратимые во времени деформации.

Растворение полимера – небыстрый процесс, который происходит в две стадии. Сначала молекулы растворяются, медленно диффундируют в полимер, образуя набухающий гель. Это обусловлено тем, что силы межмолекулярного взаимодействия достаточно велики. Но, если эти силы преодолеваются более сильным взаимодействием с растворителем, наступает вторая стадия – растворение, и гель постепенно переходит в состояние истинного раствора. В обычных условиях, при комнатной температуре этот процесс может занимать дни и даже недели.

В общем случае образование истинных растворов полимеров, представляющих собой молекулярно-дисперсные системы и характеризующихся сродством между компонентами, самопроизвольностью образования, постоянством концентрации во времени, однофазностью и равновесностью (термодинамическая устойчивость), определяется молекулярным, надмолекулярным и топологическим уровнями организации полимеров.

На способность полимеров образовывать гомогенные, термодинамически устойчивые системы влияют следующие факторы:

- природа полимера и растворителя – (не) полярные полимеры растворяются в (не) полярных растворителях;
- гибкость цепи полимера – гибкая цепь легче отделяется от соседней цепи под воздействием теплового движения звеньев и диффундирует в растворитель последовательным перемещением звеньев;

- молекулярная масса полимера – чем больше молекулярная масса полимера, тем больше энергия взаимодействия между цепями;
- химический состав полимеров (композиционная неоднородность по составу) – такие полимеры обладают различной растворимостью, так как их цепи содержат разные количества функциональных групп;
- фазовая структура полимера – наличие кристаллической формы обусловливает больший уровень межмолекулярного взаимодействия, и поэтому при комнатных температурах такие полимеры, как правило, не растворяются даже в жидкостях, близких им по полярности;
- температура – для большинства полимеров растворимость с повышением температуры увеличивается; однако известны и системы с нижней критической температурой смешения;
- мостичные химические связи – наличие даже небольшого количества мостичных (поперечные) химических связей между цепями препятствует отделению цепей друг от друга и переходу их в раствор.

В прикладном смысле знание закономерностей растворимости полимеров и их взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями имеет большое значение в технологии формирования волокон и пленочных материалов, производстве и применении лаков, эмалей и покрытий на их основе; в производстве клеев и различного рода пластифицированных полимерных материалов, включая пластикаты, пластизоли, органозоли, пластигели и др.

Немаловажным является и тот факт, что растворение полимеров является единственным способом разделения их до молекулярного уровня. Это открывает возможности определения и изучения многих молекулярных параметров полимеров средних молекулярных масс – $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_v$, молекулярно-массового распределения (ММР), среднеквадратичного расстояния между концами цепи, неоднородности по составу и т. п.

3.1. Термодинамические критерии растворимости полимеров

Свойства растворов полимеров в первую очередь зависят от молекулярной массы и геометрических характеристик макромолекул. В разбавленных растворах макромолекулы принимают форму статистического клубка и занимают неперекрывающиеся элементы объема – координационные сферы. С увеличением концентрации раствора координационные сферы соседних макромолекул начинают перекрываться. При этом в разбавленных растворах концентрация полимера внутри координационной сферы выше средней концентрации раствора, тогда как в концентрированных растворах они примерно равны.

На этом основан так называемый *структурный критерий* разделения растворов полимеров на *разбавленные* и *концентрированные*. Согласно П. Дебаю, критерием такого разделения может служить величина $1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, соответствующая концентрации раствора, при которой происходит перекрывание координационных сфер. Поскольку $[\eta]$ монотонно увеличивается с ростом молекулярной массы, то чем она больше, тем при меньшей концентрации раствор можно считать концентрированным.

Так как переход от разбавленных растворов к концентрированным связан с «обезличиванием» отдельных макромолекул, изучение концентрированных растворов позволяет описать структуру, термодинамические, механические и реологические свойства системы в целом. Изучение разбавленных растворов дает сведения о свойствах индивидуальных макромолекул (размер, форма, жесткость).

Истинность растворов полимеров характеризуется их подчинением законам термодинамики, что позволяет оценить сродство полимера и растворителя, а также термодинамическую устойчивость системы «полимер – низкомолекулярные жидкости». В общем случае равновесное состояние системы обычно описывают с помощью термодинамических функций

состояния, характеризующих общие соотношения между физико-химическими величинами. Для описания поведения растворов при постоянных давлении (*P)* и температуре (*T)* используют изобарно-изотермический потенциал *G* – иногда его называют свободной энергией (*F),* который связан с энтальпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS = U + PV - TS, \qquad (9)$$

где U – внутренняя энергия;

V – объем тела.

При растворении происходит изменение *G:*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad (10)$$

где ΔG, ΔH, ΔS – разности соответствующих величин в растворе и в исходном состоянии.

Уменьшение свободной энергии при растворении $\Delta G < 0$ свидетельствует о самопроизвольном растворении и переходе системы в более термодинамически выгодное состояние. В состоянии равновесия ΔG минимально. Величина ΔH характеризует как изменение внутренней энергии ΔU, так и изменение объема ΔV системы при растворении.

Если взаимодействие между разнородными мономерами больше, чем между однородными, происходит уменьшение энтальпии – внутреннего теплосодержания и выделение тепла при растворении (экзотермическое растворение, $\Delta H < 0$). Если энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше, то происходит поглощение тепла (эндотермическое растворение, $\Delta H > 0$). В случае нулевого теплового эффекта – атермическое растворение.

Величина S характеризует расположение элементов в системе. При уменьшении упорядоченности расположения элементов в системе *S* растет ($\Delta S > 0$). Добавление растворителя в раствор полимеров приводит к тому, что при относительно малом изменении энтальпии смешения ΔH_C относительная свобода изменения конформаций макромолекул, т. е. энтропия

системы, также увеличивается. При этом общее изменение энтропии смешения ΔS_C значительно выше, чем в низкомолекулярных системах, что определяет неидеальность растворов полимеров и ярче всего проявляется в отклонениях от законов Рауля и Вант-Гоффа.

При изучении и оценке термодинамических функций состояния чаще всего рассматривают *химические потенциалы* (μ) – парциальные мольные термодинамические величины, которые характеризуют изменение термодинамических функций при добавлении бесконечно малого количества молей (∂n_i) компонента *i* и молей других компонентов к раствору при постоянных *P, T*:

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}; \quad \overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}; \quad \overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

$$\mu_i = \overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$$

При самопроизвольном растворении должно происходить уменьшение μ_i, т. е.:

$$\Delta\mu_i = \mu_i^p < 0, \tag{11}$$

где μ_i^p – химический потенциал компонента i до растворения.

Растворение происходит самопроизвольно, если имеется сродство между исходными компонентами, а $\Delta G_C < 0$, как и $\Delta\mu_i < 0$. Чем больше абсолютные значения этих разностей, тем больше термодинамическое сродство между компонентами и тем сильнее их взаимодействие. По величине термодинамического сродства полимеров и растворителей последние делят на «хорошие» и «плохие». Следовательно, для оценки качества растворителя нужно знать ΔG_C и $\Delta\mu_i$, которые определяют измерением относительного давления пара растворителя над раствором.

3.2. Студни и гели полимеров

Студни представляют собой системы «полимер – растворитель», образующиеся при молекулярном диспергировании и характеризующиеся большими обратимыми деформациями при практически полном отсутствии течения.

В зависимости от способа образования различают два типа студней, отличающихся друга от друга по структуре и некоторым свойствам: с*тудни, образующиеся при набухании сшитых полимеров; студни, образуемые растворами полимеров при изменении температуры и состава.*

В студнях первого типа при набухании устанавливается определенное равновесное количественное соотношение между компонентами. Оно зависит от интенсивности взаимодействия компонентов, гибкости макромолекул и средней длины участков цепи между узлами сшивки.

При очень большой частоте сшивок полимер набухает незначительно и в набухшем состоянии мало отличается по физическим свойствам от исходного полимера. При малой частоте сшивок степень набухания оказывается очень высокой – в равновесном состоянии концентрация полимера в системе может составлять лишь несколько десятых долей процента.

Примером таких систем могут служить набухшие в углеводородах вулканизированные каучуки, пространственно сшитые полимеры (карбамидные, фенолформальдегидные, эпоксидные и др.), набухшие в соответствующих растворителях, а также некоторые виды синтетических ионообменных смол.

Второй тип студней, образуемых растворами полимеров при изменении температуры и состава, характеризуется тем, что в процессе охлаждения таких растворов их вязкость обычно возрастает монотонно. Однако в некоторых случаях при достижении определенной температуры происходит скачкообразное повышение вязкости, а система теряет текучесть, приобретая способность к необратимым деформациям. Такой же процесс, но не при охлаждении, а при нагревании растворов наблюдается для некоторых полимеров, образующих водородные связи с растворителем (например, водные растворы метил- и оксиэтилцеллюлозы).

К этому же типу студней можно отнести студни, образованные добавлением к раствору полимера осадителя, а также студни, образующиеся из растворов полимеров с нарушенной стереорегулярностью при кристаллизации. В последнем случае в студне возникает пространственная сетка, «узлами» которой служат закристаллизованные участки.

Первый тип студней, образованных в результате набухания сшитых полимеров, с точки зрения интерпретации структуры представляет собой наиболее простой случай. По мере набухания таких полимеров участки цепей между узлами сетки распрямляются до достижения предела совместимости, величина которого определяется соотношением между изменением свободной энергии смешения и свободной энергии высокоэластической деформации.

Структура студней второго типа более сложна, чем и объясняется большее число гипотез относительно их строения. Согласно одной из них, различие между студнями этого типа и студнями из сшитых полимеров заключается в характере связей, образующих узлы решетки: химических – для сшитых полимеров и межмолекулярных (обусловленных дисперсионным и дипольным взаимодействием) – для студней второго типа.

Предполагается, что добавление нерастворителя или снижение температуры приводят к возрастанию энергии взаимодействия между макромолекулами и, соответственно, к образованию непрерывной сетки с потерей системой текучести. Согласно другой гипотезе, переход раствора полимера в студнеобразное состояние при изменении температуры или состава связан с фазовым превращением – распадом на две фазы при достижении предела термодинамической совместимости полимера с растворителем.

В момент такого распада в растворе возникают две фазы – разбавленная и концентрированная. Вследствие малой гидростатической подвижности микроучастков концентрированной фазы распределенные в них мельчайшие частицы разбавленной фазы оказываются иммобилизованными. В результате происходит застудневание, причем матрицей системы является концентрированная фаза.

Природа обратимой деформации студней первого и второго типов существенно различается. Студни первого типа обладают обратимой деформацией энтропийного характера. В этом случае зависимость между напряжением и деформацией при растяжении или сжатии выражается следующим образом:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c}(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}), \qquad (12)$$

где p – плотность;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

Mc – средняя «молекулярная» масса отрезка цепи между узлами сетки;

X – деформация.

При малых степенях набухания наблюдается отклонение от этой зависимости. По мере увеличения степени сшивания (уменьшение Мс) снижается предельная степень растяжения, происходит резкое возрастание напряжения с последующим разрушением студня.

Деформация студней второго типа носит преимущественно энергетический характер. Максимальное удлинение для этих студней не превышает 50–100 % (тогда как для студней первого типа эта величина может достигать нескольких сотен %), а напряжение непрерывно уменьшается с повышением температуры, становясь равным нулю в точке плавления студня.

Текучесть. Если приложенная к студню нагрузка достаточно велика и ее действие продолжительно, то наблюдается необратимая (остаточная) деформация. В случае студней из сшитых полимеров возможно *химическое течение* с разрывом и рекомбинацией химических связей.

Прочность. Приближенно прочность студней первого типа можно оценить по прочности исходного полимера с учетом степени разбавления последнего растворителем. Прочность студней второго типа оценить сложнее, поскольку каркас в них представляет собой своеобразный пластифицированный

полимер, прочность которого значительно ниже прочности чистого полимера.

Термическая обратимость при плавлении. Студни первого типа, образующиеся при набухании нерастворенных сшитых полимеров, термически необратимы. Студни второго типа, образовавшиеся при охлаждении раствора полимера, обратимы. Студни этого же типа, но возникшие при добавлении к раствору нерастворителя, могут и не претерпевать обратного перехода при изменении температуры, если критическая температура совместимости полимера с системой «растворитель – осадитель» лежит выше температуры кипения низкомолекулярных компонентов.

Гистерезис при застудневании и плавлении. Температуры «плавления» (т. е. перехода в гомогенную систему) и застудневания у студней второго типа должны совпадать. Однако в некоторых случаях наблюдается расхождение этих температур, что объясняется различием в кинетике двух этих процессов.

Оптические свойства. Светорассеяние студней первого типа мало отличается от светорассеяния растворами несшитых полимеров такой же концентрации. Студни второго типа гетерогенны и поэтому обладают таким же высоким светорассеянием, как и коллоидные системы. В зависимости от условий образования студня (концентрация полимера и др.) число и размер частиц дисперсной фазы меняются, соответственно, изменяется и интенсивность светорассеяния.

Диффузионные процессы. Диффузия в студнях протекает медленнее, чем в растворах. Однако для низкоконцентрированных студней можно практически игнорировать понижение скорости диффузии. Для красителей скорость диффузии в студнях уменьшается пропорционально кубическому корню из концентрации полимера. В отличие от чистых жидкостей или текучих растворов, где массоперенос осуществляется не только путем диффузии, но и благодаря наличию конвекционных потоков, в студнях протекают только диффузионные процессы.

Синерезис и отделение жидкости от студня являются следствием окончательного распада полимерной системы на

фазы. Поэтому для студней первого типа он наблюдается только в тех случаях, когда в результате изменения параметров состояния системы (например, температуры) или дополнительного сшивания снижается равновесная степень набухания. В студнях этого типа синерезис обратим при восстановлении начальных параметров состояния системы.

Студни второго типа, полученные из растворов несшитых полимеров в результате изменения температуры или добавления нерастворителя, являются двухфазными системами с незавершенным расслоением, и поэтому синерезис в них представляет собой самопроизвольный процесс отделения разбавленной фазы от концентрированной. Синерезис в студнях этого типа необратим.

Изучение процессов студнеобразования и свойств студней представляет большой практический и теоретический интерес, поскольку студнеобразование в различных вариантах обеспечивает жизнедеятельность живых организмов путем регулирования обмена веществ, а также играет основную роль в ряде технологических процессов переработки полимеров в изделия – формование волокон и пленок из растворов полимеров, при получении различных ионитовых и разделительных мембран и т. д.

3.3. Жидкокристаллическое состояние полимеров

Жидкокристаллическое состояние было обнаружено в 1888 г. Рейнитцером, который, изучая эфиры холестерина, неожиданно обнаружил появление некой промежуточной фазы выше температуры плавления холестерилбензоата. При плавлении кристаллов этого соединения (при 149° С) наблюдалось образование мутной жидкости, которая превращалась в истинный изотропный расплав только при 179° С. При охлаждении расплав вновь начинал опалесцировать (при 179° С), затем переходил в мутную жидкость, которая кристаллизовалась при 149° С. Почти одновременно Гаттерман и Ритшке наблюдали подобное явление для n-азоксианизола [2]. Леманн установил, что мутный подвижный расплав холестерилбензоата обладает оптической анизотропией,

свойственной кристаллическим телам, и назвал это состояние вещества *жидкокристаллическим* [3]. Позже его стали называть мезофазным *(греч. «μεσο»* – промежуточный*)*,

Это состояние, характерное для тысяч веществ, является термодинамически устойчивым и имеет четко выраженный температурный интервал существования, ограниченный фазовыми переходами I рода: кристалл – жидкий кристалл и жидкий кристалл – изотропная жидкость. Жидкие кристаллы обладают многими свойствами, характерными для изотропных жидкостей, а именно: неспособность сохранять форму, текучесть, каплеобразование, поверхностное натяжение. При этом молекулы или их агрегаты могут перемещаться и менять своих соседей, т. е. формировать координационный порядок. С другой стороны, для них характерно наличие оптической анизотропии, присущей твердым телам, что свидетельствует о существовании в жидких кристаллах ориентационного порядка.

Наиболее общепринятым для жидких кристаллов является определение Грея: «*Жидкие кристаллы – это вещества (системы), обладающие в любой точке термодинамически равновесной анизотропией физических свойств и имеющие одномерный или двухмерный порядок»* [4–6]. *Жидкие кристаллы* принято классифицировать по способу перевода на:

- *термотропные,* получающиеся при нагревании мезогенных веществ выше температуры их плавления;
- *лиотропные,* реализующиеся при их растворении. Растворитель ослабляет силы сцепления между молекулами в исходной кристаллической решетке. Степень разбавления определяет число ослабленных связей решетки и тем самым форму существования жидкого кристалла:
- *с наличием и определенным характером ориентационного порядка* [7]:
- *смектические;*
- *нематические;*
- *холестерические.*

Впервые *смектическая (греч.* «*σμεγμα»* – смегма, мыло) форма жидких кристаллов (они имеют слоистую структуру) была обнаружена при исследовании мыл. Двумерная упорядоченность молекул в смектических жидких кристаллах

состоит в их параллелизации в слоях и в расположении центров тяжести в одной плоскости. Толщина смектического слоя определяется длиной составляющих ее молекул. В то же время каждый слой является жидким, или лабильным, так как расстояния между параллельно расположенными молекулами изменяются во времени.

Различают две основные разновидности смектических жидких кристаллов: *А* и С. Для кристаллов типа *А* характерна ортогональность направлений больших осей молекул и плоскости слоя, тогда как в кристаллах типа С молекулярные оси наклонены к поверхности слоя под углом, отличным от 90°. Первые – оптически одноосны, вторые – двуосны. Кроме того, в зависимости от регулярности укладки молекул в слое смектических жидких кристаллов *(В, Н* и др.) можно выделить, по крайней мере, восемь их типов.

Смектические жидкие кристаллы обладают относительно высокой вязкостью. Молекулы могут вращаться вокруг длинных осей и менять свое окружение только в пределах слоя. «Перескок» молекул из слоя в слой практически исключается.

Нематические (греч. «*νευα*» – нить) жидкие кристаллы не имеют слоистой структуры. Их молекулы непрерывно скользят в направлении своих длинных осей (вращаясь вокруг них), но сохраняют ориентационный порядок: длинные оси молекул направлены вдоль одного преимущественного направления. При наблюдении текстуры нематического жидкого кристалла в поляризационном микроскопе на фоне яркоокрашенных участков видны темные нити, являющиеся границами резкого изменения ориентации молекул. Эти нарушения ориентации носят название *дисинклинаций.*

Холестерические жидкие кристаллы образуются, в основном, соединениями холестерина, других стероидов и в некоторых случаях соединениями, имеющими асимметрические центры в молекулах нематогенных веществ.

В отдельных слоях холестерических жидких кристаллов молекулы ориентированы так же, как в нематических слоях. Но, благодаря наличию центров асимметрии в молекулах,

слои закручены относительно друг друга и образуют спирали (рис. 14).

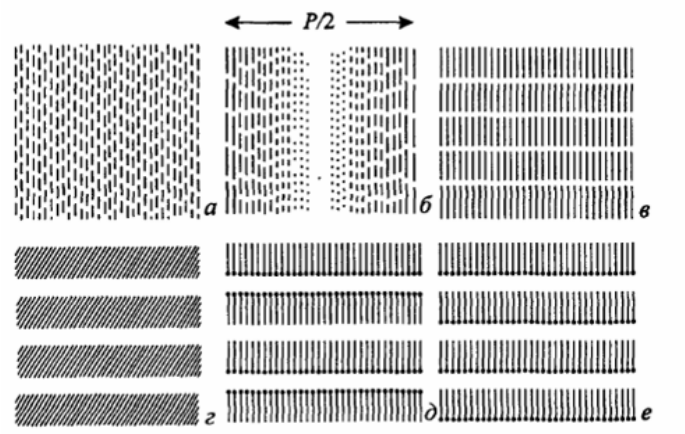


Рис. 14. Структура различных форм жидких кристаллов:
а - нематическая, б - холестерическая; в - смектическая, г - смешанная смектическая; д - смектическая с двойными слоями, е - смектическая с полярным порядком

В левой части рис. 14 *б* длинные оси молекул лежат в его плоскости; с продвижением вправо они разворачиваются (в центре рис. – перпендикулярно плоскости), затем проекция длинных осей молнкул снова увеличивается, достигая максимального значения при *P/2,* где *P* – шаг винтовой структуры.

3.4. Методы определения молекулярной массы полимеров

Исследование растворов полимеров имеет исключительно важное значение с точки зрения получения информации о свойствах и характеристиках индивидуальных макромолекул, что, в общем случае, определяет весь комплекс свойств полимеров и композиций на их основе.

Методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений могут быть разделены на четыре группы [1, 2].

1. Метод на основе определения аномальных концевых групп. Многие полимеры вследствие особенностей механизма их образования содержат на концах макромолекул атомные группировки или отдельные атомы, количественное определение которых современными химическими и физическими методами позволяет оценить значение молекулярных масс этих полимеров.

2. Термодинамический метод, основанный на термодинамических закономерностях, характерных для разбавленных растворов, сводится к определению мольной доли вещества в растворе известной концентрации. Молекулярную массу в этом случае определяют либо по осмотическому давлению, либо по понижению температуры замерзания раствора (криоскопия), либо по повышению температуры кипения растворов полимеров (эбулиоскопия).

3. Молекулярно-кинетических метод. Речь о перемещении макромолекул относительно растворителя, что сводится, в конечном счете, к определению соответствующей силы трения. К этой методической группе относится определение молекулярной массы по скорости диффузии, ультрацентрифугирования и по вязкости растворов.

4. Оптический метод, получивший в последнее время широкое распространение, основан на измерении интенсивности рассеянного света растворами высокомолекулярных соединений.

3.4.1. Осмометрия

Одним из самых распространенных способов определения молекулярной массы в широком диапазоне (10^4–10^6) является осмометрический [2].

Согласно закону Вант-Гоффа, осмометрическое давление (π) не зависит от строения молекул растворенного вещества и растворителя и пропорционально числу растворенных молекул:

$$\pi = \frac{nRT}{V} \qquad (13)$$

где n – число молей растворенного вещества с молекулярной массой М, причем $n = cV/M$, где с – весовая концентрация раствора; R – газовая постоянная; T – температура (К); V – объем раствора.

Осмотическое давление (π) раствора, хотя и имеет размерность давления, по своей природе существенно отличается от газового давления: оно не является результатом ударов молекул о стенки сосуда или полупроницаемую мембрану. Осмотическое давление характеризует стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор через полупроницаемую перегородку, которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, в частности, для больших молекул полимера.

Движущей силой такого перехода молекул растворителя является неравенство химических потенциалов чистого растворителя и растворителя в растворе ($\mu_1 < \mu_1^0$). При выравнивании химических потенциалов растворителя по обе стороны от мембраны наступает мембранное равновесие, и процесс осмоса прекращается.

Закон Вант-Гоффа справедлив для идеальных растворов. Для растворов полимеров зависимость приведенного осмотического давления π/c от концентрации выражается в вириальной форме:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \ldots\right), \qquad (14)$$

где A_2 и A_3 – второй и третий вириальные коэффициенты, причем значения A_2 зависят от многих факторов: величины молекулярной массы и строения макромолекул; качества растворителя, температуры и т. п. Для растворов низких

концентраций (с > 2 г/100 *см*^{3}) третьим членом уравнения можно пренебречь, тогда оно принимает простой вид:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c\right) \qquad (15)$$

и представляет собой (рис. 15) уравнение прямой в координатах $\pi / c = f(c)$:

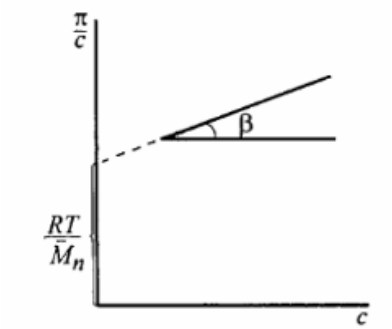


Рис. 15. Зависимость приведенного осмотического давления от концентрации раствора

3.4.2. Светорассеяние

Метод светорассеяния, развитый Дебаем применительно к растворам высокомолекулярных соединений (1944–1947 гг.), в настоящее время стал одним из самых *широко распространенных физических методов исследования полимеров не только в растворе, но и в твердом состоянии.*

В первом случае получают информацию о структуре и свойствах индивидуальных макромолекул, включая абсолютные значения молекулярных масс в широком интервале (10^4–10^7), о размерах макромолекул и ряде термодинамических параметров, характеризующих взаимодействие полимера с растворителем.

Во втором случае получают данные о надмолекулярной структуре полимеров, в частности, информацию о кинетике и температурной зависимости образования сферолитов, а также об изменениях их формы и размера при термообработке и разных видах деформации.

В растворах полимеров светорассеяние – частный случай молекулярного рассеяния света. Это наблюдается в оптически чистых средах и происходит вследствие оптической неоднородности в элементарных объемах, линейные размеры которых малы по сравнению с длиной световой волны. При этом происходит преобразование распространяющегося в полимерной среде светового потока определенного направления в потоки всевозможных направлений.

Светорассеяние обусловлено тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает в облучаемом веществе вынужденные колебания электрических зарядов атомов и молекул, которые становятся источниками собственного излучения.

Количественной характеристикой светорассеяния в растворах полимеров, определяющей способность макромолекул рассеивать свет, служит так называемое *избыточное рассеяние* – разность интенсивностей рассеяния раствора и чистого растворителя, обусловленная рассеянием на флуктуациях концентрации [4].

Поскольку флуктуация плотности, или концентрации разбавленного раствора сопровождается изменением свободной энергии, что может быть рассмотрено как работа осмотического давления, необходимая для изменения концентрации в данном небольшом объеме, избыточная интенсивность рассеянного света может быть определена из уравнения:

$$I_\theta = I_\theta^{'} - I_\theta^0 = \frac{4\pi^2 I^0}{\tau^2 \lambda_0^4} \cdot \frac{kT}{\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)} c n_0^2 \nu^2 \left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right), \qquad (16)$$

где π – осмотическое давление;

c – концентрация раствора;

v – инкремент показателя преломления раствора, т. е. разность показателей преломления раствора (n_0) и растворителя (n_0), отнесенная к концентрации раствора *($\Delta n/c$);*

k – постоянная Больцмана;

τ – расстояние от точки рассеяния;

λ_o – длина волны света в вакууме.

Основываясь на теории флуктуационного рассеяния света Эйнштейна и пользуясь соотношением Вант-Гоффа, описывающим зависимость осмотического давления от концентрации c и молекулярной массы M, уравнение (14), как это было доказано Дебаем, можно записать в виде [2]:

$$\frac{K_c}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c \qquad (17)$$

где K_C – константа для каждой системы «полимер – растворитель»; A_2 – мера взаимодействия полимера и растворителя, аналогично осмотическому второму вириальному коэффициенту; R_0 – приведенная интенсивность (число Релея), равная $I_\theta \tau^2 / I_0$. При этом для естественного (неполяризованного) света:

$$K = \frac{2\pi^2 \eta_0^2}{N_A \lambda_0^4}, \qquad (18)$$

где N_A – число Авогадро.

Экстраполируя величины Hc/τ или Kc/R_θ (при разных c) к бесконечному разбавлению, определяют по отрезку, отсекаемому на оси ординат, $1/\overline{M}_w$. зависимость Hc/η от концентрации раствора (рис. 16).

Угловой коэффициент этих зависимостей дает величину $2A_2$, из которой можно определить:

$$A_2 \grave{e} \varsigma\,(tg\beta = 2A_2)\,.$$

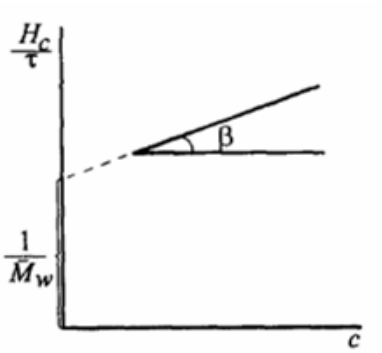


Рис. 16. Зависимость *Hc/η* от концентрации раствора

3.4.3. Вискозиметрия

Вискозиметрия полимеров – совокупность методов измерений вязкостных свойств полимерных систем. В общем случае эти свойства характеризуются зависимостью напряжения сдвига (σ) от скорости сдвига (*y)*. Коэффициент пропорциональности (*г*), связывающий данные величины в уравнении Ньютона *(m = rjy),* называется *вязкостью.*

Если зависимость σ от *y* нелинейная (неньютоновские системы), то задачей вискозиметрии является определение функции течения σ = *г·y*. В этом случае величина *г·y* называется *эффективной вязкостью,* она зависит от значений *x* или *y.*

Основными условиями измерения вязкости жидкостей или пластичных тел являются: 1) ламинарность потока; 2) прилипание жидкости к поверхности твердого тела; 3) пренебрежимо малое влияние инерционного фактора или возможность исключения его при обработке экспериментальных данных [7]. Вязкость в основном определяют следующими

методами: а) падающего шарика, б) сдвига параллельных плоскостей, в) капилляров.

Измерение вязкости разбавленных растворов методом капиллярной вискозиметрии наиболее часто употребляется для определения молекулярной массы и размеров линейных макромолекул.

Популярность этого метода объясняется легкостью и точностью получения экспериментальных данных. Разработанные в настоящее время теоретические предпосылки позволяют, используя вискозиметрию как инструментальный метод конформационного анализа, получать набор параметров, характеризующих конформационную гибкость (жесткость) макромолекул в растворе [8].

Вязкость растворов полимеров определяют в капиллярных вискозиметрах (рис. 17), сконструированных таким образом, чтобы течение жидкости через капилляр происходило в ламинарном режиме.

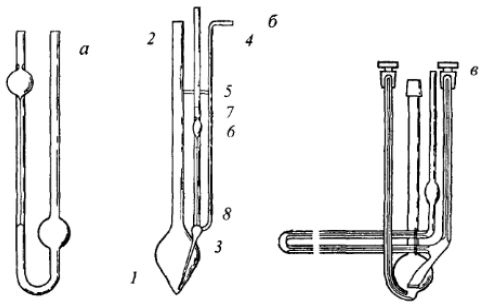


Рис. 17. Капиллярные вискозиметры:
а - вискозиметр Оствальда; б - вискозиметр Убеллоде с висячим уровнем: 1 - коническая колбочка, 2–4 - трубки, 5,6 -метки, 7,8 - шарики; в - вискозиметр Менчика для высоких температур

К ламинарному потоку применим закон Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi g H d r^4}{8LV} t,$$

где η – вязкость;

g – ускорение силы тяжести;

H – разность уровней в коленах прибора;

d – плотность жидкости;

r – радиус капилляра;

V – объем шарика;

t – время истечения.

Если измерения проводятся в одном и том же вискозиметре, величины V, L, r остаются постоянными, при этом высота также должна быть постоянной. Тогда:

$$\eta = Kdt, \tag{19}$$

где K – постоянная вискозиметра; рассчитывается по времени истечения через данный вискозиметр жидкости с известной вязкостью:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 t_0}, \tag{20}$$

где η_0, d_o и t_o, соответственно, коэффициент вязкости, плотность и время истечения раствора.

При исследовании разбавленных растворов полимеров пользуются не абсолютным значением коэффициента вязкости, а *относительной* вязкостью раствора $\eta_{отн}$, которая представляет собой отношение вязкости раствора (η) к вязкости чистого растворителя. Для определения $\eta_{отн}$ измеряют время истечения раствора (t) и растворителя (t_o) в одном и том же вискозиметре, считая, что плотности разбавленного раствора (d) и чистого растворителя одинаковы.

Тогда:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}. \tag{21}$$

Определение времени истечения проводят при строго фиксированной температуре, от которой в значительной степени зависит вязкость.

С молекулярной массой полимера вязкость связана уравнением Марка-Куна-Хаувинка.

$$\eta = KM^a \quad , \tag{22}$$

где *К* и *а* – константы, значения которых для ряда известных полимеров можно найти в справочной литературе.

Константа *а* представляет собой величину, учитывающую форму или степень свернутости макромолекул в растворе. *К* – константа, характерная для данного полимергомологического ряда и растворителя.

У жестких макромолекул *а* = 1,0; для гибких макромолекул, приближающихся по форме к эллипсоиду, *а* = 0,5–0,8; в θ-растворителях *а* = 0,5; для макромолекул полиэлектролитов *а* = 2. [η] – характеристическая вязкость, или предельное число вязкости определяется из следующего выражения:

$$[\eta] = \lim(\frac{\eta_{уд}}{c})_{c \to 0} \quad . \tag{23}$$

Величина $\eta_{\gamma\upsilon}/c$ называется приведенной вязкостью, где $\eta_{\gamma\upsilon}$ – удельная вязкость – определяется как:

$$\eta_{\gamma\partial} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}) = \eta_{отн} - 1. \tag{24}$$

Определение [η], таким образом, сводится к измерению приведенной вязкости растворов нескольких концентраций и экстраполяции величин к *с* = 0.

Контрольные вопросы:

1. Что такое растворение полимеров?
2. Термодинамические критерии растворимости полимеров.
3. Студни и гели полимеров.
4. Классификация жидких полимеров.
5. Методы определения молекулярной массы полимеров: осмометрия, светорассеяние, вискозиметрия.
6. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.

Глава 4. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

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.

Взять, например, 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 достигает 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).

4.1. Очистка веществ

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.*

4. 2. Основные экспериментальные методы исследования строения молекул

4.2.1. Хроматография

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 подразделение хроматографии на: жидкостную адсорбционную, распределительную адсорбционную, газовую.

Жидкостная адсорбционная хроматография основана на различной способности веществ сорбироваться на поверхности сорбента и десорбироваться при пропускании растворителя (элюент). 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: 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 уменьшения количества элюента.

4.2.2. 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 геле и с различными скоростями поступают в сборную камеру в основании колонки, откуда вымываются элюентом – буферным раствором с определенным pH.

4.2.3. Рефрактометрия

Метод основан на уравнении Лоренца-Лоренца:

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

где R – молекулярная рефракция, которая 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:

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

где R_1, R_2, R_3 – атомные рефракции или рефракции химических связей;

α_1, α_2, α_3 – число однотипных атомов и связей соответственно, образующих данную молекулу. Например*:* $R(CH_3) = 3R(C – H)$; $R(CH_3NO_2) = 3R(C – H) + R(C – N) + R(NO_2)$.

Рефракции атомов и связей, полученные при исследовании большого числа соединений, сведены в справочные таблицы. Молекулярные рефракции измеряются на рефрактометрах.

Если измеренная молекулярная рефракция синтезированного соединения совпадает с рефракцией, 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.

4.2.4. Калориметрия

Это 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 (Е) или стандартной энтальпии образования $\Delta H°$. Теплоту образования вещества вычисляют из

теплоты сгорания атомов вещества. Например, теплота образования углеводородов E ($_{CnHm}$), исходя из:

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

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 (-715кДж/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, в свою очередь, используются для оценки энергии образования различных молекул. Для этана, например, это выглядит следующим образом:

$$E(C_2H_6) = E(C - C) + 6E(C - H)$$
$$E(C_2H_6) = 344 + 6\times415 = 2834 \text{ кДж/моль.}$$

Для *двухатомных молекул энергия диссоциации связи с образованием атомов* (полученная методами спектроскопии, электронного удара или фотоионизации), совпадает с термохимическим 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 некоторых 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:

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

где m^* – эффективная электрона;

$\hbar = h/2\pi$;

$k_в$ – постоянная Больцмана.

С возрастанием температуры поведение теплоемкости становится пропорциональным T^3: основной вклад в теплоемкость обусловлен колебанием решеточной (фононная) 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 достичь показателя его температуры 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), переходящая в тепло для образца. На рис.18 показана типичная зависимость температуры образца от времени: AB – ход температуры до включения нагрева; DE – после выключения нагрева; FG – вертикальная линия, проведенная посередине между точками B и D (F и G лежат на линейных продолжениях кривых AB и DE). Изменение температуры ΔT соответствует

отрезку FG. Молярная теплоемкость определяется по формуле: c = MUIt/(m ΔT), где m/M – число молей. Точность измерений ΔT таким способом составляет 0,01 К.

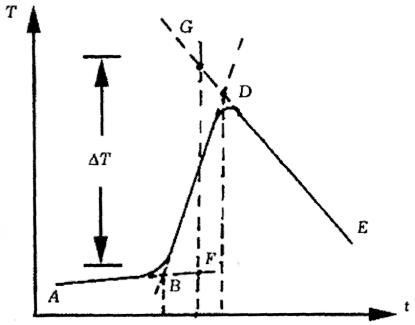


Рис. 18. Пример калориметрического определения ΔT

При использовании порошков образец подвергается гидравлическому сжатию, чтобы увеличить площадь теплового контакта.

4.2.5. Рентгенография и электронография

Рентгенографический метод (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 рефлексы рентгеновских лучей на лауэграмме и тем

труднее определить положение этих атомов (например, атомов водорода) в кристалле.

Электронография 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, дифрагирующее 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 ($r_к$) атома равняется половине длины ковалентной связи, образованной двумя одинаковыми атомами.

Половина наименьшего расстояния, на которое могут сближаться две молекулы или непосредственно не связанные атомы либо группировки, называется радиусом эффективного действия атома (радиус Ван-дер-Ваальса – $r_{эф}$). Эффективные радиусы всегда больше, чем ковалентные. Так, для атома хлора ковалентный радиус равен 0,099 нм, а эффективный – 0,18 нм (рис. 19).

Значения, полученные из рентгенографических, электронографических и ряда других исследований радиусов и углов связей, используются для построения пространственных моделей атомов и молекул (модели Стюарта-Бриглеба).

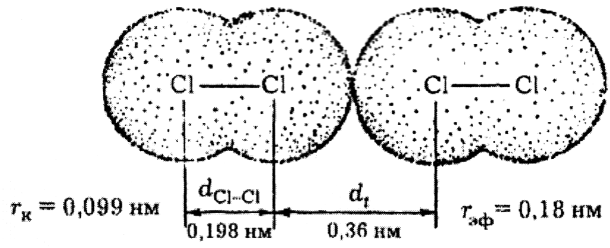


Рис. 19. Ковалентный радиус и радиус эффективного действия молекулы хлора

Атом изображают в виде сферы радиуса $r_{эф.}$ Сферу усекают плоскостями соответственно количеству связей и валентным

углам. Плоскости лежат от центра на расстоянии $r_к$. При соединении этих атомных моделей получают пространственную модель молекулы любой сложности; модели простых молекул показаны на рис. 20–22.

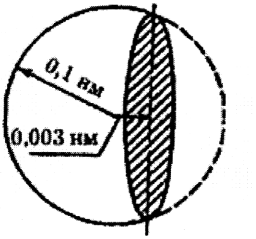


Рис. 20. Модель атома водорода

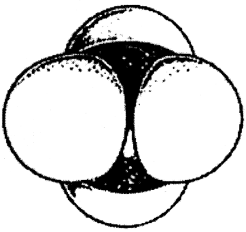


Рис. 21. Модель молекулы метана

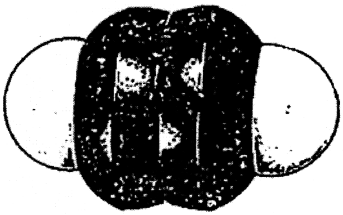


Рис. 22. Модель молекулы ацетилена

4.2.6. Полярография и анодная вольтамперометрия

Полярографическим методом изучается процесс присоединения электрона к молекулам (ионам) изучаемого вещества, находящегося в водном растворе. Схема полярографа показана на рис. 23.

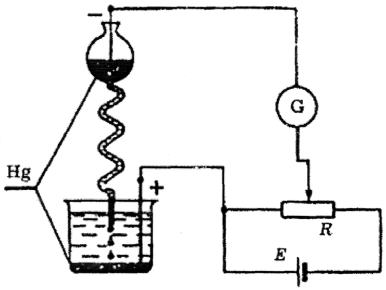


Рис. 23. Принципиальная схема полярографа:
E - аккумулятор, R - делитель напряжения

Прибор состоит из ртутного капельного электрода – длинного узкого капилляра, на конце которого периодически образуются (и затем отрываются) небольшие ртутные капли (их диаметр 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.

Потенциал измеряется по отношению к постоянному электроду сравнения (обычно это насыщенный каломельный электрод). Измеряется средний ток в цепи (строится полярограмма) в зависимости от потенциала катода (рис. 24) при определенном потенциале $E_{выд}$ (потенциал выделения), когда начинается восстановление молекул исследуемого вещества. С увеличением потенциала сила тока резко возрастает.

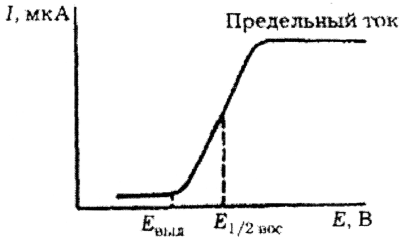


Рис. 24. Полярограмма

При дальнейшем увеличении потенциала устанавливается стационарный предельный ток. Полная зависимость тока от потенциала имеет форму волны, характеризующейся предельным током ($I_{пр}$) и потенциалом полуволны восстановления $(E_{1/2во})_с$, при котором ток $I = 0{,}51 \cdot I_{пр.}$

Ток $I_{пр}$ определяется концентрацией реагирующего вещества, а $E_{1/2}$ зависит только от природы этого вещества. Потенциал полуволны позволяет выявить важнейший молекулярный параметр – сродство к электрону $E_{эс}$ (в электрон-вольтах). Это энергия, выделяющаяся (положительное сродство) или поглощающаяся (отрицательное сродство) при присоединении электрона к молекуле (либо иону) в вакууме.

$$E_{эс} = E_{1/2восс} + E_{эл},$$

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 $E_{1/2ок}$ получают потенциал ионизации $I_{пи}$– энергию, которая затрачивается для удаления электрона из молекулы:

$$I_{пи} = E_{1/2ок} + E_{эл}$$

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

4.3. Спектральные методы исследования

Данные методы основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, что приводит к поглощению излучения или его эмиссии. Электромагнитное излучение характеризуется длиной волны (частота), энергией кванта, поляризацией.

Таблица 5

Электромагнитное излучение различных частотных диапазонов: характер взаимодействия с веществом и методы регистрации

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}–$7\cdot10^{-6}$ (λ = 10–700 нм)	10^{2}–1,7	взаимодействие с электронами внешних орбиталей атомов и молекул (поглощение излучения и люминесценция)
инфракрасное излучение	$7\cdot10^{-6}$–10^{-4} (υ = 14 000 –100 $см^{-1}$)	1,7–0,012	взаимодействие с колебательными модами атомов и молекул (ИК-спектроскопия)
микроволновое и радиоволновое излучение	$> 10^{-3}$ ($\upsilon < 3\cdot10^{11}$ Гц)	$< 10^{-3}$	взаимодействие с вращательными модами молекул, спиновыми состояниями электронов и ядер (ЭПР и ЯМР-спектроскопия)

В зависимости от частоты (энергия кванта) электромагнитное излучение возбуждает различные *атомные и молекулярные моды.* 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.

4.3.1. Электронные спектры поглощения и люминесценция

●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):

$$f_{0\to в} = 4{,}32 \times 10^{-9} \int_{v_1}^{v_2} \varepsilon_v \, dv \approx \Delta v_{1/2} \varepsilon_{max}$$

где $f_{0\to в}$ – сила осциллятора перехода из основного состояния в возбужденное;

$\Delta v_{1/2}$ – полуширина полосы поглощения, $см^{-1}$;

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

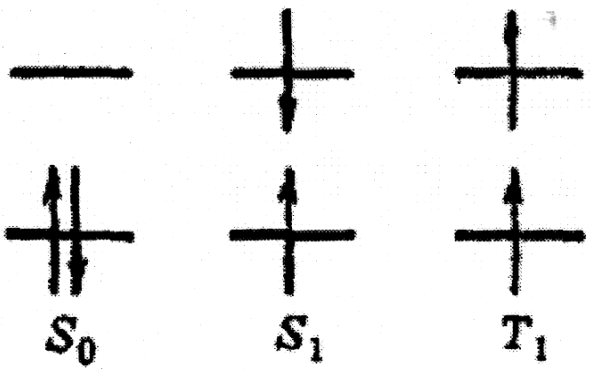


Рис. 25. Основное и возбужденные состояния молекул

●Изосбестические точки в спектрах. ● Синглетные и триплетные состояния молекул, основное и возбужденные состояния (рис. 25). ● 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. 26).

●Триплет-триплетное поглощение. ● Связь между строением молекул и электронными спектрами поглощения. ●Время жизни возбужденных состояний. ●Различные механизмы дезактивации возбужденных состояний: переход внутримолекулярный безызлучательный, излучательный, с разрывом химической связи и межмолекулярный перенос энергии. ●Влияние заместителей, батохромный и гипсохромный сдвиг в спектрах.

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

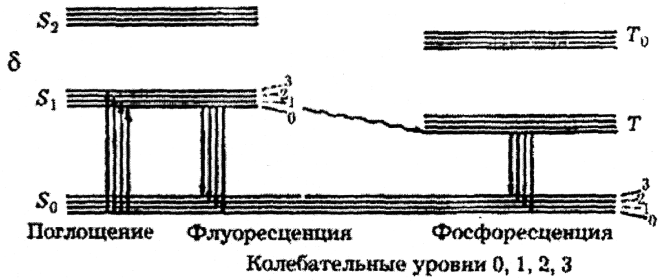


Рис.26. Схема электронных переходов в молекуле

4.3.2. Инфракрасные спектры поглощения

Поглощение в ИК-области спектра связано с возбуждением колебательных уровней молекулы. *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 $см^{-1}$, для валентных колебаний двойных связей C=C, C=N, N=N, C=O 1500–1950 $см^{-1}$, для валентных и деформационных колебаний простых связей X – Y 600–1500 $см^{-1}$. Последний интервал содержит большое число хорошо определенных максимумов поглощения и используется для идентификации молекул разнообразных веществ. ИК-спектры снимаются на ИК-спектрофотометрах. 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.

4.3.3. 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 либо 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, поэтому в рассеянном спектре содержатся частоты, сдвинутые на дискретные величины по отношению к частоте падающего света. Спектры комбинационного рассеяния являются эмиссионными, их получают, облучая образец интенсивным монохроматическим светом (предпочтительно использовать лазеры) и разлагая отраженный свет в спектрометре.

В отраженном свете наблюдается линия монохроматического света (ν_0), кроме того, ряд слабых спектральных линий (ν_1, ν_2, ν_3, $V_к$ 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.

4.3.4. Электронный парамагнитный резонанс

В физике магнитных явлений электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) играет огромную роль, позволяя эффективно определять (на ЭПР-спектрометрах, рис. 27) ЭПР-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).

Метод ЭПР был открыт Е. К. Завойским в Казанском госуниверситете в 1944 г. 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 $(C_6H_5)_3C$ или дифенилпикрилгидразил $(C_6H_5)_2N\text{-}N\text{-}C_6H_3(N0_2)_3$.

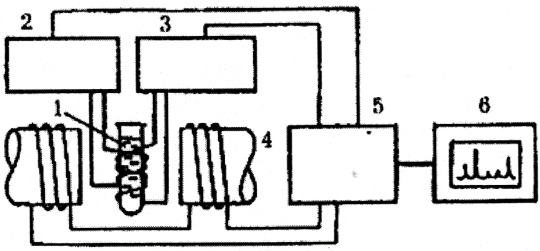


Рис. 27. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра:
1- образец; 2 - генератор радиоволн; 3 - детектор радиоволн;
4 - электромагнит; 5 - блок управления;
6 - регистратор сигнала ЭПР и ЯМР

Свободные радикалы и молекулы в триплетном состоянии являются промежуточными короткоживущими частицами во многих химических и физических процессах. Информация об электронном строении и кинетических характеристиках промежуточных частиц имеет первостепенное значение для понимания механизма этих процессов.

Собственное вращение электронов (спин-электрон) обусловливает наличие у них магнитного момента. Поэтому соединения с неспаренным электроном обладают результирующим спиновым моментом.

Если радикал поместить в постоянное магнитное поле (H_0), магнитный момент электрона ориентируется параллельно или антипараллельно направлению этого поля. При этом энергетический уровень магнитного момента спина расщепится на два (рис. 28). Сигнал ЭПР появляется тогда, когда энергия расщепления ΔЕ, 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; $\mu_Б$ – 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 и разностью напряженностей внешнего поля (H_0) и внутреннего поля ($H_{яд}$) магнитного ядра, а именно:

$$H_{эфф} = H_0 \pm H_{яд}.$$

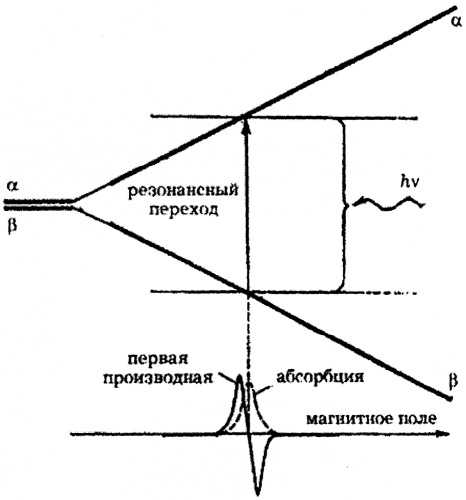


Рис. 28. Переход при электронном парамагнитном резонансе и соответствующий спектр

Благодаря этому энергетические уровни (и, следовательно, резонансный сигнал) расщепляются дополнительно, образуя сверхтонкую структуру 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. Ширина 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:

$$\hat{H} = g_j \mu_B (H_{0i} g_{ij} \bar{S}_j),$$

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-тензера в главных осях согласно формуле:

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

где l, m и n, соответственно, являются направляющими косинусами вектора H_0 относительно главных осей.

Выраженный в J энергетический уровень, в постоянном магнитном поле расщепляется эквидистантно на (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 исследуемом веществе.

Контрольные вопросы:

1. Принципы действия гель-, тонкослойной и жидкостно-распределительной хроматографий.
2. Какую информацию можно получить, исследуя полимеры методом калориметрии?
3. Что определяют рентгенографией и электронографией полимеров, полярографией и анодной вольтамперметрией?
4. Принципы работы спектральных методов исследования полимеров: ИКС-, ЯМР-, ЭПР-спектров комбинационного рассеяния.

Глава 5. СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ОСНОВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Молекулярные и надмолекулярные структуры полимеров и биополимеров

Структура – внутреннее устройство, компоненты объекта вместе с их взаимосвязями. *Первичная структура* (в том числе полимеров и биополимеров) – это последовательность присоединения атомов и звеньев, т. е. конфигурация макромолекул. *Вторичная* – конформация макроцепей: спиральная, зигзагообразная, клубковая, глобулярная, складчатая, полипептидная (двойная спираль Крика-Уотсона). *Третичная структура* полимеров представляет собой различные ассоциаты, или ансамбли из многих макромолекул, которые называют *надмолекулярными структурами* (НМС).

В настоящее время известны следующие НМС полимеров: фибриллы, глобулы (из нескольких свернутых на себя макромолекул), ламели, сферолиты, дендриты, эдриты, полосатые структуры («мозги»), домены.

До открытия Циглером (ФРГ) и Натта (Италия) в 50-х годах синтеза стереорегулярных полимеров они считались бесструктурными. Господствовала теория «бахромчатой мицеллы», согласно которой полимер представляет собой систему из длинных и запутанных макромолекул, проходящих через микрокристаллические участки.

Для релаксации макромолекул, их распутывания, упорядоченного расположения и формирования кристаллической решетки теоретически потребовались бы многие годы, а стереорегулярные полиолефины легко и быстро кристаллизовались. За данное открытие Циглер и Натта получили Нобелевскую премию. До этого американский химик Лайнус Полинг был удостоен звания лауреата Нобелевской премии за открытие вторичной структуры белков. Впоследствии он получил также Нобелевскую премию мира.

Обычная вторичная структура ДНК открыта в 1953 г. Джеймсом Уотсоном (США) и Френсисом Криком (Англия).

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 состоит в той непринужденности, с которой объясняется одно из подлинных чудес этого мира – способность живого к самовоспроизведению: 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 в биополимерных цепочках возникают отнюдь 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 фазовый переход «спираль – клубок». Спиральная полимерная цепь довольно жесткая, а деспирализованную («клубок») часто еще называют «плавлением спирали».

Аналогия с обычным плавлением твердого вещества особенно правомерна в связи с тем, что переход «спираль – клубок» при изменении температуры происходит очень резко, в узком температурном интервале и сопровождается заметным поглощением теплоты, которая используется на разрыв стабилизирующих спираль водородных связей. Более того, при плавлении разрушаются не отдельные нити спирали (что было бы аналогично выплавлению отдельных ячеек кристаллической решетки), а сразу весьма длинные ее отрезки. Это кооперативность.

Пример третичной структуры – глобулярный белок триазофосфатизомеразы. Имея вид плотно сжатого комка, он называется глобулой. Третичная структура ДНК изучена мало, потому что макромолекулы ДНК очень длинные (количество мономерных звеньев достигает 10 млрд) и формируют пространственные структуры не сами по себе, а в комплексе с белками (размеры которых по сравнению с ДНК очень малы). Кроме глобулярных белков, существуют *фибриллярные*,

где молекулярные цепи связываются (по нескольку штук) в «косички» – фибриллы (волокна); таков, например, коллаген сухожилий.

При ухудшении качества растворителя в парном взаимодействии звеньев полимерной цепи начинает превалировать притяжение, т. е. сталкивающиеся попарно звенья как бы на некоторое время слипаются. Ясно, что, когда притяжение звеньев достаточно сильно, в макромолекуле должен произойти переход «газ – жидкость». При этом 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 50-е годы почти одновременно появились теория Каргина-Китайгородского-Слонимского об упорядоченности (структурообразование) полимеров и экспериментальные данные (электронномикроскопические микрофотографии) А. Келлера, Е. Фишара, Н. Бакеева и др., подтверждающие эту теорию [1].

Таким образом, исследования лауреатов Нобелевской премии Полинга, Уотсона, Крика, Циглера, Натта, Флоры, Каргина, Тобольского, Бакеева, Волькенштейна, Джейла, Манделькерна, Бундерлиха, Френкеля и др. определили начало и значимость структурных исследований полимеров [1–74].

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

Молекулярное строение – это конфигурация и конформация микромолекул.

Надмолекулярная структура – это области разной степени упорядоченности в объеме полимера (зафиксированные многими методами исследования), 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. Таким образом, речь идет о многоступенчатой структурной организации полимеров.

Структура полимеров – это (как уже говорилось выше) взаимное расположение в пространстве, внутреннее строение и характер взаимодействия между единичными элементами, образующими макроскопическое полимерное тело. В то же время 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 такой главной подсистемой является макромолекула. Сама по себе макромолекула обладает достаточной сложной структурой.

Хотя многие свойства полимеров в конечном счете определяются их молекулярным строением, выявляются и передаются они через все последующие уровни надмолекулярной структуры (НМС). В. А. Каргин отмечал, что практически все возможные 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 видам признаков: *геометрические, кинетические, термодинамические*.

Говоря о геометрических признаках, 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 образования размером в несколько микронов – миллиметров (сферолит).

Для установления последовательности уровней нужно экспериментально выяснить, является ли рассматриваемый элемент НМС первичным структурным образованием, или собран, в свою очередь, из более простых элементов. Следовательно, можно характеризовать термином «сборка» основной универсальный механизм образования более высоких 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 критерия, определяющего время жизни элемента, позволяет учесть как длительность проведения эксперимента, используемого для регистрации НМС в полимерах, так и устойчивость структурных элементов к длительным внешним воздействиям, например, механическим.

Если время воздействия силы больше времени жизни структурного элемента, система ведет себя как неупругая, т. е. перестройка НМС происходит с поглощением энергии. В противном случае структурные элементы упруги и перемещаются (разрушаются).

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

По геометрическим признакам, с точки зрения наличия или отсутствия дальнего порядка в расположении элементов, НМС можно разделить на организованные и неорганизованные. В свою очередь, организованные структуры могут быть дискретными, т. е. сохраняющими во время наблюдения форму, размеры, границы с окружающей средой. Дискретным структурам можно противопоставить статистические флуктуационные 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, а если их температура ниже температуры фазового перехода, обладают и кинетической стабильностью. При температуре выше фазового перехода термодинамическая стабильность утрачивается, а кинетическая стабильность может сохраняться еще долго.

Кристаллизующиеся полимеры в конденсированном состоянии обычно образуют структуры организованные, дискретные, термодинамически стабильные. Все некристаллизующиеся гибкоцепкие полимеры в блоке способны лишь к образованию флуктуационных структур большей 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 фруктуационны, кинетически стабильны, но не организованы.

Поскольку значительная роль в описании НМС отводится отдельной макромолекуле, выбранной подсистемами в качестве основной, 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 происходит посредством теплового (микроброуново) движения звеньев и боковых групп. Таким образом, конформация – это переменное распределение в пространстве атомов и атомных групп, образующих макромолекулу; которое 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 состояниям с минимумами гиббсовых энергий. Из-за существования различных конформаций звеньев макромолекула в целом представляет собой сложную «смесь» поворотных изомеров;

- ближний конформационный порядок, так как и во взаимном расположении звеньев может проявляться поворотная изомерия;

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

- конформация цепи в целом, когда размеры и конкретная форма, которую макромолекула приобретает в результате теплового движения (статистический клубок), либо в результате сил дальнодействия, когда конформация может фиксироваться, например, водородными связями, 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 С-С 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 составляет порядка 320000, 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 280000 равно 493 Å.

В среде растворителя происходит дополнительное изменение средних размеров макромолекулы. Это связано с 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.

При отталкивании молекул растворителя от макромолекул (плохой растворитель) 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.

5.2. Конформационные переходы «клубок – глобула» и «спираль – клубок»

Типичная конформация свободносочлененной цепи из большого числа звеньев – это клубок. Длина макромолекулы ДНК, входящей в состав хромосом человека, – около метра. Если бы не гибкость цепей ДНК, упаковывать и хранить их в клеточном ядре, размер которого – 10^{-6} м, было бы невозможно.

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, как уже говорилось ранее, переход типа «газ – жидкость»: участок полимерной цепи «сконденсируется сам на себя», и вместо весьма разряженного полимерного клубка возникает плотная сконденсированная «калия» – полимерная глобула. Этот переход и называется «клубок – глобула».

Интерес к полимерным глобулам и переходам «клубок – глобула» был 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 выяснилось, что однозначного соответствия между переходом «клубок – глобула» и денатурацией белков нет. Вместе с тем оказалось, что сам по себе переход «клубок – глобула» весьма своеобразен, и это стимулировало 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 макроскопических полимерных сеток, надмолекулярных структур полимеров, и что, соответственно, многие распространенные явления в физико-химии 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 И. М. Лифшица.

К настоящему времени имеется достаточно много экспериментальных работ, посвященных наблюдению описанного перехода «клубок – глобула», происходящего при понижении температуры 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 спирали к вытянутой. При фиксированном pH вытянутая цепь полиакриловой кислоты лучше флокирует, чем клубок.

О стержнеобразной конформации, установленной ранее лишь для полимептидов со спиральной структурой, в водорастворимом синтетическом полиакрилоамиде с заряженными группами и о переходах «спираль – клубок», сообщено в ряде научных работ.

Всякая макромолекула представляет собой кооперативную систему, так как из-за ограниченности свободы вращения вокруг ковалентных связей положение ближайших и близких соседей (звенья) взаимозависимо. Это касается по преимуществу *линейных взаимодействий*. Но линейная память оказывается в определенной мере фундаментальным кооперативным свойством, так как накладывает определенные ограничения и на *объемные взаимодействия*. Особенно отчетливо это проявляется в случае дифильных, или амфифильных сополимеров, имеющих мономеры (А и В), обладающие различной растворимостью. Допустим, что мономер А растворим хорошо, и вовсе нерастворим мономер В. Даже если сополимер АВ представляет собой блок-сополимер, нерастворимый блок *не может выпасть в сплошной осадок*, так как линейная память включает ближний конфигурационный порядок, и при образовании осадка исключаются все конформации с 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, и множественных пространственных взаимодействий нерастворимых звеньев могут возникнуть *вторичные макромолекулярные структуры* вулканизационного или конденсационного типа; в обоих случаях клубки имеют поджатые конформации.

Изолированная макромолекула при ниже θ-температуры – для систем с БКТС (то же справедливо выше θ-температуры для систем с НКТС) должна быть компактной. Такой переход можно наблюдать только в очень разбавленном растворе, когда у макромолекулы нет объекта для взаимодействия (кроме самой себя).

Гораздо продуктивнее (с тем же выигрышем энергии, но со значительно меньшей ее потерей) будет взаимодействие с другими макромолекулами и выпадение из раствора в осадок. Для наблюдения за поведением отдельных макромолекул требуются очень чувствительные методики. 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. Они предсказали существование перехода «клубок – глобула» несколько ниже θ-температуры, причем этот переход носил характер фазового перехода I рода.

Развивая теорию «клубок – глобула», Лифшиц, Гросберг и Хохлов решили задачу о *компактизации макромолекулы*. Компактизацию клубков наблюдали на дифильных сополимерах в различных средах. С точки зрения термодинамики образование глобул в аморфных полимерах невыгодно энергетически, но весьма вероятно в плане кинетическом, 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. Установлено, что сополимеры, содержащие приблизительно эквимолярное 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 обусловливают образование частиц более компактных, чем конформации невозмущенных гиббсовых клубков. В результате вязкость

полиамфолитов вблизи ИЭТ гораздо меньше, чем вязкость ионных полимеров в θ-точке.

По-видимому, в ИЭТ микромолекулы полиамфолита начинают коллапсировать. Часть мономерных звеньев в середине клубка, выжимая растворитель, конденсируется в компактную глобулу, состоящую в основном из звеньев полимера. Это обстоятельство позволяет рассматривать полиамфолиты в ИЭТ в качестве удобного объекта для изучения фазового состояния полимерных молекул.

Исследования двойного лучепреломления в потоке и вязкости водных растворов амфотерных сополимеров в зависимости от состава сополимеров, ионной силы раствора и pH-среды, гидродинамических параметров показали, что в кислой среде макромолекулы полиамфолитов сильно развернуты.

В щелочной среде (pH = 13) характеристические вязкости и константы седиметации макромолекул амфолита слабо зависят от молекулярной массы сополимера, что указывает на формирование при pH = 13 компактных частиц, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями метилвинилпиридиновых групп, образующих неполярное «ядро». В растворе такая компактная частица удерживается за счет гидратации карбоксильных групп. Добавление органического растворителя – предпочтительно сольватирующего метилвинилпиридинового – разрушает «ядро» данных частиц, разворачивая их до состояния статического клубка.

5.3. 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 [1]. 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. [2–9].

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, 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 микронеоднородности 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 таких полимеров не может не отразиться на их 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, в случае полимеров структурная неоднородность является одним из необходимых условий, обеспечивающих их способность к пластической деформации.

Для кристаллизующихся полимеров под простыми элементами часто понимают кристаллиты, в аморфных полимерах – домены либо 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, изменением свойств уже известных полимеров; производство которых освоено промышленностью.

Вряд ли следует ожидать, что в скором времени будут синтезированы какие-то новые полимеры, выпуск которых сможет быть организован в таких же масштабах, как производство полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полиамидов, полиэфиров. Поэтому, вероятно, структурная модификация свойств полимеров в ближайшее время получит большое распространение. В этой связи особое значение приобретает модификация свойств аморфных и кристаллических полимеров путем структуропреобразований, 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, дает возможность 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 неупорядочению клубка в растворителе, независимо от того, находится макромолекула в хорошем, плохом или θ-растворителе. И хотя 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 в аморфном состоянии. Оказалось, что во всех случаях размеры макромолекул соответствуют невозмущенным значениям, необходимым в θ-растворителях (табл. 6).

Таблица 6

Параметры молекул ПС, определенные различными методами

Концентрация меченых молекул, % масс	(S^2), Å		$M \cdot 10^{-3}$	
	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

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

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

Таким образом, исследования МРН в блочном ПММА, ПС, концентрированных растворах ПС, расплавах ПЭ подтвердили предсказания Флори о том, что «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 конформация ближнего порядка должна быть близка к конформациям с минимумом гиббсовой энергии для изолированных цепей. Оказалось, что суммарное количество связей в *гош-положении* для клубка молекулы ПЭ составляет 50 %, а это способствует появлению закрученных конформаций сегментов и всей цепи в целом.

В изотактических полимерах, таких как ПП, наиболее низкую энергию имеют спиральные конформации. Экспериментально характерные, реально встречающиеся конформаты могут быть определены с помощью ИК-спектроскопии. В расплаве ПЭ при 150° С зарегистрированы нерегулярные конформеры типа *гош-транс-гош, гош-гош, транс-гош* и т. п.

Позднее Флори показал, что при нагревании ПЭ даже в области от 122 до 130° С возрастает концентрация *транс-гош-конформаторов* вместо *транс-транс*, и это возрастание становится особенно разным при плавлении. Соотношение 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 (РФР), 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 С-С между ближайшими соседями-атомами. 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. Параллельное расположение сегментов на расстояниях 15 Å обнаружено в каучуках.

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 обрезков макромолекул (в сочетании 10 х 100 $Å^2$ их уложится несколько сотен), 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. 7 представлены параметры НМС, образно определеных с помощью ОХН.

Здесь lo – эффективный размер неоднородности; lок – эффективный размер кристаллита; loa – эффективный размер аморфной фазы; Δd – переходная плоскость на границе двух фаз; σ – толщина переходного слоя.

Таблица 7

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

Полимер	Т,К	lo,нм	lок,им	оа,нм	σ,нм	$\frac{2lok}{Lkp}$	Δd, $г/см^3$	Рентгеногр.		Калориметр		ИКС		
								Lк, нм	х	T^0 пл.	х	$\frac{CH^3}{10^3 \cdot C}$	$\frac{-C=C-}{10^3 \cdot C}$	$\frac{-CH_2-}{10^3 C}$
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							

5.4. Надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров

Значительные успехи достигнуты в исследовании механических свойств структурирующихся полимеров и в установлении связи этих свойств с молекулярной и надмолекулярной структурами [1].

Развитие методов конформационного анализа привело к созданию статистической механики макромолекул, исчерпывающим образом изложенной в фундаментальных монографиях. Вряд ли кто-нибудь решится отрицать, что как свойства материалов, так и многочисленные тонкости передачи генетической информации в значительной степени определяются пространственной структурой макромолекул, их конформацией и НМС.

Термин «макромолекула» введен Штаудингером в 1922 г. Лейхе привел 133 типа 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) – 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 обусловливает кристаллическую структуру, агрегация 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 (часто приходится иметь дело со спиральными конформациями макромолекул) и симметрии элементарной ячейки. Изучение многих полимеров остановилось пока на этой стадии. Вторая стадия, для которой прямые методы обычно неприменимы, состоит в определении положения атомов внутри элементарной ячейки.

При решении этой задачи можно использовать любую вспомогательную информацию, чтобы предположительно описать возможные варианты положений атомов. Подбор кристаллических структур полимеров и поиск современной литературы облегчен существованием Обзора Миллера.

Одним из критериев, определяющих способность полимера к кристаллизованию, является регулярность построения макромолекулы. Однако для кристаллизации не требуется абсолютной регулярности – зачастую 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, 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 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 форме представляют собой плоские пластины (ламели), характеризуемые типичными размерами: толщина от

100 Å до 1 мк. Это ромбовидные образования, иногда с усеченными вершинами, причем оси α и b кристаллографической решетки соответствуют длинной и короткой диагоналям ромба, а ось С, 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, характерная толщина пластины (как указано выше) равна 100 Å, необходимо принять, что в пределах монокристалла макромолекулярная цепь сложена сама на себя.

Чтобы составить представление об этих величинах в монокристаллах, рассмотрим следующий пример. Пусть у полиэтилена толщина пластины составляет 120 Å. Это означает, что макромолекула складывается приблизительно через каждые 100 атомов углерода. Отсюда – молекула с молекулярным весом 10^5 складывается около 70 раз. В месте изгиба макромолекул, на широких гранях кристалла («поверхности складывания»), вследствие резкого изгибания цепи, с неизбежностью возникают напряжения.

Приводящие к отклонению от идеальности, эти напряжения возникают не рядом с пластиной, из которой они вышли, а на некотором удалении от нее или вообще не проявляются, так что при многократном вхождении одной и той же цепи в пластину образуются петли, концы цепей и другие в той или иной степени дефектные участки. Существование дефектной поверхности складывания в монокристаллах важно для понимания их свойств.

Поверхность складывания не может рассматриваться как всецело принадлежащая монокристаллу. Вследствие этого следует различать величину периода складывания (большой

период), равную полной толщине пластины, и толщину собственно монокристалла.

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 существуют два подхода к этим вопросам. Так, А. Петерлин и Е. Фишер связывают регулярность складывания с термодинамикой кристаллизации. Ф. Прайс, Дж. Лауритцен, Дж. Гоффман, Ф. Франк подходят к складыванию цепей как следствию чисто кинетических явлений.

В реальных условиях кристаллизации из разбавленных растворов образование новой кристаллической фазы происходит путем наслоения 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.

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. Но именно рассмотрение дефектов позволяет перейти от идеализированной картины поведения монокристалла к реальным свойствам полимерных дефектных кристаллов. Такие многослойные образования могут иметь уже размеры порядка десятков микрон, т. е. достигают величины различаемой методами оптической микроскопии,

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 (о чем говорилось выше) путем параллельной укладки макромолекул (уже сложенных) 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, равно как и изменение ориентации макромолекул при деформировании полимера, в более сложных структурах.

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 более.

При этом обычно не наблюдается «насыщения» процесса увеличения большого периода, даже при весьма большой длительности отжига. Поэтому иногда полагают, что предельным (равновесный) 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 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 в процессе отжига 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 разновесной является выпрямленная, а не складчатая конформация цепи.

Тип растворителя и температура кристаллизации влияют на форму ламелей. Полиэтилен при кристаллизации из растворов в ксилоле, толуоле, тетрахлорэтилене, трихлорэтане и октане образует 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 полимера. Размеры усеченных граней ромбовидных кристаллов тоже возрастают 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, особенно 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 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, часть таких цепей образует проходные молекулы или большие нерегулярные петли.

Рассмотрим, как происходит рост кристаллов полипропилена в различных растворителях.

Изотермическую кристаллизацию различных фракций полипропилена молекулярного веса 44000–600000 Коима проводил следующим образом: исходный образец растворяли в α-хлорнафталине при 200° С. Затем раствор с концентрацией полимера 0,005 % охлаждали на воздухе до 130° С, выдерживая при этой температуре 20 часов. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2 град/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° С в течение 20 часов в α-хлорнафталине образовались дендритные структуры, которые не отличались от структур, выросших при 90° С в декалине.

При повышении температуры до 100° С наблюдали плоскостные образования, которые Коима назвал «ламелями», а Каргин, Горина – «столбчатыми образованиями». При быстром охлаждении раствора от 200° С до комнатной температуры выросли фибриллы, а при изотермической кристаллизации (20 часов при 80° С и более медленном охлаждении) – ламели.

В другом растворителе – карбитале – в аналогичных условиях растут ламелярные структуры толщиной 200 Å, которые носят более выраженный фибриллярный характер. По данным рентгеновской дифракции, образования в карбитоле имеют моноклинную структуру. Молекулы складываются вдоль плоскости (010).

Результаты наблюдений позволили Коима предположить, что в процессе 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 в качестве монокристаллов полипропилена.

Фибриллярные кристаллы являются важной формой надмолекулярной организации полимеров, занимающей промежуточное положение между монокристаллами и сферолитами. Фибриллярные кристаллы, по внешнему виду напоминающие собой плоские ленты, характеризуются 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 либо 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 длинной оси фибриллы, что является прямым следствием факта складывания цепей в ламелях.

Не останавливаясь более подробно на рассмотрении вопросов морфологии и механизма образования фибриллярных кристаллов, укажем только, что если пластинчатые кристаллы являются основой структурной составляющей фибриллярных кристаллов, то данные кристаллы, в свою очередь, являются основными структурными элементами, из которых построены сферолиты.

Итак, резюмируем: фибриллярный кристалл является структурой, через образование которой происходит развитие от ламелярной структуры к сферолиту.

В целом это можно представить в следующем виде: *образование пластинчатых кристаллов из сложенных цепей →*

агрегирование пластин в высокоупорядоченные образования (монокристаллы) или *образования с постоянно увеличивающей дефектностью* (деформированные пирамиды дендритные образования, овоиды, вплоть до фибриллярных кристаллов) → *агрегирование фибриллярных кристаллов в сферолиты.*

Но это лишь грубая схема происходящих процессов, поскольку 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 параллельных процессов одновременного формирования всех уровней надмолекулярного порядка.

Дендриты. В общем случае так называются древовидные скелетные кристаллы, рост которых начинается с образования ствола, под определенными кристаллографическими углами к которому 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 ромбовидную форму. В простейших дендритных кристаллах развиваются зубчатые растущие грани, которые образуются из плоскостей складывания при снижении температуры кристаллизации.

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 к 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 представляют собой дендритные стволы, на которых сначала, в виде выступов кристаллографическими углами, начинают расти первичные ветви, образуя подобие одностороннего и двустороннего «гребешков», «зубцами» которых являются фибриллы диаметром 100 Å.

Характер роста таких «гребешков» и, вследствие этого, разнообразие дендритных структур будут определяться соотношением скоростей роста ствола и его первичных ветвей по одну и другую стороны 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, 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 образовать сплошную плоскость. Толщина такой 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 *с отдельных участков таких кристаллов* показала, что оси молекул располагаются в плоскости структуры. *Электронная дифракция, полученная от монокристаллов,* дает четкие рефлексы, 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 наслоением плоскостей, по-видимому, не является единственным для кристаллизующихся полимеров.

Сферолиты являются наиболее распространенной формой кристаллизации полимеров. Сферолиты – надмолекулярные структуры, наблюдающиеся в настоящее время практически во всех классов кристаллизующихся полимеров. Под сферолитом понимают трехмерное образование, симметричное относительно центра. Однако в тонких пленках диаметр сферолита больше толщины пленки, и тогда образуется двумерный сферолит, представляющий собой, в сущности, шаровой слой, вырезанный 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. 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 объясняется рядом теорий.

Многочисленные оптические, электроннографические и микродифракционные исследования тонкого строения сферолитов различных полимеров со всей очевидностью показали, что сферолиты состоят (построены) из множества кристаллических фибриллярных (или пластинчатых) расположенных в направлении радиуса элементов, которые растут 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.

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 макромолекулы в сферолитах расположены перпендикулярно к радиусу сферолита, а ось в кристаллографической решетки ориентируется вдоль радиуса. Монокристаллы полиэтилена, выращенные из разбавленных растворов, развиты преимущественно вдоль оси α (длинной диагонали ромба).

Долгое время не удавалось найти объяснение этому эффекту, и 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 к таковым, что и 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 между формами полимеров заключается в различной ориентации кристаллитов относительно основного направления роста данной структуры – длины фибриллы (волокна), радиуса сферолита, внешних параметров монокристалла, а также различий упаковки пластин от упаковки фибрилл

В настоящее время концентрация, согласно которой скрученная фибрилла – это основная морфологическая единица сферолита, является общепризнанной. Предлагаются различные модели такой фибриллы, причем каждая из моделей объясняет лишь часть наблюдаемых экспериментальных фактов.

Широко распространена модель «келлеровской спирали», хотя она остается весьма дискуссионной. Согласно этой модели, фибрилла периодически закручивается в радиальном направлении. Такое предположение 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, а кристаллиты, составляющие сферолит, периодически меняют свою ориентацию вдоль радиуса сферолита и закручиваются подобно лопастям винта.

На примере сферолитов полиэтиленсебацината 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 α 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 «сноп»;
- 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, обусловливает наличие аморфной компоненты в закристаллизованном полимере. Роль этих аморфных областей в механических свойствах полимеров весьма велика. Х. Кейт, Ф. Падден и Р. Вадимски при кристаллизации полиэтилена из концентрированных растворов в парафине впервые обнаружили так называемые «межкристаллитные связи», которые образованы в основном макромолекулами, закристаллизованными при вытянутых комформациях макромолекул.

Выяснилось, что в процессе кристаллизации полимера происходит его фракционирование по молекулярному весу и степени регулярности. 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 в виде аморфных прослоек не способные к кристаллизации. Доля межкристаллической массы, которая определяется составом полимера и кинетикой кристаллизации, существенно влияет на свойства материала. Таким образом, при характеристике надмолекулярной организации блочного полимера существенное значение имеют границы раздела структур.

Наряду с большим количеством 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 механизм роста кристаллов полиэтилена в обоих случаях одинаков.

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 морфологические формы играют роль промежуточных ступеней в этом непрерывном переходе.

Структурообразование может остановиться на каком-либо промежуточном этапе или завершиться образованием более развитых форм. В морфологическом отношении образующиеся структуры могут принимать сколь угодно сложные и причудливые формы, что определяется уже не принципиальными особенностями кристаллизации полимеров, а любыми случайными причинами.

Рассмотрим некоторые особенности процессов образования надмолекулярных структур из расплавов и растворов полимеров. Кристаллизация полимеров, как и низкомолекулярных соединений, описывается кинетическим уравнением М. Авраами, согласно которому процесс кристаллизации начинается со стадии образования зародышей и последующего их роста. Одним из важнейших параметров, определяющих скорость фазового превращения и морфологию возникшего кристалла, является степень переохлаждения. Температура кристаллизации определяет величину периода складывания макромолекул. Отсюда зависимость температуры плавления полимера от величины периода складывания или от температуры кристаллизации.

Полимерный расплав можно рассматривать как многокомпонентную систему, содержащую цепи разной длины и различной 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 их вытеснение с растущего фронта. Скорость роста и скорость диффузии примесей определяют 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 высокое, а 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, предшествовавших плавлению или растворению. Как правило, именно повышение температуры расплава и увеличение продолжительности плавления приводят к резкому уменьшению скорости последующей кристаллизации и росту размеров образующихся структур. Аналогичные эффекты наблюдаются и в растворах.

Однако это влияние небеспредельно, и после достижения некоторой температуры, лежащей на несколько десятков градусов выше равновесной температуры плавления, предыстория расплава перестает оказывать заметное влияние на процесс кристаллизации.

Ответ на вопрос, с чем это может быть связано, кроется в современных представлениях о структуре полимеров в аморфном состоянии. Аморфные полимеры, представляя собой упорядоченные системы, 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 в расплавах структурных элементов. Обнаруженная в расплавах тиксотропия объясняется замедленностью восстановления структуры после деформации. Переход через предел сдвиговой прочности обусловлен

разрушением первичной структуры. Во время деформации расплава обнаружено структурообразование.

При введении незначительного количества низкомолекулярных веществ вязкость расплава некоторых полимеров значительно понижается, что объясняется эффектом межструктурного (межпачечное) «смазывания». При достижении значений выше температуры плавления или растворения существуют структуры, которые играют роль готовых зародышей при последующей кристаллизации. С увеличением температуры расплава скорость зародышеобразования резко падает.

5.5. Структурообразование (кристаллизация) в конденсированных системах

Уравнения для описания линейной скорости роста новых фаз в конденсированных системах [53, 56] были получены в 1949 г. Д. Тарнбаллом и Дж. Фишером. Эти уравнения лежат в основе теорий кристаллизации полимеров, которые были развиты в последние годы П. Флори и Л. Менделькерном, Дж. Гоффманом и Дж. Лауритценом и др.

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 либо мгновенно образоваться в начальный момент кристаллизации (как только достигнута заданная температура), либо появляться в течение всего процесса кристаллизации.

Принято считать, что рост зародышей может быть одно-, дву-трехмерным. При этом образующиеся структуры имеют, соответственно, форму стержней, дисков и сфер.

Линейные размеры частиц увеличиваются во времени. В конечном счете, растущие частицы сталкиваются, и вся масса переходит в новую фазу.

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

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

В 50-е годы было принято считать, 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 и с образованием кристаллического мономолекулярного слоя. Следующей стадией, которая определяет скорость процесса, является создание нового вторичного зародыша на поверхности завершенной кристаллической грани. Скорость вторичного зародышеобразования должна повышаться при увеличении степени переохлаждения. Эта закономерность лежит в основе *Теории вторичного зародышеобразования.* Данная теория исходит из того, что при температуре кристаллизации в системе уже существует готовый зародыш из регулярно сложенных полимерных цепей. Рост сферолита включает также образование новых кристаллитов вблизи имеющихся.

Присутствие 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 (Δ T) зависит от многих факторов (степень переохлаждения, длина цепи, геометрия зародыша, вид растворителя и т. д.).

В случае двумерного роста энергия образование зародыша описывается уравнением:

$$\Delta T = 2\sigma\xi b_o, \tag{25}$$

где ζ – число молекул в боковой грани зародыша;

$$\xi = \frac{2\sigma_e - RTl_n(\frac{x-l+1}{x}) - RT\ln U_2}{\Delta T_n - RT\frac{U_m}{U_1}(U_1 - X_1U_1^2) - RT\frac{U_2}{X}} \tag{26}$$

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;

$U_м$ 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:

$$\Delta T = \ddot{I}^{1/2}\rho\xi\delta, \tag{27}$$

где $$\xi = \frac{4\sigma_{å} - 2RTl_nU_2 - 2RT(\frac{x-l+1}{x})}{\Delta T_n - RT\frac{U_2}{x} - RT(\frac{1}{x-l+1}) - RT\frac{U_m}{U_1}(U_1 - X_1U_1^2)} \tag{28}$$

ρ – число полимерных цепей в торце зародыша:

$$\rho = \frac{4\ddot{I}\,\sigma^2}{(\Delta T_n)^2 - [RT\frac{U_2}{x} + RT\frac{1}{x-l+1}]^2} \tag{29}$$

При $x > 10^4$ получим:

для случая двумерного зародышеобразования:

$$\Delta T = \frac{4b_o\sigma\sigma_e - 2RT\ln U_2}{\Delta T_n'} \qquad (30)$$

для случая трехмерного зародышеобразования:

$$\Delta T = \frac{8\ddot{I}\ \sigma^2\sigma_e - 4RT\ln U_2}{(\Delta T_n')^2} \qquad (31)$$

если растворители хорошие, то:

$$\Delta T_n' = \Delta T_n - RT(\frac{U_m}{U_1})(U_1 - X_1U_1^2) \qquad (32)$$

пренебрегши параметром взаимодействия полимер – растворитель X_1, можно ΔT_n^1 приравнять 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:

$$\Delta T = \frac{\Delta h_f(T_{i\ddot{e}} - \grave{O})}{\grave{O}_{i\ddot{e}}}, \qquad (33)$$

где Δh_f – теплота плавления структурного элемента;

$T_{i\ddot{e}}$ и T – температуры плавления и кристаллизации;

$\Delta\grave{O} = \grave{O}_{i\ddot{e}} - \grave{O}$ – степень переохлаждения системы, после преобразования, получаем – для случая двумерного зародышеобразования:

$$\Delta T = (4b_o \delta \delta_e - 2\delta RT \ln U_2) T_{i\ddot{e}} / \Delta h_f \Delta T \qquad (34)$$

для случая трехмерного зародышеобразования:

$$\Delta T = (8\ddot{I}\ \delta^2 \delta_e - 4\delta \ddot{I}\ RT \ln U_2) T_{i\ddot{e}}^2 / \Delta h_f^2 (\Delta T)^2 \qquad (35)$$

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

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

$$G = U_2 G_o \exp[-\frac{ED}{RT}] \exp[-\frac{\Delta T}{RT}] \qquad (36)$$

где G_o – предэкспоненциальный множитель;

E_D– энергия активации переноса веществ через поверхность кристалл – жидкость; для случая двумерного роста:

$$\ln G = \ln U_2 + \ln G_o - \frac{ED}{RT} - (4b_o \delta \delta_{\ddot{a}} / R\Delta h_f - 2\delta T \ln U_2 / b_o \Delta h_f) T_{i\ddot{e}} / \dot{O}(\Delta \dot{O}) \qquad (37)$$

для случая трехмерного роста получаем:

$$\ln G = \ln U_2 + \ln G_o - \frac{ED}{RT} - (8\ddot{I}\ \alpha^2 \delta^2 \delta_{\ddot{a}} / R\Delta h_f^2 - 4\ddot{I}\ \delta^2 T \ln U_2 / \Delta h_f) T_{i\ddot{e}}^2 / \dot{O}(\Delta \dot{O})^2 \qquad (38)$$

Коэффициент α^2 характеризует степень понижения ΔТ при гетерогенном зародышеобразовании (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, $T_{пл}$, δ_o и $E_Д$ с изменением температуры кристаллизации не изменяются (или изменяются, но очень незначительно). Поэтому зависимости $\ln\delta$ от $T_{ïë}/\grave{O}\Delta\grave{O}$ или $T_{ïë}^2/\grave{O}\Delta\grave{O}^2$ практически прямолинейны и обусловлены видом зародышеобразования. Так, например, по данным Буна и Анку, только зависимость $\ln\delta$ и $T_{ïë}/\grave{O}\Delta\grave{O}$ прямолинейна. Это позволило им заключить, что здесь происходит двумерное зародышеобразование. Однако подобное разделение кристаллизующихся полимеров по механизмам зародышеобразования не совсем верно.

Чтобы определить механизм зародышеобразования, необходимо знать действительные значения $\grave{O}_{ïë}$ и $E_Д$ ($\hat{\grave{O}}_{ïë}$ – равновесная температура плавления полимера). Обе эти величины неоднозначны ни у одного полимера. Для полиэтилена высокой плотности, например, экспериментально определяемая величина $\hat{\grave{O}}_{ïë}$ = 138° С. Теоретическое значение, вычисленное Флори: 145 ± 10° С. Для полипропилена, по литературным данным, оно = 170° С, в отдельных случаях приводится значение 186,5° С. Причина различия величин $\hat{\grave{O}}_{ïë}$ заключается в особенностях полимерных систем. Для полимеров характерен большой набор времени релаксации. Поэтому значения термодинамических параметров полимерных систем чаще всего – это величины, которые постоянно экспериментально уточняются и приближаются, в конечном счете, к гипотетическим. Манделькерм с сотрудниками,

повышая экспериментально определяемые значения $T_{пл}$ различных полимеров на 5–20° С, применял эти значения для анализа данных по уравнениям (13, 14). Исследователи подбирали такие значения $T_{пл}$, которые давали прямолинейные зависимости $\ln\delta$ как от $T_{пл}/T\Delta T$, так и от $T_{пл}^2/T\Delta T^2$. Для 17 различных полимеров были получены прямолинейные (параллельные) зависимости $\ln\delta$ от $T_{пл}/T\Delta T$ и от $T_{пл}^2/T\Delta T^2$, что позволило выделить некоторые параметры линейной скорости роста структур (табл. 4) как «универсальные».

Таблица 4

Универсальные параметры линейной скорости роста сферолитов из расплавов

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

Что касается определения $E_д$., то при исследовании кинетики кристаллизации полимеров из расплавов чаще всего для вычисления $E_д$ применяют эмпирическую формулу Вильямса-Ландела-Ферри:

$$E_д = \frac{\tilde{N}_1 T}{\tilde{N}_2 + T - T_д} \qquad (39)$$

где $T_д$ – температура стеклования полимера;

$\tilde{N}_1 = 4120$ кал/моль;

$\tilde{N}_2$ – в зависимости от вида полимера принимает значения от 51,6° К до 130°К.

Значение $\tilde{N}_2$ для каждого полимера подбирают, графически строя зависимость $\lg\delta + \frac{4120}{C_2 + \dot{O} - \dot{O}_{\ddot{a}}}$ от $1/\dot{O}\Delta\dot{O}$. Принимая для $\tilde{N}_2$ различные величины (например, $\tilde{N}_2 = 50$, $\tilde{N}_2 = 75$ и $\tilde{N}_2 = 100$) находят единственное значение, которое дает прямолинейную зависимость. Так, например, для полистирола $C_2 = 75^{o}\hat{E}$, но часто применяют $\tilde{N}_2 = 51,6^{0}\hat{E}$.

Показано также, что $E_{\ddot{a}}$ для всех кристаллизуемых полимеров колеблется в пределах 2–20 ккал/моль. Мэгилл применял усредненное произвольное значение $E_{\ddot{a}}$, равное 3 ккал/моль. Следует подчеркнуть, что $E_{\ddot{a}}$ 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, теряя член $\ln U_2$, уравнения (37) и (38) становятся более упрощенными.

Из анализа литературных данных очевидно, что исследованию кинетики кристаллизации полимеров из растворов посвящено незначительное количество 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, авторы, применившие теорию вторичного зародышеобразования для анализа экспериментальных данных скорости роста кристаллов из растворов, сравнивают количественные данные линейной скорости роста кристаллов из растворов различной концентрации при одной и той же

температуре кристаллизации. Это неверный подход, поскольку такое сравнение необходимо провести при одинаковой степени переохлаждения.

Приведем здесь некоторые (вытекающие из вышеизложенного) 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 полно охарактеризованными, и более сложными структурами, которые обнаруживаются при кристаллизации полимеров из умеренно концентрированных и концентрированных растворов или же в образцах, закристаллизованных из расплава. Однако именно эта проблема представляет наибольший практический интерес. В настоящее время исследованию особенностей кристаллизации из расплава 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 исчерпывается кристаллизующееся вещество, и меняется вязкость матрицы, т. е. непрерывно изменяются условия вторичного зародышеобразования и массопереноса, поэтому при изучении кристаллизации в расплаве нет возможности разделить фундаментальные механизмы этого процесса и выявить специфическую роль среды, а это в свою очередь не позволяет однозначно судить о кинетических закономерностях структурообразования при кристаллизации.

Проведение электронно-микроскопических 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 возникновением зародыша и дальнейшим ростом структур, поэтому представляет интерес изучение механизма структурообразования полимера в вязких средах, где, очевидно, процессы переноса в вещества из раствора к растущему зародышу должны быть замедлены.

Применение высоковязких растворителей открывает важную возможность наблюдать процесс кристаллизации, причем удается проследить за образованием и развитием отдельных структурных элементов. Поэтому в рамках выполнения настоящей работы наблюдения чисто кинетических изменений дополнялись наблюдениями за явлениями морфологического характера, что позволило составить общую картину формирования надмолекулярных структур кристаллических полимеров в высоковязких средах.

5.6. Влияние структуры макромолекул на их комплексообразовательные способности с низко-и высокомолекулярными соединениями

Исследование процессов комплексообразования, например, для полиамфолит-металлов представляет интерес с биоорганической позиции. В литературе имеются сообщения о том, что с помощью синтетических полипептидов удается моделировать комплексообразование биолигандов. Однако при этом встречаются трудности в определении структуры, центров связывания, степени участия в этом лигандных групп, области формирования комплексов и др.

Естественно предположить, что комплексообразовательная 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 способностью кооперативно связывать, и анионные, и катионные ПАВ,

претерпевая при этом значительные конформационные превращения.

Методами вискозометрии и потенциометрического титрования исследовано взаимодействие сополимера акриловой кислоты с 2-метил-5-винилпиридоном (АК/2 МВП), содержащего 59 мол. % МВП с катионным (цетилтриметиламмоний бромистый (ЦГМАБ) и с анионным (ДДС) мицеллообразующими ПАВ в широком интервале pH-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 pH, близком к изоэлектрической точке сополимера.

Изменение конформации макромолекул полиэлектролита при взаимодействии с катионным и анионным ПАВ объясняется авторами с учетом двух противоположно направленных эффектов: гидрофобизация полиэлектролитных цепей в результате электростатического взаимодействия и возникновение 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 свидетельствуют 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 нечувствительны к конформационным изменениям.

Химический сдвиг в зависимости от степени ионизации четко прослеживается для углеродов 2-CH_3 пиперидольного кольца. Протонирование аминогруппы (pH-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 (pH-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, свойства полиэлектролитных комплексов. В связи с этим изучено влияние pH-среды на процесс комплексообразования между сополимерами 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 случае, если кооперативность взаимодействия между кислотными и основными звеньями полиамфолитов (образование внутримолекулярных ПЭК) выше кооперативности взаимодействия функциональных групп 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 это может привести к разрушению поликомплексов на отдельные *полиэлектролитные комплексы*.

Минимальные значения приведенной вязкости и максимум мутности вблизи изоэлектрической точки свидетельствуют об образовании относительно компактных структур. Эти компактные частицы можно рассматривать в качестве ПЭК, образованных благодаря кооперативному взаимодействию кислотных и основных звеньев вдоль одной полимерной цепи.

5.7. Влияние структуры полимеров на их связующую способность с красителем и поверхностно активными веществами

В связи с практической значимостью в последние годы успешно развивается синтез новых флокулянтов полимеров и постоянно идет поиск повышения связующей способности синтетических полимеров.

Химическая модификация поверхностно активными веществами (ПАВ) проводится противоположно по отношению к ионным группам красителя или введением в полимер:

- ионогенных групп;
- длинных неполярных групп для увеличения гидрофобности полимеров;
- ионогенных и гидрофобных групп (одновременно);
- дополнительных связующих участков;
- сшивок в синтетический полимер для придания макромолекуле 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 большее сродство к красителю, чем обычный высокопрочный 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. Это 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 центром полиоснования.

Гидрофобные взаимодействия являются источником положительного изменения энтропии. Основной фактор, определяющий связующую способность полимера, его структура, т. е. соотношение заряженных и гидрофобных групп в цепи.

Методом флюорометрии 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, так как экранируют заряд цепей, что приводит к скручиванию полимерных клубков. Константы связывания и термодинамические параметры понизились при внедрении хлористого натрия в раствор ПДМДААХ. Это, по мнению авторов, является следствием

экранирования электростатического поля макроиона при добавлении соли и красителя и связывания полимерной молекулы Cl^--ионов катионными местами.

Большой интерес представляют работы по влиянию конформации полиона на связывание красителя. Слабофлюоресцирующий в воде краситель проявляет высокую флуоресценцию в присутствии полиоснования. Причем с повышением степени нейтрализации интенсивность флуоресценции гасится, 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 микромолекулы сворачиваются в клубок. Это в свою очередь препятствует образованию вокруг связанных молекул АНС-гидрофобного окружения, создаваемого неполярными частями макромолекул полиоснования.

Метанол, создавая благоприятное 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, так как электростатические силы являются основными силами, обусловливающими комплексообразование поликатионов с анионами красителя, а гидрофобные силы стабилизируют образовавшийся комплекс. В присутствии ионов Cl^-, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}, $Fe(CN)_6^{-4}$ $Fe(CN)_6^{-3}$ в воде получили резкое уменьшение характеристической вязкости ПДМДААХ.

5.8. Исследование наноструктуры полимеров методами ядерного магнитного резонанса

Необходимым условием повышения эффективности и качества научных изысканий является широкое внедрение современных физических методов исследования. Одним из таких новых методов является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4–7].

Усовершенствование ЯМР-спектров высокого разрешения, работающих при высоких частотах (до 300 МГц) и температурах, использование техники импульсного возбуждения и преобразования (Фурье, ГТ-ЯМР), применение IT-технологий для плохоразрешенных спектров, вращение образца под «магическим» углом и т. д. значительно расширили возможности метода ЯМР.

Основные направления интенсивно развивающихся методов ЯМР – это ЯМР высокого разрешения различных изотопов: ^{1}H, ^{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 резонансного углерода в органических соединениях достигает 600 м. д. по сравнению с 20 м. д. для протонов.

Используя современные методы регистрации, в ЯМР^{13}C, можно получить более узкие линии, чем в спектрах ЯМР^{1}H, потому что ядра углерода, расположенные в цепи молекулы, существенно экранированы от влияния межмолекулярных, а также некоторых внутримолекулярных взаимодействий С-Н, что уменьшает роль диполь-дипольного взаимодействия и сужает линии. Спектры ЯМР^{13}C обычно не содержат спиновых мультиплетов, что упрощает спектр и уменьшает вероятность перекрывания сигналов.

ЯМР^{13}С регистрирует индивидуальные сигналы от каждого из атомов углерода соединения, молекулярный вес которого составляет 300–500. Для таких сложных молекул протонный магнитный резонанс (ПМР) использовался с целью идентификации по принципу «отпечатков пальцев».

Еще одно преимущество ЯМР^{13}С 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.

ЯМР^{13}С для исследования полимеров применяется в следующих направлениях:

1. Спектральная характеристика полимеров – в части определения химических сдвигов, анализа различных спин-спиновых взаимодействий с участием ядер углерода, определения интенсивностей сигналов.

2. Исследование распределения звеньев в полимерной цепи. С помощью ЯМР^{13}С можно получить информацию о микроструктуре, недоступную ни одному другому методу. Если ПМР позволяет проводить надежные измерения содержания триад (60 МГп) и тетрад (220 МНп) звеньев, а также оценить содержание пентад (300 МГц), то ЯМР^{13}С увеличивает длину надежно 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 полимеры и сополимеры в блоке дают спектры высокого разрушения. Анализируя эффект Оверхаузера, время релаксации и ширину линий в спектрах высокого разрешения полимеров в блоке, а также применяя технику вращения образца под «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 ЯМР^{1}Н этих образцов не обнаруживают структуры, свойственной спектрам

высокого разрешения. Спектры же ЯМР^{13}С достаточно хорошо разрешены и поэтому позволяют изучить микроструктуры гелей полимеров.

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

5. Исследование природных соединений и биополимеров (углеводороды, терпены, стероиды, аминокислоты, пептиды, белки, нуклеотиды и др.). Это одна из наиболее важных областей применения спектроскопии ЯМР^{13}С. Исследование структур белков методом ПМР в существенной мере осложнено большой шириной линии, характерной для спектров ПМР этих соединений, а также малыми различиями химических сдвигов ^{1}Н различных аминокислотных остатков.

Аллерханд и др. сообщили результаты исследования спектра ЯМР^{13}С рибонуклеазы А. Полная интерпретация спектра не была сделана, однако пришлось отнести несколько полос к индивидуальным группам аминокислотных остатков. Измерено время спин-решеточной релаксации (Т) 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 ЯМР^{13}CFT.

ЯМР широких линий. Ширина резонансных линий для твердых тел велика, так как 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 данная линия, усложняя форму, приобретает более или менее четко выраженную структуру, это может быть вызвано разными причинами: наличием химического сдвига, двух фаз в системе.

Особенности кофигурации 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 межмолекулярных взаимодействий проявляется, например, в изменении ширины линии в зависимости от температуры, а также с увеличением числа CH_2-групп между амидными группами в ряду полиамидов. В полиэтилене сужение линий ЯМР наблюдается при 73° С, а в полиамидах – при температуре от 52 до 102° С, так как 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, затем 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 20–25 э^2. Экспериментальная величина составляет тоже $20-25$э^2. Экспериментальная величина при 196° С равна 16–17 э^2. Расхождение объясняется, повидимому, тем, что и при этой температуре еще сохраняется некоторая подвижность метильных групп. Падение ΔH_2^2 с температурой в области 150–80° С обусловлено вращением CH_3-групп. При температуре 150–170° С ΔH_2^2 уменьшается, потому что начинается движение сегментов цепных молекул: полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Таким образом, методом ЯМР можно определить столь важную характеристику, как температура стеклования полимера.

5.8.1. Ядерный магнитный резонанс ^1H высокого разрешения

Конфигурацию макромолекул можно определить методом ЯМР^{1}Н-ВР. При этом особое внимание обращается на наличие химически различающихся протонов. Экспериментальное подтверждение одной или нескольких структур определяется совпадением предсказываемых и экспериментально

наблюдаемых химических сдвигов. Спектры часто осложняются спин-спиновыми взаимодействиями с электронами.

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

5.8.2. Микро- и наноструктура полимеров

Перспективно применение парамагнитных сдвигающих реактивов (ПСР) – комплексов ланганидов с дикетонами, которые являются льюисовыми кислотами. В растворе они образуют аддукты с субстратами (органические молекулы, полимеры), содержащие атомы с неподеленной парой электронов (O, N, S, P) и обладающие 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.

ПСР используются для изучения стереохимического строения и последовательности распределения звеньев полимеров. 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-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 частотности, обладающих избирательностью по отношению к определенным функциональным группам и пригодных для применения в полярно противоположных ПСР – полимер – растворитель, что позволило бы еще больше расширить область применения этого метода.

5.8.3. Избирательная сольватация полимеров

Из данных ЯМР Люти удалось 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 больцмановского распределения ядерных спинов T_1 определяет промежуток времени, который требуется для того, чтобы они вернулись к первоначальному больцмановскому распределению.

Сведения относительно структуры тройного раствора или локального расположения молекул растворителя термодинамическими методами не могут быть получены. 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.

5.8.4. Исследование конформации синтетических полимеров

Известно, что конформация многих биополимеров в растворах определяется природой растворителя, в котором 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 аэроматических 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 ПОЭ макромолекулы находятся в ассоциированном состоянии, поэтому получаются плохоразрешенные спектры.

В основном снимали ПМР-ВР спектры 50 %-ных растворов ПОЭ. 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 ПОЭ 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, что в водной среде ПОЭ образует более упорядоченную структуру, чем в бензоле или расплаве, при этом имеет место преимущественно *транс-гош-транс конформация* для СОССОС-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, характеризующихся различным окружением, будет наблюдаться в разных областях спектра ПМР-ВР. Смещение полосы в спектре ПМР-ВР, соответствующем данному виду протонов, по отношению к какой-либо полосе поглощения, выбранной в качестве стандарта, называется химическим 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 (она имеет размерность энергии и обычно выражается в герцах).

Таблица 8

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

T° C	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 табл. 8,
где А – высоконолевой β-протон; В – низконолевой 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_1 спиральной конформации, которую, как известно, имеет полимерная молекула в кристаллическом состоянии, Конформация ... $GTTG$ ... соответствует месту стыковки двух противоположных 3j спиралей.

… $GTGTGTTGTGTG$ …

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

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

С помощью модели вращательных изомерных состояний, зависящих от соседних звеньев, рассчитаны вероятности различных конформаций для пентад в винильных цепях разного стереохимического состава

Рассмотрены спектры ЯМР метиновых протонов в дейтерированном ПС и в олигомерах – 2-, 4-дефенилпентане и 2-, 4-, 6-трифенилгептане. 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, рассмотрев влияние различных факторов (молекулярный вес полимера, температура, строение цепи) на конформацию макромолекулы в растворе, можно сделать вывод: на изменение конформации полимера существенным образом влияет растворитель.

5.8.5. Исследование комплексообразования полимеров методами ядерного магнитного резонанса

Полимеры способны образовывать комплексы с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. Были измерены химические сдвиги ПЭО в метаноле (без KI и в его присутствии) в зависимости от длины цепи. Показано, что при $n \le 6$ KI с олигомером взаимодействует слабо, химический сдвиг ПЭО остается почти постоянным. При $n \ge 7$ химический сдвиг ПЭО резко возрастает и далее остается постоянным. Это означает, что кооперативное взаимодействие появляется при $n \ge 7$.

KI, ассоциируя с полимером в метаноле, образует полиэлектролит. Можно определить константу ассоциирования:

$$K = \frac{[комплекс]}{[ПЭО]K^+},$$

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

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 комплексообразование, исследовать кинетику ассоциации и определить длину ассоциированных участков макромолекул.

5.8.6. Изучение систем полимер – растворитель

Влияние на химические сдвиги различных факторов: молекулярного веса, тактичности полимера и его концентрации в растворе рассматривалось в ряде работ [4–9]. 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 CH_3COOCH_3, чем на такие же протоны ПММА. Наблюдалось различие между α-метилпротонами синдио и изотактических ПММА. Напротив, эфирные митильные протоны CH_3COOCH_3 и ПММА показали одинаковые сдвиги растворителя.

Наган и Нишиока предполагают, что эфирные метильные группы ПММА способны образовать П-комплекс в бензональном растворе. Показано, что сольватания 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. Полиэтилен-гликоли разного молекулярного веса (10^3 и $1{:}10^5$) в бензоле имеют единичные пики. При совместном растворении в бензоле эквивалетного количества двух ПОЭ разного молекулярного веса 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. Из данных химических сдвигов авторами количественно определена константа ассоциирования, кроме того, показано, что с увеличением количества KI при постоянной концентрации полимера константа образования комплекса уменьшается. 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 резонанс 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, 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 явлений будет сказано ниже.

Ширина линия ПМР-спектра основных протонов полипептидов уменьшается при переходе макромолекул из 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-беязол-L-глутамата различной концентрации. Эти результаты были сравнены с соответствующими величинами для чистой трифторуксусной кислоты. Обычно разность в химических сдвигах (ΔТ в гц) является следствием присутствия полимера. Была построена зависимость от состава смеси бензол-ТЈК.

При определенном составе смеси растворителей ΔТ резко изменяется, что свидетельствует о превращении цепей полипептида из организованных структур в беспорядочные клубки. Изменение ΔТ 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 было сказано выше, «упорядоченную» структуру, которую Кан Чен Лю назвал $P_у$-конформацией. В растворе присутствуют и «неупорядоченные» формы макромолекул – $P_н$-конформации (клубки). Поэтому в ПМР-спектрах ПЭ в ароматических растворителях появляются два пика, относящиеся

к $Р_у$ и $Р_н$-конформациям молекул. Химические сдвиги этих двух форм молекул отличаются на 5 циклов в секунду. По мере добавления таких растворителей, как $CCl_4Р_у$, структуры разрушаются, и при определенном составе смеси пик $Р_у$ исчезает, остается один $Р_н$-пик. Следует добавить: $Р_у$-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 теплота и энтропия образования комплексов. Данный процесс тоже зависит от стереохимической структуры, так как объемные заместители в алкилбензолах мешают комплексообразованию. Найдено, что в присутствии полярных растворителей (галогенбензол, пиридин) комплекс полимер – растворитель не образуется. 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.

5.8.7. 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. Стереокомплекс не образуется, если молекулярный вес полимера меньше определенной критической величины.

Основываясь на данных дифрации Х-лучей твердых стереокомплексов, Ликвори и др. предполагают, что соотношение изо- и синдиокомпонентов = 1:2, и ассоциация идет через α-CH_3-группы. Стехиометрия изо- и синдио-1÷2 подтверждена данными оптических и вискозиметрических исследований комплексов в разбавленных растворах.

Образование и структура стереокомплекса ПММА изучались методами вискозиметрии, светорассеяния

седиментации, ЯМР высокого разрешения, ИК-спектроскопии, двойного лучепреломления, тонкослойной хроматографии, рентгеноструктурного анализа, диэлектрическими методами, парамагнитного резонанса и калориметрии.

Стехиометрическое соотношение Ликвори во многих работах подтвердилось, однако другие авторы предполагают отношение изо/синдио = 1:1, а, по мнению некоторых авторов, стехиометрического соотношения двух компонентов стереокомплекса вообще нет. В случае образования стереокомплекса 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 стереокомплекса. Уширение резонансных линий иногда достигает 200 Гц.

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

$$Ð = 1 - \frac{I_{ê}}{I_{î}},$$

где $I_к$ – интегральная интенсивность всех резонансных смесей изо-и синдиотактических ПММА;

$I_о$ – интегральная интенсивность всех резонансных полос изо-и синдиотактических ПММА при условиях, когда стереокомплекс не образуется.

Влияние среды на образование стереокомплекса характеризуется величиной Р, измеренной при равных условиях. Показано, что существование комплекса не определяется полярностью растворителя, что ранее предполагали часто.

Практически все мономерные звенья ассоциируют как в сильнополярном CH_3CN, так и в неполярном CCl_4. Низкие значения Р наблюдались и в сильнополярных (о-дихлорбензол, бензольдегид), и в неполярных (эбензол) растворителях.

Таким образом, действие среды на стереокомплексообразование не объясняется и параметром

растворимости. По форме линии МПР-ВР-спектров и по величине Р определяли стехиометрию $r = \frac{x_и}{y_c}$, где $x_и$ 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 (Р = 75 %) – полосы синдиотактического ПММА. Если в ПМР-ВР-спектрах приблизительно одинаковые соотношения полос изо-и синдиотактического ПММА, то r = 1,5 (Р = 76 %).

Таким образом, из анализа ПМР-ВР-спектров можно количественно определить степень ассоциирования мономерных единиц (Р). 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 микрокристалл 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 следствием взаимодействий, подобных взаимодействиям фермента с субстратом или антигена с антителом.

Стереоассоциация между изо- и синдио-ПММА, возникающая в полярных растворителях, происходит через метальные 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 методом ПМР-ВР это определить трудно.

Известно, что незначительное поперечное сшивание в ПММА сильно влияет на вязкость раствора, но едва ли это отражается на подвижности сегментальных групп. Важно подчеркнуть, что вискозиметрические данные недостаточно характеризуют степень полимерной ассоциации. Согласно вискозиметрическим определениям, 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 более эффективным, чем вискозиметрия, будет метод ПМР-ВР, когда большое количество полимерных сегментов участвует в комплексообразовании. Поэтому результаты, полученные этими двумя методами, дополняют друг друга и дают возможность понять природу стереоассоциации 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: изоПММА 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 аморфное 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, стереокомплексообразование включает кристаллизацию сегментов ПММА, причем структура комплекса идентична структуре твердых кристаллов.

5.8.8. Протонная магнитная релаксация в растворах полимеров

Детальную информацию о молекулярных взаимодействиях можно получить, измеряя время 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 для этого применяют теорию релаксации, развитую Бломбергеном, Пурселлом и Паудом для простых жидкостей.

Ядерные спины всегда взаимодействуют со своим окружением (решетка). В ЯМР решеткой называют совокупность всех степеней свободы образца, кроме рассматриваемых спинов. И время (T_1) спин-решеточной релаксации – 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 комплексообразования).

Измеряя время ПМР-релаксации в водном растворе ПОЭ, авторы обнаружили, что в полимерных системах T_1 и T_2 отличаются. Время спин-решеточной релаксации (T_1) не зависит 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.

Время «фазовой памяти» (T_2) не зависит от молекулярного веса полимера при концентрациях ниже 8,8 г на 100 мл растворителя, но показывает сильную молекулярновесовую зависимость при концентрациях выше этого предела.

Замещение дейтерием водородов H_2O и HCl значительно повлияло на время релаксации полимера. T_1 растворителя

понизилось с ростом концентрации полимера и не зависело от молекулярного веса полимера.

С целью изучения структуры стереокомплекса, образующегося при смешении растворов изо- и синдио-ПММА, импульсным методом ЯМР измерены время 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. Стереоассоциация 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 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:

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

где С – 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 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, провел 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, что интерес к изучению конформационных изменений в синтетических полимерах в настоящее время возрастает. 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 считалось, что такие структуры могут быть характерными только для биополимеров, хотя признавали, что подобные образования должны встречаться в модельных соединениях – 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 (клубковая) структуру.

Анализ литературы по структуре полимеров позволяет сделать ряд выводов. Систематические исследования структуры синтетических полимеров начаты в 50-е годы. Это стало возможным после случайного открытия Циглером и Натта синтеза стереорегулярных полимеров.

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. В их числе 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 году. Эксперименты, подтверждающие данную теорию, недостаточны. Это связано с трудностями непосредственного наблюдения за возникновением и ростом полимерных кристаллов. В поле зрения оптического микроскопа они появляются мгновенно и сильно диффундируют.

Посредством электронного микроскопа можно фиксировать процесс на какой-то стадии роста, но трудно определить: начальная или конечная стадия образования НМС на экране. Дело в том, что в этом случае изображение объекта появляется после его препарирования и замораживания, т. е. тогда, когда 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. Кинетических исследований структурообразований полимеров очень мало.

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 данных двух процессов является получение полимера определенного молекулярного строения. Молекулы упаковываются в кристаллы, а кристаллы образуют сферолиты.

Эти процессы обусловливают свойства, которыми обладает полимер. Способ упаковки молекул определяет кристаллическую структуру, а способ агрегации кристаллитов – морфологию кристаллизующихся полимеров.

5.9. Методы дифракции электронномагнитных излучений. Электронная микроскопия. Растровый электронный микроскоп

5.9.1. 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:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e U}} \qquad (40)$$

где h – константа Планка;

$\mathbf{m_e}$ – масса и заряд электрона.

При разности потенциалов 40кВ длина волны излучения электронного пучка – 0,06 A^0, что значительно меньше значения 1,54 A^0, которое соответствует длине волны C_uK_α-излучения, использованного в рентгенографии, и 10^4 A^0, соответствующего обычному свету, используемому в оптической микроскопии. Поэтому в электронном микроскопе с помощью электронов можно получить микроизображение образцов, увеличенное до 2,5 миллиона раз (*рекорд*).

Практически получают изображение образцов, увеличенных в 200 000 раз. Японские исследователи получили изображение молекулы тетрациклического низкомолекулярного органического соединения. Изображение отдельной макромолекулы (в виде глобул – свернутых на себя макромолекул) встречается часто.

5.9.2. Принципы работы электронного микроскопа. Электронография

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 *в виде микродифракции* (если изображение объекта получено на электронографе или электронном микроскопе), либо на фотографическую пластину *в виде поверхностного барельефа* (поверхности) образца (если в работе используется растровый, сканирующий, электронный микроскоп).

5.9.3. Микро- и нанофотографии образцов.

Суспензии кристаллов полимера наносят на электронно-микроскопические сетки, контрастируют тяжелыми металлами (окись вольфрама) на установке ВУП-4 и просматривают на УЭВМ/100В для получения контрастных снимков изображений, затем просматривают их на электронном микроскопе. Этот метод называется *методом суспензий.*

Наряду с этим существуют *методы среза, скола и диспергирования* полимеров.

- Срезы (их получают с помощью ультрамикротом) толщиной 200 A^0 просматривают на приборе.
- Со сколов твердых образцов снимается реплика – копия (из желатина) поверхности твердого образца. Желатиновый слой (маска) снимают с образца, контрастируют тяжелыми металлами на установке ВУП-4 и просматривают на электронном микроскопе.
- Используя ультразвук, можно диспергировать полимеры и затем просматривать на приборе.

5.9.4. Электронограммы (микродифракции) микрокристаллов

Электронограмма представляет собой проекцию, параллельную плоскости обратной решетки, на фотопластинку. Если известен тип кристаллической решетки, то, рассчитав положение рефлексов (пятна) на электронограмме, легко

определить параметры элементарной ячейки, размеры структурных элементов сложных морфологических полимерных образований.

Путем охлаждения разбавленных растворов полиэтилена были выращены (в 1957 г.) пластинчатые кристаллы (монокристаллы ПЭ) с правильными гранями (позднее они были названы «ламелями») высотой 100 A^0. Изображение со сколов (реплики) полиэтилена – это пластинчатые образования.

5.9.5. Муаровые эффекты

Одно из следствий интерференционных явлений – возникновение муаровых картин. Если наложить друг на друга две кристаллические пластины с одинаковыми параметрами решеток, то на экране наблюдается появление полос или системы регулярно расположенных точек-муаров. Чередование светлых и черных муаровых полос (узор) происходит с интервалом:

$$D = \frac{d}{\varepsilon},$$

где d – межпластинное расстояние;

ε угол ориентации решеток.

Модель возникновения муаровой картины за счет наложения двух типов решеток, расположенных относительно друг друга под уклоном, представлена на рис. 29.

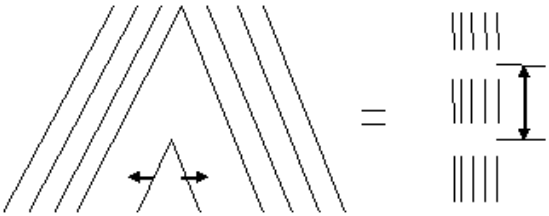


Рис. 29. Муаровый эффект

5.9.6. Растровая электронная микроскопия

Для исследований поверхностных снимков (сканирование) образцов полимеров и микроструктурных характеристик полимерных кристаллов широко применяется растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Методика исследования полиэтилена с РЭМ состоит в следующем: 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 к поверхности.

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

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

Освоение технологии приготовления микрошлифов и приобретение навыков работы на металлографическом микроскопе позволяют ознакомиться с возможностями микроструктурного анализа.

Микроанализ – это метод изучения внутреннего строения металлов и сплавов (микроструктура) с помощью оптических микроскопов. 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 достоинств данного метода относятся его наглядность, малая продолжительность и большой объем информации о структуре, получаемый от исследуемого образца.

Отбор образцов. Изучение под микроскопом структуры металлов, а также 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.

В соответствии с основными типами исследований существуют три метода отбора образцов:

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. Образцы должны быть вырезаны как можно 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. 30. При изготовлении микрошлифов из образцов малых размеров (проволока, листы и т. д.) для надежного крепления используют специальные струбцины либо помещают образцы в металлические обоймы и заливают легкоплавким сплавом или эпоксидной смолой.

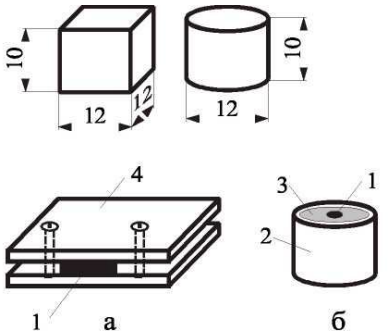


Рис. 30. Нормальные размеры металлографических шлифов

Торцовка шлифа осуществляется с целью придания прямолинейности одной из его поверхностей. 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. Чтобы исследовать структуру объекта, необходимо удалить деформированный слой с его поверхности. С этой целью проводят шлифование и полирование образцов (рис. 31).

Шлифовка образцов (грубая и тонкая) служит для удаления наклепанного слоя, грубых царапин на поверхности шлифа и является подготовительной операцией перед полировкой.

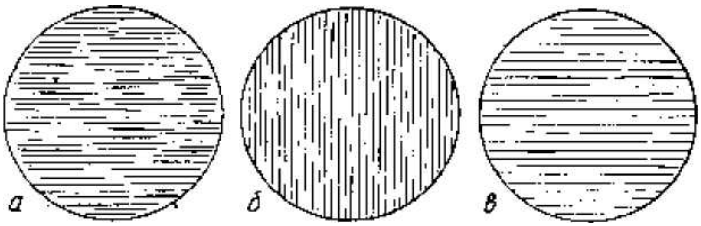


Рис. 31. Поверхность шлифа после обработки шлифовальной шкуркой разной зернистости

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. Шероховатость поверхности после шлифовки не должна превышать 0,08 мкм.

При 100-кратном увеличении под микроскопом 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 него натянут полировальный материал (фетр, сукно и др.), на который наносят частицы абразивных материалов – оксид алюминия, железа или оксиды хрома в виде водной суспензии.

При *химико-механическом полировании* 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 целесообразно начинать с рассмотрения микрошлифа «в нетравленом 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 нетравленого микрошлифа обнаруживают также микропористость – дефект, встречающийся чаще всего в отливках и влияющий на свойства металла. После просмотра нетравленого шлифа для более полного изучения структуры сплава шлиф подвергают процессу травления. Существует несколько методов травления, различающихся по воздействию на поверхность металла:

Травление методом избирательного растворения фаз основано 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, которая зависит от состава изучаемого сплава и состава раствора, легко устанавливается экспериментально) вынимают его. Если полированная поверхность стала слегка матовой, травление считается законченным, и шлиф сразу же промывают водой, затем – спиртом и высушивают фильтровальной бумагой.

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

При *травлении 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 разница в скорости испарения вещества внутри зерна и в пограничном слое. Обычно в граничных зонах, обогащенных примесями, испарение происходит ускоренно, и поэтому они четко выявляются, без какого-либо предварительного травления.

Контрольные вопросы:

1. Молекулярные и надмолекулярные структуры полимеров и биополимеров.
2. Теория Каргина-Китайгородского-Слонимского о структурообразовании аморфных полимеров.
3. Теория Тарнбалла-Фишера о структурообразовании в конденсированных системах.
4. Исследование наноструктуры полимеров методами ядерно-магнитного резонанса.
5. Методы дифракции, электронно-магнитных излучений.
6. Методы электронной микроскопии. Растровый электронный микроскоп.
7. Изучение микроструктуры полимеров посредством поляризационного микроскопа.

Глава 6. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Использование полимерных материалов в конкретных целях обусловлено определенным комплексом их физических свойств и главным образом высокой прочностью в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям, что определяется специфическим строением полимеров, а именно: наличием двух видов связей, резко различающихся энергией и длиной. Это прочные химические связи между атомами в цепи и значительно более слабые межмолекулярные связи между цепями.

Свойство твердого тела сохранять целостность при возникновении напряженного состояния, которое может возникнуть под действием как внешних, так и внутренних сил (внутренние напряжения) называется прочностью. Механическая прочность – сопротивление механическим воздействиям.

Прочность характеризуется величиной разрушающего напряжения ($\sigma_р$). Оно может определиться при разных видах деформации (растяжение, сжатие, изгиб и т. д.) в различных внешних условиях (температура, скорость деформации). Под действием внешних нагрузок происходит разрушение тела в результате разрыва связей между элементарными частицами (атомы, молекулы, ионы), которые его образуют, 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 ($\sigma_{хр}$).

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, как правило, характеризуется величиной максимальной деформации (ε).

Значение ε зависит от внешних факторов, температуры, вида деформации и скорости воздействия напряжения (σ). Разрыв хрупкого тела характеризуются малыми значениями ε (доля %), а эластичного полимера – значениями, достигающими сотен и тысяч %.

В зависимости от условий испытания в материале могут возникать различные виды деформаций. В статических условиях, при постоянном значении σ (или ε), деформация материала характеризуется временем воздействия силы до разрушения образца – долговечностью (статическая усталость), обозначаемой $\tau_р$. Воздействие на материал нагрузки со скоростью 5–20 м/мин, сопровождающееся его разрушением, называется *ударным разрушением,* а работа, затраченная на этот процесс и отнесенная к единице поверхности разрушения, – *удельной ударной вязкостью.*

Прочность полимерного материала, испытанного при многократных деформациях, вызывающих ухудшение его свойств и заканчивающихся разрушением, характеризуется *сопротивлением утомления* и называется *усталостью.* Это характеристики прочности при динамическом режиме испытания.

Наиболее распространенной является оценка деформационно-прочностных свойств материала с помощью диаграмм напряжение – деформация (σ – ε).

На рис. 32 показаны различные виды диаграмм σ – ε полимеров, получаемых при постоянной скорости растяжения. В стеклообразных (рис. 32 *г*) полимерах верхняя кривая *2* характерна для образцов полимеров, растягиваемых однородно, а нижняя кривая *1*, с пределом текучести, – для образцов, способных претерпеть холодную вытяжку с образованием шейки.

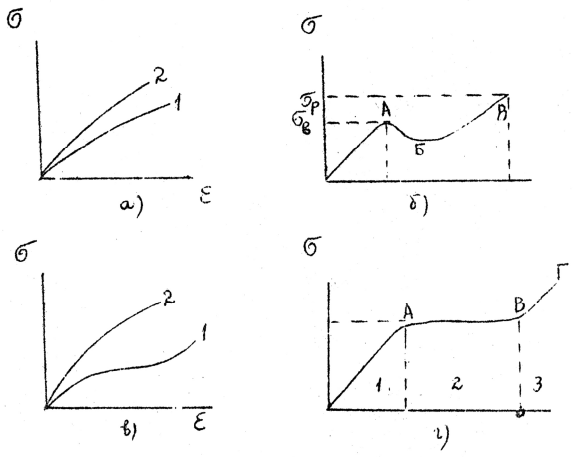


Рис. 32. Основные типы деформационных кривых при растяжении полимеров:
а - жестких и хрупких; ниже $T_{хр}$; б - жестких и пластичных, между $T_{хр}$ и $T_{ст}$; г - закристаллизованных, ниже $T_{пл}$

При небольших напряжениях ($\sigma < \sigma_р$) для полимеров характерны малые обратные деформации, описываемые законом Гука. При достижении некоторого критического напряжения $\sigma_р$ (критическая деформация $\varepsilon_р$) в образце возникает локальное сужение (шейка). При дальнейшем растяжении образца сечения исходной и суженой зон остаются неизмененными; 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 ($T_{ст}$) и плавления ($T_{пл}$) 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, у кристаллических – скачкообразно. 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 ($\sigma_в$) и температуры (Т):

$$\tau = \tau_o^{'} exp(\frac{U_c - a\sigma b}{kT}), \qquad (41)$$

где $\tau_o^{'}$ – постоянная;

U_c – энергия активации процесса релаксации;

α – постоянная, зависящая от величины сегмента цепи;

k – постоянная Больцмана.

Величина $\sigma_в$ зависит от скорости (σ_e) деформации:

$$\sigma_e = B + Ce_n U_o; \qquad (42)$$

где В и С – 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 $\sigma < \sigma_e$.

Явление постепенного развития деформации твердых полимеров в процессе эксплуатации изделий из них получило название *ползучести*. По общей величине деформации ползучести невозможно судить о том, что явилось причиной ее развития, но при определенных условиях общую деформацию можно разделить на необратимую и обратимую. 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 (ползучесть). Для ускорения релаксации нагревать можно лишь полимеры, не подвергающиеся химическим превращениям (деструкция, структурирование).

Второй способ связан с измерением деформации полимера во времени. Зависимость общей относительной деформации линейного полимера при постоянном напряжении $\sigma_т$ выражается кривой ползучести (рис. 33).

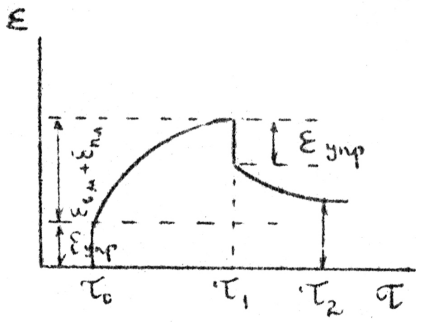


Рис. 33. Временн***а***я зависимость относительной деформации

Для упругого тела деформация точно следует за напряжением во времени; при последовательном нагружении и разгрузке, достигнув предельного значения, она падает до нуля.

Иначе происходит деформация во времени для вязкоупругого тела (рис. 33). 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). Спустя время, 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:

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = I(t) = I_1 + I_2 + I_3 . \qquad (43)$$

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

6.1. Особенности деформации полимеров

От низкомолекулярных веществ полимеры отличаются 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 с присущим ему дальним порядком. Жидкое (аморфное) состояние характеризуется наличием только ближнего порядка, и полимеры могут быть в различных физических состояниях (рис. 34):

1 – область стеклообразного состояния (напряжение по закону Гука пропорционально деформации);

2 – область высокоэластичного состояния (напряжение увеличивается на величину, пропорциональную скорости деформации):

$$\sigma = E_l \varepsilon + \eta \frac{dE}{dt} .$$

3 – область вязкотекучего состояния (величина η_{lo}– высокоэластическая вязкость в вязкотекучем состоянии);

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

где η – вязкость жидкости (принята независимой от скорости деформации);

4 – вынужденное эластическое состояние;

5 – вынужденное пластическое состояние.

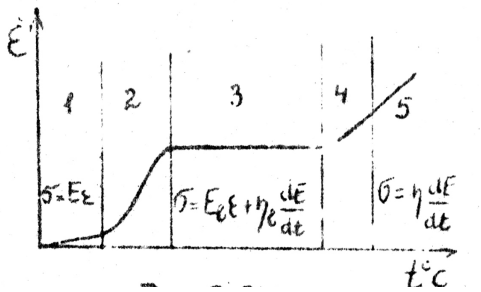


Рис. 34. Термомеханика аморфного полимера

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 разветвленности 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: 1) по мере ориентации цепей прочность переходит от прочности межмолекулярных связей для неориентированных полимеров к прочности химических связей в ориентированных полимерах; 2) в ориентированных цепях микротрещины ориентируются вдоль цепей – их прорастание в продольном направлении происходит значительно быстрее, чем в поперечном; 3) при ориентации в продольном направлении происходит выравнивание внутренних трещин и дефектов.

6.2. 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 др. 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 иногда приводит к разрыву химической связи в основной цепи полимера. Вероятность разрыва определяется множителем $\exp[(u_o - v_в)/_{RT}]$.

Повышенная температура (Т) и применимое напряжение увеличивают вероятность разрыва, особенно перенапряженных связей, которые возникают, например, в кристаллических

полимерах, 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. Они имеют форму диска и расположены перпендикулярно направлению нагружения. Возникают только под нагрузкой, не «залечиваются» после снятия нагрузки и могут сливаться, образуя более крупные трещины; некоторые из них обнаруживаются лишь методом рентгеновской дифракции под малыми углами, другие – в световой микроскопии.

Трещины возникают не мгновенно, а спустя некоторое время после приложения нагрузки. Затем образуются новые трещины; 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, и он разрывается.

Растрескивание происходит под влиянием внутренних и внешних напряжений. *Внутренние напряжения* возникают в процессе изготовления образца, например, при растекании полимера в пресс-форме при литье под давлением или прессованием. *Внешние напряжения* появляются в местах 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 полимера.

6.3. Машины для физико-механических испытаний полиграфических материалов

Особенности физико-механических и технологических свойств полимерных материалов обусловливают соответствующие требования к средствам их испытаний. В работе с полимерными материалами используется разнообразная номенклатура машин и приборов, которые в зависимости от назначения и области применения можно подразделить на две группы:

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

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

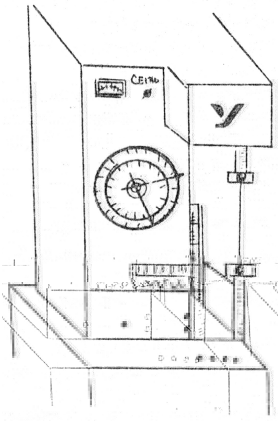


Рис. 35. Общий вид разрывной машины УРМ-05, на которой можно провести испытание на растяжение и сжатие образца

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.

Устройство и принцип работы разрывной машины (рис. 35). 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 5–500 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 вверху неподвижной траверсой. 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. Все показывающие приборы, механизмы управления и самопишущий прибор размещены на панели, которая 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 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 кг с. 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 линеек: 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 включателя.

Тумблером задается автоматический или ручной режим работы. Переключателем устанавливается соответствующая предельная нагрузка рукоятками – «Установка нуля точно», «Установка на нуль грубо»; рабочая стрелка шкалы нагрузок устанавливается на нуль. 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 нуль контрольной и промежуточной стрелок производится ручкой. Скорость деформации регулируется ручками с соответствующими надписями. Ручкой включается и 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 опустить 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:

- наибольшая предельная нагрузка 250 кгс;
- число диапазона измерений нагрузки 3;
- допустимая погрешность при нагружении ± 1 %

от измеряемой нагрузки;

- скорость нагружения 0 – 10 мм/мин;
- потребляемая мощность, кВт – 0,5.

Машины для ударных испытаний

Техническая характеристика маятникового копра КМ-0,5:

- 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 – ±4 %;
- углы зарядки маятника:

наибольший – 160 ± 2°

наименьший – 74 ± 2°

- 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.

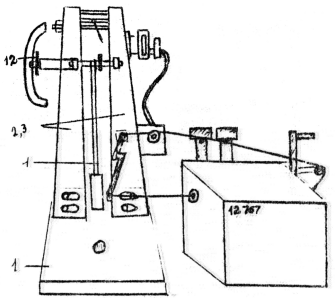


Рис. 36. Общий вид маятникового копра

Устройство и принцип работы маятникового копра КМ-05. Коптер (рис. 36) 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, увлекая 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 40–100 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 (*y*), 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:

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

Шкала прибора градуирована в кгс/см, и по ней можно прочитать без дополнительных подсчетов величину работы, затраченной 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. Применяемый метод основан на определении двух отношений, а именно: 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 ГОСТ 11262-76 на разрывных машинах, описанных выше.

Подготовка к испытанию. Для испытания применяют образцы. Параметры и типы образцов указаны на рис. 37 и в табл. 9. 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 и ровную поверхность – без вздутий, сколов, трещин и других дефектов. Перед испытанием проводят кондиционирование образцов, измеряют толщину (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.

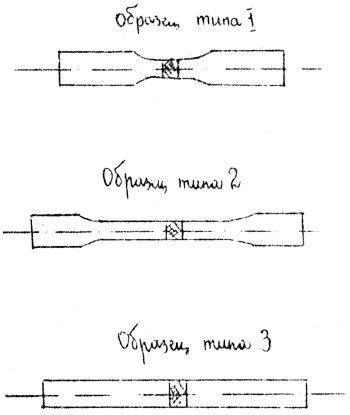


Рис. 37. Типы образцов

Таблица 9

Параметры и типы образцов, применяемых для испытания пластмасс

Параметры образцов	Типы образцов		
	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/мм^2, 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, мм^2.

Относительное удлинение при разрыве (ε_p) вычисляется по формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_c} \cdot lCO,$$

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 марка материала; число

образцов, взятых для испытания; тип образца и метод его изготовления; наименование (или марка) испытательной машины и диапазон скоростей перемещения захватов при испытании; тип и марка 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; дата испытаний и обозначение стандарта.

6.4. Термомеханические свойства полимеров

Из разнообразных физических свойств, важных для использования полимеров в качестве полиграфических материалов, наибольшее значение имеют типичные для своеобразной молекулярно-физической структуры полимеров растворимость и механические свойства, а также изменения их в связи с температурой. *(Особенности растворимости полимеров и олигомеров будут рассмотрены в разделах, посвященных связующим и клеям)*.

Обратимся к механическим свойствам полимеров, которые определяются, прежде всего, тем, в каком из двух возможных для них – твердом или жидком – агрегатном состоянии полимеры используются. В жидком агрегатном состоянии их механические свойства характеризуются вязкостью, 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 развертывания макромолекул и ориентации их вдоль потока. Ориентация макромолекул в потоке или при растяжении используется при формовании 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 данном разделе вязкость полимеров рассматривается лишь в связи с изменениями их физического состояния)*.

Изменение физического состояния и механических свойств удобно проследить на примере полимеров линейного строения. При достаточно высокой температуре энергия теплового движения 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 приложенной силы. Это характерно для вязкотекучего состояния, свойственного жидкому агрегатному состоянию полимеров.

По мере охлаждения величина тепловой энергии уменьшается. Когда она станет меньше энергии молекулярного притяжения, подвижность молекул (взаимное перемещение) сменяется фиксированием их положения относительно друг друга, и 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 состояния в стеклообразное с аморфной структурой.

Практическое отверждение при переходе в стеклообразное состояние отмечено как возрастание вязкости до бесконечно

большого значения. Можно считать, что этому соответствует вязкость около 10^{13} пуаз.

В твердом агрегатном состоянии в кристаллических и в стеклообразных телах силы взаимодействия между элементами структуры (молекулы, полярные участки молекул, ионы) при малых расстояниях между ними и плотной упаковке велики. Энергия такого 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, так как они короткодействующие. Поэтому твердые тела неспособны 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 схемы (рис. 38), показывающей переход из свернутой конформации в вытянутую для цепи, состоящей всего из 15 углеродных атомов:

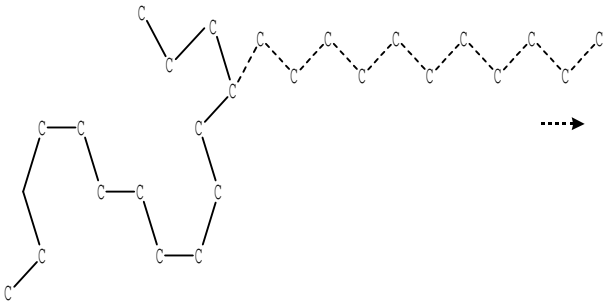


Рис. 38. Деформация линейной макромолекулы при конформационном переходе

Данная деформация достигается без изменения межатомных расстояний и валентных углов, лишь в результате вращений вокруг валентных направлений, что требует значительно меньших усилий, чем деформирование упругих твердых тел с преодолением сил взаимодействия и внутренней энергии. Эти деформации обратимы, так как после снятия растягивающей нагрузки тепловое движение возвращает молекулярные цепи в свернутые конформации, соответствующие среднестатистическому состоянию при данной температуре.

Способность полимеров к большим обратимым деформациям под действием малых сил носит название *эластичности,* или *высокоэластичности,* в отличие от *упругости,* свойственной обычным твердым телам. Физическое состояние полимеров, в котором они проявляют такие свойства, называется *эластическим*.

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

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

Таким образом, характерным для полимеров является эластическое состояние, где 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 (сталь) модуль растяжения = $2 \cdot 10^6$ 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. С этой целью используют упрощенный, но вполне объективный метод снятия термомеханических кривых: испытуемый образец в стеклообразном состоянии подвергается нагрузке, 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. 39).

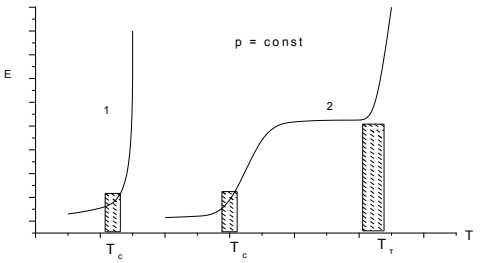


Рис. 39. Термомеханические кривые:
1 - аморфные низкомолекулярные и олигомерные вещества;
2 - высокомолекулярные вещества

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 (рис. 39, кривая 1) 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 (рис. 39, кривая 2), 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, обусловленному температурой текучести ($T_т$). 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. Кристаллическая структура формируется при охлаждении полимера 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.

Если охлаждение медленное, и сегменты макромолекул успевают ориентироваться и кристаллизоваться, то эластичность снижается благодаря переходу в кристаллическое фазовое состояние. От стеклообразного состояния оно отличается правильностью структуры, плотностью упаковки, более сильной энергией взаимодействия и, как результат, большей механической прочностью.

Для обратного перехода закристаллизовавшегося полимера в эластическое состояние требуется большая энергия. Поэтому такой переход происходит при более высокой температуре стеклования, чем 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.

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.

Контрольные вопросы:

1. Особенности деформации полимеров.
2. Механизм разрушения полимеров.
3. Машины для физико-механических испытаний полимеров.
4. Термомеханические свойства полимеров.
5. Термомеханические кривые аморфных и кристаллических полимеров.

Глава 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИГРАФИИ

Пластмассы (как и эластичные материалы) в полиграфии применяются для изготовления печатных форм, пробельного материала, красочных валиков и др. В учебнике рассмотрены общие вопросы, связанные с их структурой, физическими и технологическими свойствами [10–24].

Основой пластмасс являются термопластичные полимеры, т. е. материалы, которые, будучи стеклообразными, при обычной температуре, способны при нагревании обратимо переходить 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 малый вес, химическая инертность, разнообразие оптических, электрических и других физических свойств, несложные методы механической обработки.

Но наиболее важными достоинствами пластмасс являются простота и легкость массового изготовления из них изделий самых разнообразных и сложных форм. Именно по этому признаку они стали называться *пластическими массами.* Однако общепринятое название условно и не соответствует его физическому смыслу.

Пластичность – это способность сохранять форму (испытывать упругие деформации) при малых нагрузках, а также легко и необратимо деформироваться при повышенных нагрузках. Примером пластичных материалов являются глина, пластилин и пр.

Пластмассы на эти материалы совершенно не похожи. Пластмассы прочны и упруги, но формовать их нельзя, так как при повышенных нагрузках они разрушаются. Формовка изделий из пластмасс производится при нагревании, в их вязкотекучем состоянии. Тогда из пластмасс действительно легко формовать изделия практически любой формы методами штамповки, прессования, горячего вальцевания, литья под давлением и пр. Отсюда термин *термопластичность*, или способность к пластическим деформациям при повышенной

температуре. Следует отметить, что этот термин также неточен, так как не учитывает различия между *пластичностью и текучестью,* заключающегося 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.

Пластмассы как технические материалы могут иметь разный состав. Некоторые, например, органические стекла, состоят лишь из соответствующего полимера (полистирол, полиакрилаты) без каких-либо добавлений. В общем случае пластмассы, помимо термопластичного полимера, могут содержать ряд других компонентов. Важнейшие из них – 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. 10). Они также улучшают текучесть массы при формовании. Необходимость в пластификаторах связана с тем, что большинство стеклообразных полимеров излишне жесткие 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, полигликоли. 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 оптимальное количество пластификаторов, учитывая необходимое повышение деформируемости и обеспечение прочности.

Таблица 10

Влияние количества трикрезилфосфата на механические свойства полихлорвинила

Содержание трикрезилфосфата 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 и обретении элементов эластичности. *(Цель замечаний по поводу общепринятой терминологии – не ее изменение, а разъяснение физического смысла процессов, что необходимо для лучшего уяснения сущности технологических свойств материалов).*

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 фенол-формальдегидные смолы, получаемые поликонденсацией фенола с формальдегидом. Чтобы изготовить термореактивный материал, для процесса поликонденсации надо взять сам фенол, а не производные его с замещением в пара-положении. Тогда образование промежуточных продуктов (фенолоспирты) 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 реакционноспособности материала. Таковы, в сущности, вулканизация каучука, пленкообразование высыхающих растительных масел и подобных им материалов, химическое отверждение клеев, фотополимеризация, изготовление эластичных полиэфируретановых валиков. Как показывает этот перечень, методами химического отверждения можно готовить материалы, очень различающиеся по свойствам: как весьма упругие и жесткие, так и в разной степени эластичные.

Эластичность линейных полимеров начинает проявляться при достаточно большой степени полимеризации, когда макромолекулы будут настолько длинными, что способность к конформационным переходам перекроет 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 пока используются 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° С.

При изготовлении из каучуков резиновых изделий прибегают к вулканизации, которая заключается в химической обработке смеси с наполнителями, пластификаторами и вулканизующими агентами. Они 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, при описании линейных полимеров, особое внимание уделялось их специфическому свойству – эластичности. Вопросы прочности эластичной структуры оставались «в стороне». 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*. Это придает системе некоторую незначительную прочность, так как 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 одновременно проявляют и пластичность. При вулканизации же образуется прочный каркас благодаря химическим связям. Прочность и жесткость растут в зависимости от степени вулканизации, а также 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 *эбонита.*

Помимо каучуков, в качестве основы эластичных изделий используются и другие материалы, способные образовывать пространственную структуру под действием вулканизующих агентов. Например, получение резиноподобного материала *фактиса* из льняного масла, вулканизуемого серой или 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, что выражается в способности к деформациям, которые по своей величине 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. Данное свойство (*вынужденная эластичность)* наблюдается при температурах ниже обычной температуры стеклования; 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 основу тонкого слоя, механические свойства которого, помимо всего, должны обеспечить сопротивление разрушению в процессе использования полиграфической продукции.

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 отвечает требованию эластичности покрытия.

В случаях, когда собственная эластичность полимера – основы данного полиграфического материала – недостаточна, прибегают к повышению эластичности и снижению температуры стеклования посредством введения пластификаторов или иной модификации. Использование пластификаторов для регулирования эластичности является общим приемом почти для всех случаев практического использования полимеров.

Контрольные вопросы:

1. Термопластичность и пластмассы.
2. Влияние пластификатора и наполнителей на физико-механические свойства полимеров.
3. Термореактивность олигомеров.
4. Влияние степени вулканизации на прочность и жесткость полимеров.
5. Способы повышения эластичности и снижения температуры стеклования полимеров.

Глава 8. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДОПЕЧАТНЫХ ПРОЦЕССАХ

8.1. Общие сведения о светочувствительных копировальных слоях

Копировальные слои – это тонкие пленки светочувствительных полимерных или олигомерных составляющих, нанесенные на поверхность металла-основы, которые способны изменять свои физико-химические свойства (растворимость, твердость и т. д.) под действием ультрафиолетового излучения.

Итак, 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 диазосоединений;

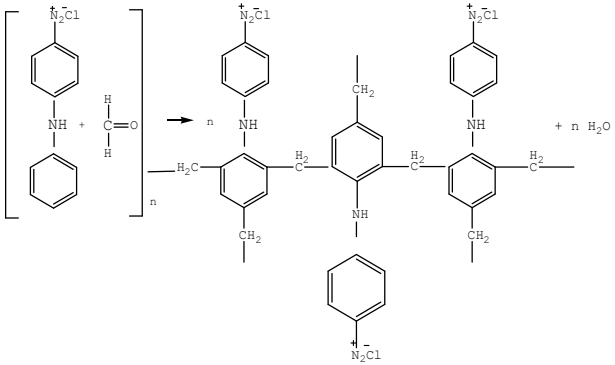
2. Фотополимеризующиеся слои;

3. Светочувствительные диазосоединения.

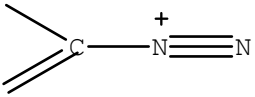
1. Слои на основе диазосоединений (полимеры, очувствленные диазосоединениями, например, ПВС, или поливинилпирролидон с диазосмолой) применяются для предварительного очувствления полиметаллических пластин (углеродистая сталь-медь-хром), на которых изготавливаются полиметаллические офсетные формы с химическим 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, улучшающим технологические свойства слоев (кислотоустойчивость, пленкообразование и т. д.).

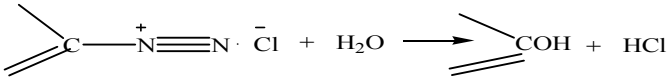
Типичным примером диазосмолы может служить продукт поликонденсации 1-диазо-4,4-дифениламина с формальдегидом.



Формальдегид образует метиленовые мостики между ароматическими ядрами, в результате чего получается высокомолекулярный смоловидный продукт, легко растворимый в воде, что вызвано присутствием гидрофильных ионных диазониевых групп



Под действием лучистой энергии протекает типичная по гетеролитическому механизму для фотолиза диазониевых солей реакция:



В результате этой реакции, в которой гидрофильные ионные группы исчезают, диазосмола теряет растворимость в воде. Диазосмолы указанного типа обладают хорошей темновой сохраняемостью и относительно высокой

светочувствительностью, но сами по себе они 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), 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. 40 в упрощенной форме изображены основные компоненты пластины. Серый фон – полимерное связующее, эллипсы (I) – фотоинициаторы, прямоугольники (М) – молекулы мономера. Фотополимеризация начинается, когда УФ-лучи с максимальной длиной волны 365 нм во время основной экспозиции воздействуют на пластину через маску, пленочный негатив.

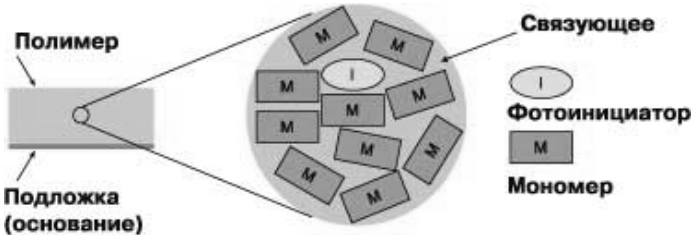


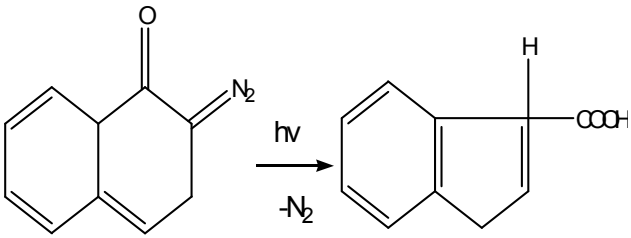
Рис. 40. Основные компоненты фотополимерной формной пластины

Под действием света, в результате радикальной фотополимеризации, в фотополимеризующейся композиции (ФПК) происходит фотоструктурирование с потерей растворимости слоя. Радикальная полимеризация – это сложная цепная реакция, протекающая в три последовательные стадии: *инициирование цепи, рост, обрыв цепи*. Фотополимеризующиеся копировальные слои состоят из светочувствительных ненасыщенных соединений (олигомеры и мономеры), 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 (полимер) 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, ортонафтохинон-диазиды – ОНХД) с введением некоторых компонентов – пленкообразующие смолы, гидрофобизующиеся 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.

8.2. 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.

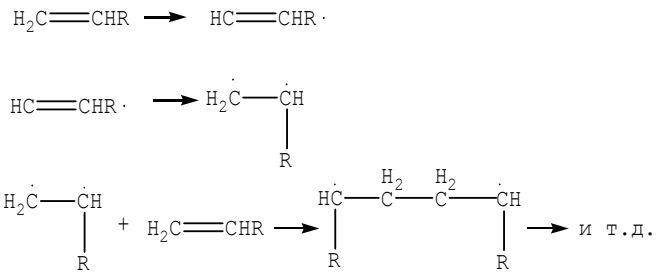
Процесс фотополимеризации состоит из инициирования, т. е. образования свободных активных радикалов в ФПК, роста

цепей (полимеризация) и обрыва их. Инициирование происходит в результате облучения композиции, а также при распаде введенного в нее фотоинициатора.

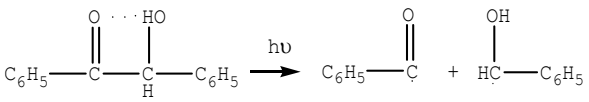
Под действием света в процессе фотополимеризации квант света переводит молекулу из основного состояния в возбужденное. При этом происходит избирательное поглощение кванта света, необходимое для активации той или иной отдельной связи или группы в данной молекуле.

Из уравнения $\Delta E_1 = h\frac{c}{\lambda}$ видно, что с уменьшением длины волны излучения ее энергия увеличивается, поэтому при коротковолновом УФ-излучении перевод молекул в возбужденное состояние происходит легче.

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:

$$ROM^{\cdot} + M \longrightarrow ROM_2^{\cdot}$$

$$ROM_n^{\cdot} + M \longrightarrow ROM_{n+1}^{\cdot}$$

В процессе фотополимеризации непрерывно уменьшается концентрация мономеров (олигомеров) и происходит образование цепей, которые могут взаимодействовать друг с другом. Для ограничения роста цепей, а также обеспечения стабильности свойств ФПК при хранении и действии на них тепла, 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, чем у исходных соединений, физико-химическими и механическими свойствами. Как правило, в результате у ФПК повышаются 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 актиничным излучением являются УФ-лучи. Это чаще всего производные целлюлозы, олигоэфиракрилаты, олигоэфирмалеинаты, олигоуретанакрилаты, метилметакрилаты, полиамиды. В качестве фотоинициатора применяют бензоин, α-хлорантрахинон или бензофенон; ингибитором может быть гидрохинон, а для повышения светочувствительности используют 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 после проявления ФПФ для придания ей большей 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) – это жидкие олигомерно-мономерные смеси. После экспонирования через негатив печатающие элементы приобретают твердость и нерастворимость.

ФПФ имеют ряд преимуществ перед металлическими формами:

- изготовление фотополимеризующихся пластин (ФПП) на основе ТФПК и гомогенной смеси ЖФПК происходит централизованно, что дает возможность нормализовать получение форм и гарантировать стабильность их физико-химических и механических свойств;

- сокращается время изготовления ФПФ на основе ТФПК и ЖФПК, снижается трудоемкость процессов и сокращаются затраты на их производство;

- в связи с исключением кислотного травления и отсутствием вредного испарения расплавленного металла улучшаются условия труда, и не загрязняется окружающая среда;

- значительно сокращаются производственные площади для изготовления ФПФ;

- изготовление комбинированных (иллюстрационно-текстовые) ФПФ упрощается, так как вымывание пробельных участков производится в одном режиме и не зависит от сложности формы.

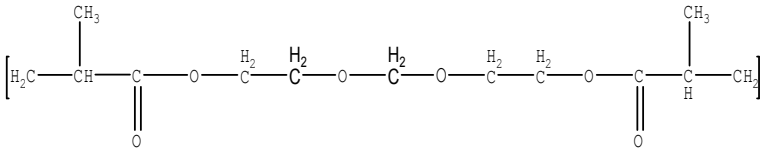
Наиболее широко используются ФПФ, изготовленные на основе ТФПК. На полиграфические предприятия поступают готовые светочувствительные пластины, и для изготовления формы требуется провести только две технологические операции: экспонирование и вымывание пробельных участков.

Фотополимеризующаяся пластина (ФПП) представляет собой тонкий (из металла или пластмассы) лист, на который предварительно нанесены адгезионно-противоореольный, а затем фотополимеризующийся слои.

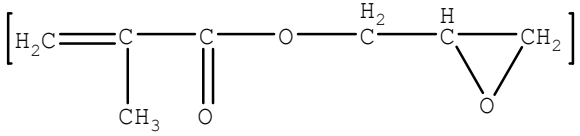
ТФПК имеют примерно следующий состав: основной полимер – ацетосукцинат целлюлозы (АСЦ)

$$\left[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x \cdot (OCOCH_2CH_2COOH)_y \cdot (OH)_{3-(x-y)} \right]_n,$$

образующийся при действии на ацетилцеллюлозу янтарной кислоты; сшивающие агенты, которые способствуют образованию трехмерной структуры – триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3)



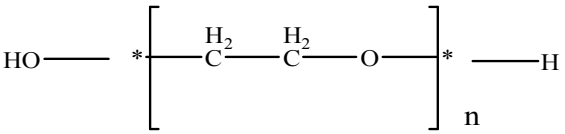
и глицидилметакрилат (ГМА)



фотоинициатор α-хлорантрахинон

$$\left[C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3Cl \right]$$

пластификатор – полиоксиэтилен (ПЭГ)



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

Под действием 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 40º С. При этом щелочь взаимодействует со свободными карбоксильными группами АСЦ, превращая АСЦ в водорастворимую соль. Вместе с АСЦ удаляется непрореагировавшие и другие компоненты.

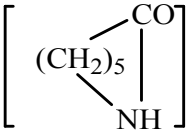
После высушивания фотополимерных копий их доэкспонируют в течение 3–5 мин.

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, так как

требуется предварительный синтез полимера, нанесение фотополимеризующегося слоя на подложку.

В настоящее время для изготовления пластин используют композицию с более дешевым основным полимером – ацетофталатом 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 ($H_2N(CH_2)_6NH_2$), ε-капролактама



и адипиновой кислоты [$HOOC(CH_2)_4COOH$].

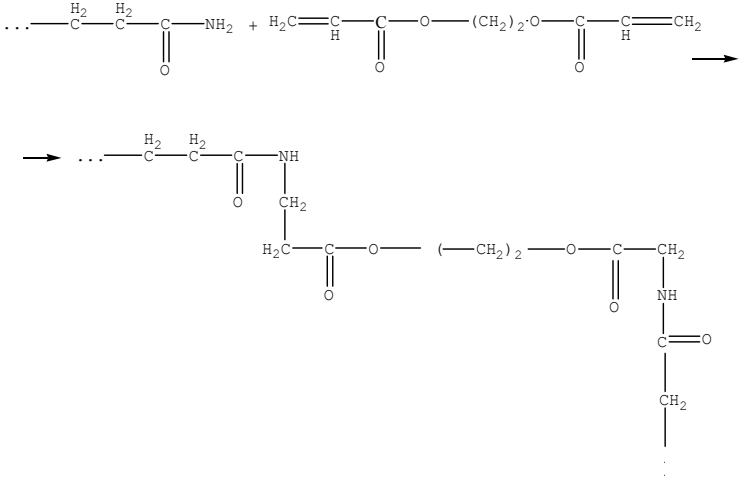
Полиамид марки П-548 получают из тех же исходных продуктов, что и марки П-54, но с добавлением себациновой кислоты.

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 (марки П-54 и П-548) в этаноле, сшивающего агента (акриловая кислота и диакрилатэтиленгликоль), фотоинициатора (бензоин), ингибитора (гидрохинон).

При введении в ФПК сшивающего агента с двумя или более функциональными группами (акриловая кислота и диакрилатэтиленгликоль) 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:



С образованием пространственной сетчатой структуры печатающие элементы теряют способность растворяться, плавиться и приобретают механическую прочность, пробельные же участки легко вымываются спиртом или водно-спиртовой смесью.

ФПФ на основе смешанных полиамидов имеют высокую прочность, тиражестойкость, устойчивы к действию органических растворителей, обладают высокой разрешающей способностью. Работы по использованию смешанных полиамидов как основы ТФПК ведутся в направлении создания водорастворимых сополиамидов.

ЖФПК представляют собой вязкие гомогенные смеси, которые обладают определенными реологическими свойствами, не оказывают вредного действия на работающих и окружающую среду, обеспечивают высокие репродукционно-графические и печатно-технические свойства печатной формы и дают минимальную усадку при ее изготовлении. Обладать этими

свойствами может только многокомпонентная композиция, в которую входят олигомеры, способные к фотополимеризации, сшивающие агенты, фотоинициатор, наполнитель, ингибитор, пластификатор и другие целевые добавки.

При изготовлении форм на основе ЖФПК используют разъемную прозрачную кассету, состоящую из полукассет. На 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.

Чтобы изготовить 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, обладающий максимальной поглощающей способностью в коротковолновой области спектра.

Для образования пространственного сетчатого полимера олигомеры и мономеры должны иметь две (или более) функциональные группы. Чтобы рабочие свойства ЖФПК не изменялись 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 (≈ 10нм) структуры образуется крупноглобулярная (≈ 40нм). 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, 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 неодинаковы. 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 накапливания 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 пока недостаточно изучены.

При облучении ЖФПК люминесцентными лампами, максимум излучения которых находится в области 360–370 нм (что почти совпадает с фотоактиничностью 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-щелочной), растворителях, используемых для связующих печатных красок и смывочных веществ.

Вымывание незаполимеризовавшейся ФПК с пробельных участков протекает медленно (15−20 мин), так как в начале процесса она набухает, а потом, по мере увеличения расстояния между макромолекулами и ослабления межмолекулярных связей, происходит ее растворение в водно-щелочном растворе.

ФПФ, изготовленные на 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 получаются 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, у которой всегда есть 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. Изготовление форм из ЖФПК

более экономично, чем из ТФПК, так как совмещаются процессы получения полимера и образования печатающих элементов.

Наибольший экономический эффект при использовании форм на основе ЖФПК наблюдается при печатании высокоиллюстрированной книжной продукции тиражом около 25 тыс. экземпляров.

Контрольные вопросы:

1. Общие сведения о светочувствительных копировальных слоях.
2. Полимерные материалы для изготовления печатных форм.
3. Состав фотополимеризующихся композиций (ПФК).
4. Преимущества фотополимеризующихся форм перед металлическими;
5. Действия УФ-излучений на светочувствительную пластину.
6. Что представляют собой жидкие фотополимеризующие композиции (ЖФПК) и твердые фотополимеризующие композиции (ТФПК)?

Глава 9. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПЕЧАТНЫХ ПРОЦЕССАХ

9.1. Связующие для печатных красок

Общие требования к связующим. Печатные краски предназначены для создания методами полиграфической технологии черно-белых или красочных изображений. Поэтому они должны отвечать трем основным требованиям:

1) обладать комплексом оптических свойств и, прежде всего, иметь определенный цвет и высокую интенсивность;

2) обладать свойствами, необходимыми для проведения технологического процесса печатания, т. е. печатными свойствами;

3) закрепляться на оттисках.

Печатные свойства различаются в зависимости от вида краски. Но самым общим и обязательным требованием является смачивание краской печатной формы, запечатываемого материала и прилипание к ним. Для этого краска должна обладать свойством жидкости – текучестью. Между тем основной компонент каждой краски – красящие вещества являются твердыми. Ввести твердое красящее вещество в жидкую краску можно либо растворением красящего вещества в соответствующем растворителе, либо смешением нерастворимого порошкообразного вещества с жидкостью.

В первом случае используются растворимые красящие вещества, так называемые *красители.* При этом краска представляет собой гомогенную систему, или раствор красителя.

Во втором случае берут нерастворимые красящие вещества, так называемые *пигменты*, и краска представляет собой гетерогенную дисперсную систему, или пигментную суспензию (связующее).

По сравнению с растворами красителей пигментные суспензии имеют большую интенсивность, так как вследствие малой растворимости красителей в них можно ввести больше красящего вещества, чем в раствор. Изменение количества пигмента или наполнителя позволяет регулировать вязкость

краски, тогда как содержание красителя практически не влияет на вязкость раствора.

Растворы красителей впитываются в бумагу, что вызывает искажение изображения. Пигментные суспензии (связующие) впитываются гораздо меньше и образуют более четкие, без больших графических искажений, изображения. Поэтому в производстве печатных красок преобладает второй способ – изготовление красок в виде суспензий пигментов в жидкой среде. Связующие обеспечивают второе и третье основные требования, предъявляемые к печатным краскам, а именно: печатные свойства и закрепление.

Печатные свойства красок, характеризующие их поведение в процессе печатания, взаимодействие с запечатываемым материалом, способность к образованию качественного изображения существенно различаются в зависимости от предназначенности для печатания разными способами печати и различных видов печатной продукции.

Все разнообразие печатных свойств и весь ассортимент печатных красок зависят от разнообразия состава и свойств связующих. Другими словами, из одного и того же пигмента, изменяя состав связующего, можно приготовить краски, и для офсетного способа печати, и для высокого, и для трафаретного, и т. д.

Но общее и необходимое условие заключается в том, что связующее должно обеспечить образование из порошкообразного пигмента единой системы – суспензии пигмента с равномерным распределением частиц этого пигмента. Жидкая фаза связывает пигмент в единую, внешне однородную массу, обладающую всеми свойствами печатной краски. Этим и объясняется происхождение термина «связующее».

Краска должна быть стабильна в обычных понятиях коллоидной химии, т. е. кинетически и агрегативно устойчива. Для этого связующее должно хорошо смачивать частицы пигмента и стабилизовать их, а значит, содержать поверхностно-активные вещества с достаточно большой молекулярной массой, чтобы на поверхности частиц образовывались адсорбционные сольватные соли, предохраняющие их от агрегирования и уменьшения степени дисперсности.

Что касается собственно печатных свойств, то, не вдаваясь в детальное их рассмотрение, укажем, что для всех видов красок, печатные свойства сводятся к двум требованиям. Первое – это уже упоминавшаяся выше способность к смачиванию и прилипанию. Второе – иметь вязкость, соответствующую данному технологическому процессу печати, и возможность варьировать ее в некоторых пределах. Все это обеспечивается подбором состава связующего, который зависит от того, как обеспечивается третье – основное – требование к краске – закрепление на оттиске.

Надо добавить, что к связующему предъявляется и ряд частных требований. Например, оно должно быть химически пассивно по отношению к пигменту и материалу формы, быть прозрачным и, по возможности, светлым, безвредным, дешевым и др.

Закрепление краски на оттиске заключается в том, что красочный слой, образующий печатное изображение, постепенно приобретает прочность, предотвращающую смазывание, перетискивание и отмарывание. Различают две стадии закрепления: «схватывание», или первичное закрепление и окончательное закрепление. «Схватывание» характеризуется таким состоянием краски на оттиске, когда она перестает смазываться при слабых воздействиях, и оттиски можно подвергать дальнейшей обработке, не допуская, однако, интенсивных механических воздействий. Закрепление достигается благодаря образованию твердой пленки из первоначально жидкого связующего.

9. 2. Способы закрепления связующих

В зависимости от вида печатной продукции, способа печати и других особенностей технологического процесса для затвердения краски используются различные химические и физические процессы:

- закрепление в результате химических процессов (химическое пленкообразование);
- закрепление в результате впитывания и отделения растворителя в процессе впитывания;
- закрепление в результате испарения растворителя;

- затвердевание растворов-пленкообразователей в комбинированных растворителях;
- закрепление при охлаждении расплавленных для печатания красок.

Практически все связующие составляются смешением целого ряда компонентов, предназначенных для обеспечения разнообразных свойств красок: пленкообразование, требуемая вязкость, стабильность и др.

Химическое пленкообразование. В этом случае жидкое связующее содержит реакционноспособные компоненты, которые после нанесения краски на оттиск вступают в реакцию полимеризации. Связующее загустевает, а затем затвердевает в результате образования полимерных структур трехмерного пространственного строения. Примером являются связующие на основе растительных масел, закрепляющиеся в результате окислительной полимеризации. Разрабатываются и применяются также связующие, затвердевающие в результате полимеризации, вызванной облучением (фотополимеризация), а также в результате полимеризации, вызванной введенным в состав краски отвердителем.

Окислительная полимеризация связующих на основе растительных масел. В производстве малярных, живописных и других видов краски издавна применялись природные материалы в виде высыхающих растительных масел. По химическому составу они представляют собой смеси эфиров глицерина и различных (главным образом непредельных) жирных кислот. Скорость пленкообразования и качество пленки возрастают с увеличением содержания непредельных кислот (линолевая, линоленовая, элеостеариновая).

Для количественной характеристики их содержания в маслах пользуются свойством непредельных соединений присоединять йод по двойным связям. Условной характеристикой степени непредельности является йодное число, или количество йода в граммах, присоединяющееся к 100 г масла. По способности к пленкообразованию растительные масла разделяются на «высыхающие», «полувысыхающие» и «невысыхающие». Из табл. 11 видно, что это соответствует изменению содержания непредельных кислот и йодного числа.

Таблица 11

Характеристика растительных масел, жирных кислот и их глицериновых эфиров (модели масел)

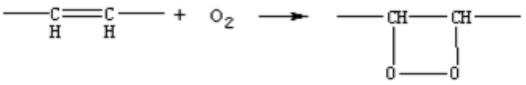
Наименование	Состав жирных кислот, %					Йодное число	Функциональность	Характеристика
	Насыщенных	Олеиновой	Линолевой	Линоленовой	Элеостеариновой			
Масло льняное	9-11	13-29	15-30	44-61		165-205	6	высыхающее
Масло тунгутовое	6-7	8-10			80-89	232-242	7-8	-//-
Масло подсолнечное	9	39	54			115-136	4-5	полувысыхающее
Масло хлопковое	22-25	30-35	40-45			101-120	4	-//-
Масло оливковое	10-15	80-85	5-10			90	3	невысыхающее
Олеиновая кислота						90	1	-//-
Линолевая кислота						182	2	-//-
Линоленовая кислота						274	3	-//-
Эфир глицерина и олеиновой кислоты						87	3	-//-
Эфир глицерина и линоленовой кислоты						174	6	высыхающее

Пленкообразование растительных масел является химическим процессом, происходящим с участием кислорода воздуха. Скорость процесса зависит от температуры, освещенности, от катализаторов. Например, в бескислородной среде льняное масло вовсе не образует пленки. На воздухе в темноте пленка образуется в течение 2 месяцев, при освещении – за 6−7 дней, в присутствии катализаторов – за 6–8 час., а при нагревании до 100° С – примерно за 1 час.

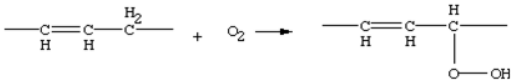
Способность к пленкообразованию зависит не только от количества двойных связей, но и от их расположения, т. е. от того, отделены ли они друг от друга метиленовыми группами, как в линолевой и линоленовой кислотах; образуют ли сопряженные системы двойных связей, как в элеостеариновой кислоте; являются ли изолированными, как в олеиновой кислоте. От этого будут зависеть и механизм окислительных превращений, и их скорость.

Рассмотрим общую схему процесса окислительной полимеризации. На первой стадии образуются перекиси (а) при действии кислорода по месту двойной связи и, главным образом, гидроперекиси (б), когда кислород реагирует с метиленовой группой, примыкающей к двойной связи и активированной ею:

а)



б)



Перекисные соединения нестойки и распадаются с образованием свободных радикалов, к примеру:

$$R{-}OOH \rightarrow RO + {\cdot}OH\ ;$$
$$2ROOH \rightarrow ROO{\cdot} + OH + H_2O\ .$$

Активные свободные радикалы претерпевают дальнейшие изменения: образование новых видов свободных радикалов:

$$RO{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R{\cdot}$$
$$OH + RH \rightarrow R + H_2O;$$

погашение активности радикалов:

$$R + R{\cdot} \rightarrow R{-}R;$$
$$R{\cdot} + RO{\cdot} \rightarrow R{-}O{-}R;$$
$$RO{\cdot} + RO{\cdot} \rightarrow R{-}O{-}O{-}R.$$

Существенно, что некоторые из этих превращений завершаются объединением двух молекул масла либо через углерод-углеродную связь R−R, либо через кислород с образованием эфирной R−O−R и перекисных связей R−O−O−R. Так как в молекулах масла содержится несколько двойных связей и каждая из них может окисляться, то постепенно объединяется все большее количество молекул (рис. 41).

При этом молекулы исходного масла схематически изображены в виде трех радикалов жирных кислот, соединенных глицериновым остатком. На схеме показано постепенное образование полимеров с пространственной структурой. Это сопровождается загустеванием, которое в пределе доходит до затвердевания.

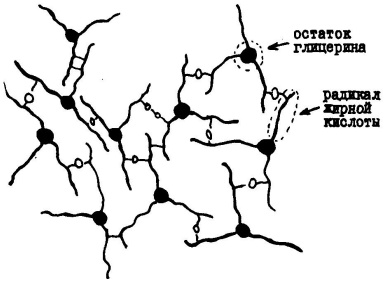


Рис. 41. Схема образования пространственной структуры при окислительной полимеризации растительного масла

Следует заметить, что здесь как-будто нарушается представление о роли функциональности, т. е. утверждение о том, что для образования пространственной полимерной структуры необходимо и достаточно наличия трех функциональных групп в молекуле. Однако оливковое масло с функциональностью 3 не образует пленки. Полувысыхающие хлопковое и подсолнечное масла с функциональностью 4−5 образуют, хоть и медленно, нетвердую пленку. Хорошую пленку образует льняное масло с функциональностью 6.

Причина повышенной функциональности (выше теоретически необходимого минимума) заключается в том, что в растительных маслах, помимо окислительной полимеризации, происходят различные побочные процессы окисления, в том числе деструктивные, на которые дополнительно расходуются двойные связи. Признаком побочных процессов является выделение летучих продуктов, обусловливающих характерный запах высыхающей краски.

Другая причина заключается в том, что в громоздких молекулах триглицеридов их контакты по местам двойных

связей затруднены вследствие редкого расположения. Поэтому в процессе пленкообразования используются не все имеющиеся двойные связи. Это подтверждается тем, что процессы деструктивного окисления продолжаются и после отверждения пленки, вызывая постепенное ее разрушение при длительном старении.

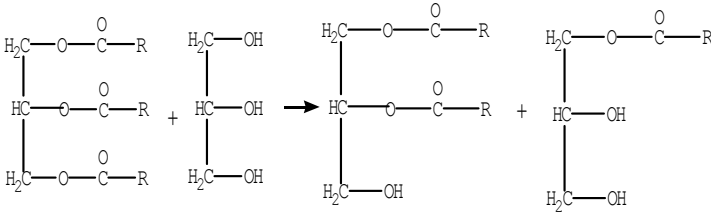
Льняное масло является типичным высыхающим растительным маслом. Однако, несмотря на хорошую пленкообразующую способность, оно не является связующим, так как, имея малую вязкость (около 0,5 пуаз), оно не обеспечивает рабочих свойств краски, ее стабильности как дисперсной системы. Поэтому льняное масло перерабатывалось в связующее путем продолжительной варки при температуре около 290−295° С в атмосфере инертного газа. Этот процесс называют *полимеризацией*, а получаемое связующее *полимеризованной олифой*. При высокой температуре молекулы льняного масла присоединяются по месту двойных связей. Происходит укрупнение молекул, повышается вязкость.

Процесс лишь условно называется полимеризацией, так как в олифе образуются продукты присоединения всего лишь двух, трех, максимум четырех молекул масла. В зависимости от требуемой вязкости олифы изменяется продолжительность полимеризации.

Долгое время полимеризованная олифа с вязкостью 10−20 пуаз широко использовалась для изготовления типографских и офсетных красок. В настоящее время в роли связующих вместо полимеризованной льняной олифы применяются новые, более качественные материалы. Полимеризованное льняное масло употребляется лишь как компонент связующего в виде продукта весьма непродолжительной варки с вязкостью всего около 1 пуаза. Это так называемое *вареное, или декапированное масло* Цель обработки масла не полимеризация, а разрушение природных антиоксидантов, тормозящих окислительную полимеризацию.

Алкидные олифы – связующие, закрепляющиеся в результате окислительной полимеризации и приготовляемые путем переработки высыхающих и полувысыхающих растительных масел. Производство состоит из трех стадий:

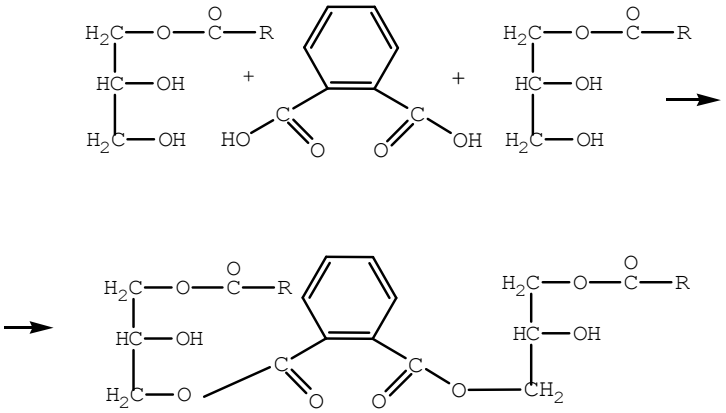
1. Обработка растительных масел многоатомными спиртами (алкоголиз) – глицерином (или пентаэритритом):



I II

При этом эфирные группы природного триглицерина обмениваются местами с гидроксильными группами глицерина, и образуется смесь моно- /I/ и /II/ диглицеридов. Соотношение их может изменяться в зависимости от соотношения масла и глицерина.

2. В смесь вводятся двухосновные кислоты, например фталевая или малеиновая, и проводится этерификация с образованием сложных эфиров. В зависимости от соотношения компонентов можно получить и более крупные молекулы:



3**.** Процесс завершается полимеризацией и, как результат, получением требуемой вязкости (от 20 до 200 пуаз) алкидных

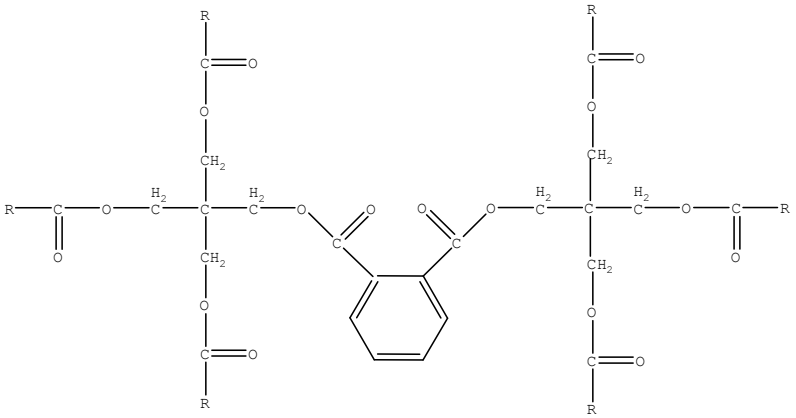
олиф. Алкидными они называются потому, что для соединения моно- и диглицеридов используются двухосновные кислоты. По названию кислоты и спирта изображенные на вышеприведенных схемах олифы называются *глифталевыми*.

Алкидная олифа как технический продукт состоит из смеси веществ различного строения, но наибольшее значение имеют те, в составе которых имеются крупные молекулы, содержащие больше радикалов жирных кислот, чем исходное растительное масло. Это определяет особые свойства алкидной олифы, так как означает увеличение ее функциональности по сравнению с функциональностью растительного масла. *(В приведенном примере показано строение молекул, содержащих 6 радикалов жирных кислот)*.

Если используется льняное масло с функциональностью, равной 6, то молекулы алкидной олифы, изображенные на схеме, будут иметь функциональность 12. Поэтому алкидная олифа имеет значительно лучшую пленкообразующую способность. Это открывает возможности переработки полувысыхающих масел в алкидные олифы с хорошей пленкообразующей способностью. Отметим также, что, помимо быстрого закрепления, алкидные олифы отличаются от полимеризованных тем, что в смеси с пигментами образуют более стабильные, с лучшими печатными свойствами краски.

Еще больше вариантов увеличения функциональности дает использование для алкоголиза четырехатомного спирта пентаэритрита. Строение полученной в результате этого процесса *пентафталевой олифы* приведено ниже на схеме:

Алкидные смолы – это такие же полиэфиры, как и алкидные олифы, но отличающиеся более высокой степенью полимеризации и представляющие собой более вязкие материалы (300−800 пуаз). В качестве связующих для изготовления красок используются растворы алкидных смол в маловязких растворителях и, в частности, в льняном масле.



Так же, как олифы, алкидные смолы выполняют в красках две функции. Во-первых, участвуют в пленкообразовании вследствие окислительной полимеризации наравне с льняным маслом, в котором они растворены; во-вторых, являются лучшими, чем олифы, стабилизаторами пигментной суспензии. Алкидные смолы облегчают диспергирование и равномерное распределение пигмента при изготовлении краски, а также снижают структурирование краски. Изменяя содержание алкидной смолы, можно регулировать вязкость, липкость и другие свойства краски.

Таким образом, история производства полиграфических красок показывает, что по мере развития требований технологии печати и возможностей химической промышленности изменялись формы использования окислительной полимеризации для закрепления красок.

Исходный материал – высыхающее растительное масло, будучи плен-кообразователем, не обеспечивает печатных свойств краски даже при печатании на ручных станках. Поэтому масло перерабатывалось в полимеризованную олифу.

Более совершенным материалом являлись алкидные олифы. Это связующие с большей молекулярной функциональностью. Они обеспечивали более быстрое закрепление и лучшие печатные свойства.

Современные связующие, закрепляющиеся окислительной полимеризацией, представляют собой растворы вязких алкидных смол в неполимеризованном льняном масле, что наилучшим образом обеспечивает печатные свойства краски и возможность их регулирования.

Решающим фактором в обеспечении печатных свойств и стабильности красок является наличие в связующем высоковязких компонентов с повышенной молекулярной массой. При этом связующее может быть и неоднородным по степени полимеризации, как в случае растворов смол в масле, более того, сами алкидные смолы неоднородны по составу и содержат вещества с различной молекулярной массой.

Химические процессы окислительной полимеризации ускоряются при введении катализаторов, называемых в лакокрасочной технике *сиккативами*. Они представляют собой соли (или окислы) кобальта, марганца, свинца и некоторых других металлов.

Разные сиккативные металлы ускоряют различные стадии процесса окислительной полимеризации (образование гидроокисей, распад и др.). Поэтому наибольший эффект достигается при употреблении смешанных сиккативов (например, кобальт – свинец). Действие сиккатива увеличивается по мере возрастания его количества в краске. Однако имеется оптимальная концентрация, превышение которой сопровождается снижением скорости пленкообразования.

Оптимальная концентрация различается для разных металлов и связана с атомной массой металла соотношением: оптимальная концентрация в процентах = 0,0022 атомной массы. Практически этим приближенным расчетом не пользуются. Однако стараются избегать чрезмерных количеств сиккатива, так как, помимо ухудшения пленкообразования, избыток сиккатива влияет на другие свойства краски: изменяет вязкость, полярность связующего и отношение его к пигменту, эмульгирование водой в офсетных красках и др.

В краску сиккативные металлы вводятся в виде солей нафтеновых кислот, например, нафтената кобальта. Нафтенаты имеют перед применявшимися прежде солями льняно-масляных и смоляных кислот то преимущество, что благодаря меньшей

молекулярной массе нафтеновых кислот содержание сиккативных металлов в нафтенатах больше, чем в линолеатах и в резинатах, и потому нафтенаты вводятся в краску в меньшем количестве.

Сиккативы вводят в краску при ее изготовлении, но в случае необходимости могут быть добавлены и в готовую краску. Наряду с сиккативами, для регулирования скорости закрепления применяются антиоксиданты, замедляющие окисление и пленкообразование. Надобность в этом возникает, если при длительной работе печатных машин краска начинает затвердевать на валиках красочного аппарата.

Антиоксидантами являются фенолы и ароматические амины. На практике используется раствор гидрохинона в аэрозольной упаковке, которым в случае надобности опрыскивают поверхность валиков красочного аппарата. На скорость пленкообразования влияют также некоторые пигменты. Например, *милори* ускоряет пленкообразование настолько, что вызывает преждевременное засыхание. *Сажа,* напротив, замедляет пленкообразование.

Затвердевание связующего вследствие фотополимеризации происходит, когда связующее содержит олигомерную жидкую смолу в смеси с веществами, с которыми она может вступить в реакцию полимеризации под действием ультрафиолетового облучения.

Фотополимеризация приводит к образованию пространственной структуры, обеспечивающей затвердевание и закрепление краски. Безусловным достоинством такой краски является быстрое, практически мгновенное закрепление ее на любой поверхности, а также высокое качество изображения. *(Некоторые характеристики фотополимеризующихся материалов приводятся ниже).* Фотополимеризация применяется также для изготовления форм флексографской печати.

Закрепление в процессе впитывания. Если в описанных случаях твердое вещество пленки образуется в процессе химических превращений, то во всех других твердые

пленкообразователи заранее вводятся в состав связующего в виде смол или полимеров, растворяемых в соответствующих растворителях.

Закрепление впитыванием возможно лишь на пористых материалах и поэтому оно является проявлением взаимодействия бумаги и краски. Быстрота закрепления и качество оттиска зависят от согласования впитывающей способности бумаги и свойств краски (связующего). На крупнопористой бумаге краска под давлением формы целиком проникает в неровности и поры поверхностного слоя бумаги. Это обеспечивает быстрое «схватывание» краски. Окончательное закрепление достигается в процессе впитывания под действием капиллярного давления.

Поскольку скорость впитывания (по закону Уошборна) обратно пропорциональна вязкости, происходит преимущественное впитывание маловязких компонентов краски – растворителей. В результате содержание смолы в слое краски возрастает. Краска загустевает и затвердевает.

Такое избирательное впитывание имеет место, в той или иной степени, при печатании на всех бумагах. Но наиболее четко оно выражается при печатании на мелкопористой бумаге краской, в состав которой подбираются наименее вязкие растворители.

Механизм закрепления становится понятным, если рассмотреть изменения, происходящие в составе и свойствах слоя по мере отделения растворителя. На рис. 42 показана типичная зависимость вязкости раствора смолы от ее концентрации. Возьмем в качестве исходной концентрацию смолы, которая соответствует рабочей вязкости ($\eta_р$) связующего, предназначенного для изготовления краски данного типа. Когда из краски на оттиске удаляется растворитель, вязкость связующего растет. Полное удаление растворителя и переход к 100 %-ной твердой смоле показаны как возрастание вязкости до бесконечно большого значения (η_∞), что подчеркивается разрывом кривой 1 на рис. 42 по оси ординат.

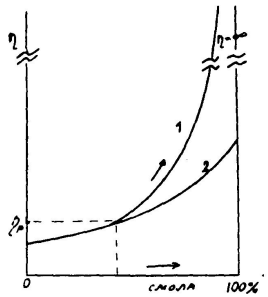


Рис. 42. Зависимость вязкости раствора от концентрации смолы:
1 - смола с высокой температурой размягчения;
2 - смола с низкой температурой размягчения

Однако для закрепления краски необязательно добиваться полного отделения растворителя, так как загустевание раствора смолы по мере увеличения концентрации столь велико, что система практически затвердевает, когда в ней еще остается некоторое количество растворителя. Оно сохраняется в красочной пленке из-за чрезвычайно замедлившейся диффузии, а в некоторых случаях благодаря удержанию молекулярными силами, действующими между растворителем и смолой. К тому же полное удаление растворителя нежелательно, поскольку твердые смолы обычно стеклообразны и хрупки.

Слой краски на одной смоле не выдерживал бы изгибов, переворачивания страниц книги и других воздействий. Остаточный растворитель пластифицирует слой и придает ему устойчивость к механическим воздействиям.

При этом смола (пленкообразователъ) должна быть твердой при обычной температуре. Кривая 2 на рис. 42 показывает изменение вязкости с ростом концентрации для раствора жидкой смолы. В этом случае даже полное удаление растворителя не обеспечит закрепления: как бы ни была велика вязкость чистой смолы, она имеет конечное значение, и слой до конца сохраняет текучесть, способность прилипать, отмарывать и смазываться.

Для закрепления краски важно также, чтобы пленкообразователь оставался в растворе вплоть до практического затвердения. Он не должен, подобно индивидуальным низкомолекулярным веществам, кристаллизоваться по мере удаления растворителя. Образование твердой поликристаллической фазы ухудшило бы оптические (мутность) и механические (излишняя твердость и хрупкость) свойства красочного слоя. Наконец, кристаллизация сопровождалась бы выделением большого количества свободного растворителя.

Хорошая красочная пленка получается, когда в результате гомогенного затвердения образуется достаточно прочный и эластичный студень. Для этого необходимо, чтобы пленкообразователи, будучи твердыми по агрегатному состоянию, были бы одновременно аморфными. Именно такими являются природные смолы и продукты их переработки, а также синтетические смолы.

Физические свойства смол не связаны с величиной молекулярной массы и степенью полимеризации. Среди смол имеются и низкомолекулярные материалы (канифоль, битум), и олигомеры (алкидные смолы). Свойствами смол могут обладать также полимеры (фенолформальдегидные смолы).

Существенно, что смолы состоят из смесей близких по строению веществ, настолько однородных, что они совмещаются и образуют гомогенные растворы и расплавы. Не кристаллизуются же они, поскольку этому мешают некоторые различия в структуре их молекул, пространственные затруднения, возникающие из-за громоздкой формы, а также высокая вязкость растворов. Поэтому твердые смолы, в отличие от кристаллических тел, не имеют определенной температуры плавления, являющейся температурой фазового перехода, а при нагревании размягчаются, пока не перейдут в явно жидкое агрегатное состояние.

Точки фазового перехода нет, так как при любой температуре смолы аморфны и находятся в жидком фазовом

состоянии. Это поясняется кривыми зависимости вязкости от температуры (рис.43). Вязкость жидкостей увеличивается с понижением температуры. Но для веществ, способных кристаллизоваться, кривая (рис. 43.1) обрывается при температуре плавления в связи с переходом в твердое состояние с кристаллической структурой.

Иное наблюдается при охлаждении расплавленной смолы (рис. 43.2), вязкость которой плавно и непрерывно повышается вплоть до бесконечно больших значений, соответствующих затвердению с переходом в стеклообразное состояние. На всем протяжении соблюдается характерная для жидкостей, экспоненциальная зависимость вязкости от температуры:

$$\eta = A \cdot e^{W/kt},$$

где k − константа Больцмана;

W – энергия активации процесса течения.

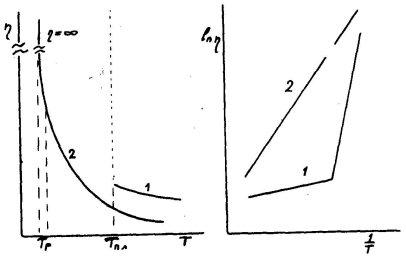


Рис. 43. Температурная зависимость вязкости:
1 - кристаллизующееся вещество; 2 - смола аморфная (стеклообразная) в твердом состоянии

Кривая зависимости η = f (t) охватывает переход из жидкого в твердое состояние, но ни при какой температуре нет равновесия между твердой и жидкой фазой и нет точки аналогичной точке фазового перехода. Поэтому при определении температуры плавления смол получают условную характеристику – температуру размягчения $(T)_р$.

Переход смолы из явно твердого в явно жидкое состояние происходит в некотором температурном интервале. Для изготовления красок подбирают смолы с возможно большей температурой размягчения (100° С и выше). Это связано не только с опасностью размягчения краски на оттиске в жаркое время года.

Гораздо важнее, что высокая температура размягчения связана с быстротой закрепления краски. В пояснение этого приведены зависимости $\eta = f(t)$ для двух смол с высокой (1) и низкой (2) температурой размягчения (рис. 44). Пунктиром показана зависимость $\eta = f(t)$ для растворов тех же смол, содержащих некоторое количество растворителя и образующихся в процессе закрепления в результате отделения растворителя от связующего.

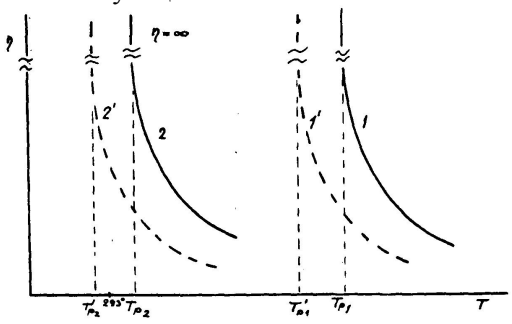


Рис. 44. Влияние температуры размягчения смолы на закрепление связующего:
1 - для смолы с высокой температурой размягчения;
2 - для смолы с низкой температурой размягчения;
1′ и 2′ - то же для связующих с неполным удалением растворителя

В обоих случаях допустимо одинаковое содержание остаточного растворителя, например, 20 %. При всех температурах вязкость растворов меньше вязкости 100 %-ных смол. Наличие растворителя снижает температуру размягчения $T_{Р1}$ до $T'_{Р1}$ и $T_{Р2}$ до $T'_{Р2}$.

Однако в случае высокоплавкой смолы температура размягчения раствора заведомо выше комнатной температуры, и поэтому связующее затвердевает даже при неполном удалении

растворителя. Иначе в случае с низкоплавкой смолой. Здесь температура размягчения (при том же количестве остаточного растворителя) сравнима с комнатной температурой, и для закрепления нужно удалить больше растворителя и, следовательно, на это требуется больше времени.

Таким образом, высокая температура размягчения ускоряет закрепление в процессе удаления растворителя. Рабочие свойства связующих, являющихся растворами смол пленкообразователей, сводятся, прежде всего, к способности прилипать и вязкости. Обеспечиваются они свойствами смол. Изменяя содержание смолы, можно в широких пределах изменять вязкость в зависимости от того, для какого вида краски предназначено связующее. Смолы придают также связующему способность стабилизировать пигментную суспензию. Обычно для обеспечения всего комплекса свойств краски (закрепление, стабилизация, механические и оптические свойства и пр.) подбирают смеси разных смол, вводят полимеры, а также специальные добавки.

Смолы в качестве пленкообразователей. Для изготовления черных красок долгое время широко использовались битумы – природные ископаемые, твердые смолы черного цвета или смолистые остатки, получаемые при перегонке нефти. Из различных марок битума в качестве пленкообразующего используется лаковый битум марки В или Г с температурой размягчения 110−135° С. Дешевый и доступный материал имеет, однако, тот недостаток, что, будучи, в общем, черным, он в тонком слое имеет коричневый оттенок. Поэтому битум применяется при изготовлении красок лишь для ролевых ротаций – газетных и книжно-журнальных, хотя в настоящее время наблюдается явная тенденция к снижению его содержания.

Для иллюстрационных черных красок, а тем более для цветных специально вырабатываются светлые смолы. При этом широко используется канифоль − твердая природная смола, известная по ее применению в канифольной проклейке бумаги.

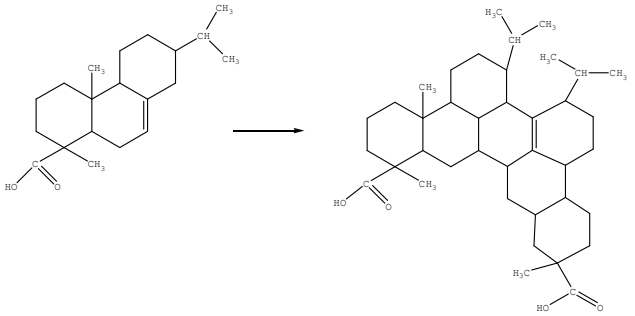
Она хорошо растворяется в минеральных маслах и других углеводородных растворителях и образует вязкие и липкие растворы.

Однако растворы самой канифоли не могут использоваться как связующие, во-первых, потому, что канифоль имеет низкую температуру плавления, а, во-вторых, потому, что образующие ее смоляные кислоты проявляют химическую активность по отношению к пигментам и печатным элементам форм. Химически перерабатывая канифоль, добиваются снижения ее кислотности. Долгое время это достигалось этерификацией канифоли глицерином с получением глицеринового эфира канифоли (ГЭК), а также нейтрализацией канифоли окисью цинка и кальция с образованием солей канифольных кислот (резинаты). Одновременно химическая обработка повышает температуру плавления. Еще большее повышение температуры плавления достигается при этерификации канифоли пентаэритритом с образованием пентаэритритового эфира канифоли (ПЭК).

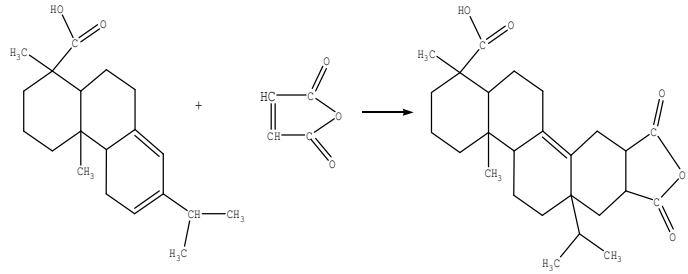
Свойства смол многообразно влияют на качества краски. Помимо закрепления, они определяют диспергируемость пигмента и стабильность пигментной суспензии, прозрачность, цвет и глянец красочной пленки, ее эластичность, прочность на истирание и др.

Поскольку смолы по-разному влияют на отдельные свойства, в краску часто вводят комбинации смол для достижения оптимального результата. В частности, твердые смолы обладают, как правило, слабой стабилизирующей способностью. Поэтому во многие краски добавляют в качестве стабилизаторов алкидные смолы.

В значительной степени развитие ассортимента твердых смол-пленкообразователей сводится к модификации канифоли. Так, для этого прибегают к димеризации канифоли, т. е. присоединению двух молекул смоляных кислот по месту двойных связей:

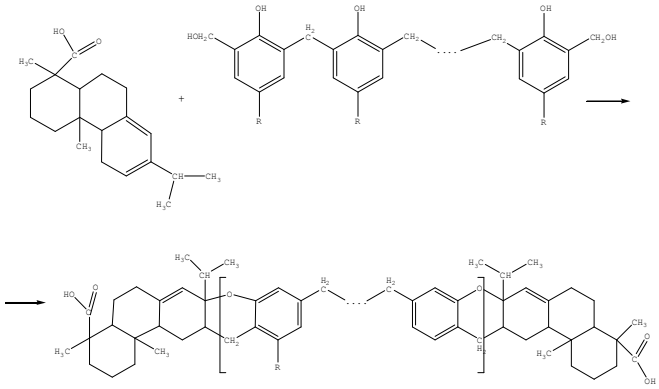


Канифоль обрабатывают также малеиновым ангидридом. При этом образуется продукт присоединения – малеиново-канифольный аддукт:



В обоих случаях повышается функциональность. В молекулах димеризованной канифоли содержится по две карбоксильные группы, в молекулах малеинизированной канифоли – по три. Поэтому при этерификации этих полупродуктов образуются более высокомолекулярные смолы и, следовательно, с большей температурой плавления.

Дальнейшее разнообразие ассортимента смол достигается при сочетании эфиров канифоли с фенолформальдегидными смолами. Промежуточными продуктами здесь являются смолы линейного строения, получаемые поликонденсацией пара-производных фенола (пара-трет-бутилфенол, пара-октилфенол) с формальдегидом. Это термопластичные смолы с невысокой температурой плавления (50−70° С).



Их модифицируют присоединением двух молекул канифольных кислот. Полученная двухосновная кислота этерифицируется глицерином или пентаэритритом. Образуются твердые смолы с высокой (до 150° С) температурой плавления. Разные виды таких смол получают на основе различных производных фенола и с фазным соотношением фенолоформальдегидных и канифольных компонентов. Это позволяет регулировать растворимость смол, что используется при изготовлении связующих с комбинированными растворителями.

Важнейшими свойствами растворителей являются растворяющая способность, вязкость и летучесть, определяющая скорость испарения. Растворение в значительной мере зависит от соответствия молекулярной структуры пленкообразователя и растворителя, так как это определяет величину изменения внутренней энергии при растворении. Причем следует говорить не о растворяющей способности вообще, но о способности данного растворителя растворять пленкообразователи определенного типа, а значит, для различных пленкообразователей требуются растворители разных химических классов: простые и сложные эфиры; спирты и углеводороды и пр.

Для изготовления связующих на основе канифольных смол и битумов издавна использовались углеводородные растворители: минеральные масла, толуол, скипидар и пр.

Растворяющая способность углеводородных растворителей различается в зависимости от их строения, от того, являются ли они алифатическими, нафтеновыми или ароматическими, поскольку они различаются полярностью и поляризуемостью. Алифатические предельные углеводороды неполярны и слабо поляризуются. Они хуже всего растворяют смолы.

Ароматические растворители проявляют наибольшую поляризуемость, благодаря чему между ними и эфирными группами смол развиваются силы притяжения достаточные для растворения. Поэтому ароматические углеводороды отличаются наилучшей растворяющей способностью.

В настоящее время для изготовления печатных красок вырабатываются специальные масла-растворители (масло печатное – МП). Для этого подбирают нефтепродукты различных месторождений и составов и посредством соответствующей переработки выделяют фракции с разным содержанием алифатических предельных и ароматических углеводородов. Характеристики таких масел приведены в табл.11 Как видно из таблицы, они отличаются повышенным содержанием ароматики, что придает им лучшую растворяющую способность.

В производстве современных печатных красок применяются также в качестве растворителей керосиновые фракции. Специальные растворители для печатных красок (РПК) по сравнению с маслами еще менее вязки. Применяется несколько видов керосиновых фракций, различающихся углеводородным составом и растворяющей способностью. Вместе с тем в современном производстве печатных красок используются растворители, совершенно не содержащие ароматику, с плохой растворяющей способностью. Таким растворителем является, например, фракция синтетических алифатических углеводородов, приготовленная каталитическим гидрированием водяного газа.

Летучесть, определяющая скорость испарения, является важным технологическим свойством растворителей, поэтому для растворителей красок устанавливаются узкие пределы температуры кипения (20−30° С), в отличие от обычных керосинов с широкими пределами температуры кипения.

Растворы смол, или лаки (табл. 12) могут быть и самостоятельными связующими, но чаще они входят в состав красок с комбинированными растворителями в сочетании с разными механизмами закрепления. В черных ротационных красках применяется ароматизированное масло МП-12 повышенной вязкости, рассчитанное на частичную или полную замену битума.

Таблица 12

Примерные составы некоторых лаков, применяемых в качестве растворителей

Лак 8008	Лак 8009	Лак 8005
масло льняное 60 % смола ПЭМАК 40 %	масло льняное 15 % смола ПЭМАК 32 % масло МП-1 31 % РПК-220-270 22 %	масло МП-1 -40 % смола 60 % Пенталин

Закрепление связующих, содержащих комбинированные растворители. Многокомпонентные связующие, основой которых являются растворы твердой смолы в смеси обычного (хорошего) растворителя и плохого (т. е. жидкость, которая в отдельности не растворяет данную смолу при обычной температуре), особенно быстро образуют твердую пленку по мере отделения растворителей в процессе избирательного впитывания. Чтобы понять причины этого, рассмотрим особенности растворения смол в комбинированных растворителях и структуру этих растворов.

Процесс растворения сводится к образованию равномерной смеси молекул смолы и растворителя (рис. 45). Обычно это сопровождается повышением энтропии $\Delta S > 0$, если только в растворе не образуются структуры с упорядоченным расположением молекул растворителя.

При растворении затрачивается энергия для преодоления взаимодействия молекул смолы между собой (E_c), а также для преодоления взаимодействия молекул растворителя между собой ($E_р$). Одновременно выделяется энергия взаимодействия между молекулами смолы и растворителя ($E_{ср}$). Общее изменение внутренней энергии $\Delta E = E_c + E_р - 2E_{ср}$. Изменение

термодинамического потенциала при растворении складывается из изменения внутренней энергии и энтропийного члена $\Delta U = \Delta E - T\Delta S$.

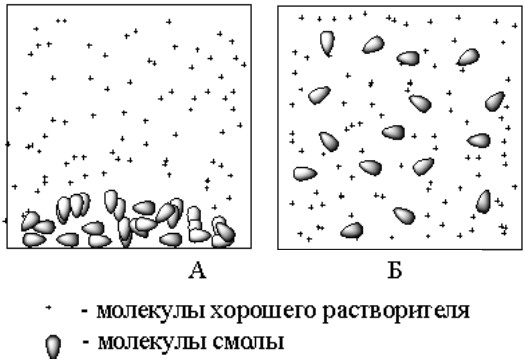


Рис. 45. Схема образования раствора:
А - начальное состояние; Б - равновесное состояние раствора

Смола будет растворяться, и раствор будет стабильным, если термодинамический потенциал при этом убывает $\Delta U < 0$. Так как $\Delta S > 0$ и энтропийный член входит со знаком минус, то решающим будет знак, или величина ΔE.

При использовании хороших растворителей происходит сольватация молекул смолы молекулами растворителя. Если энергия сольватации достаточно велика и $2E_{ср} > E_с + E_р$, то $\Delta E < 0$. Тогда и $\Delta U < 0$, что соответствует растворению.

В плохом растворителе энергия мала $2E_{ср} > E_с + E_р$ и $\Delta E < 0$. Тогда ΔU будет зависеть от энтропийного члена, значение которого увеличивается с повышением температуры. Поэтому в плохих растворителях смолы растворяются лишь при нагревании.

Сольватация − процесс обратимый и (если нет хемосорбции) сопровождается десольватацией. В случае хорошего растворителя равновесие сильно сдвинуто в сторону сольватации и полного растворения.

В плохом растворителе равновесие сдвинуто в сторону десольватации. Молекулы смолы, свободные от стабилизирующего сольватного слоя, агрегированы. Это

соответствует нерастворимости смолы в плохом растворителе при обычной температуре.

В смеси хорошего и плохого растворителей образуются системы промежуточного типа. Структура их схематически показана на рис. 46, где *А* соответствует предельной сольватации и стабилизации молекул смолы хорошим растворителем – полное растворение; *Г* – минимальная сольватация и стабилизация в среде плохого растворителя; агрегированные молекулы смолы образуют нерастворимую твердую фазу.



Рис. 46. Структура раствора в смеси хорошего и плохого растворителей:
А - предельная сольватация и растворение;
Г - минимальная сольватация в плохом растворителе;
Б и В - промежуточное состояние в смеси растворителей

Между этими двумя крайними случаями надо представить себе непрерывный ряд промежуточных (с различным соотношением плохого и хорошего растворителя), условно показанный позициями *Б* и *В*.

С увеличением содержания хорошего растворителя растет сольватация, стабилизация и снижается агрегация. Введение плохого растворителя вызывает обратные действия, т. е. растет степень агрегации и снижается стабилизация.

Для изготовления связующих практическое значение имеют гомогенные системы, то есть такие, в которых агрегация еще не вызывает высаживания смолы. Самое существенное заключается в том, что агрегация повышает вязкость раствора. Поэтому растворы в комбинированных растворителях имеют большую вязкость по сравнению с растворами тех же смол в одном хорошем растворителе Так, например (рис. 47), для растворов смолы Е-12, льняное масло является хорошим растворителем, а минеральные масла – плохими.

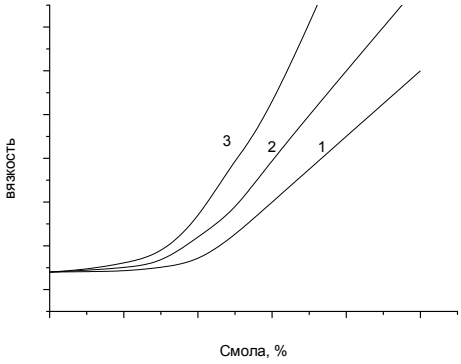


Рис. 47. Вязкость растворов смолы Е-12 в разных растворителях:
1 - растворитель: льняное масло 100 %; 2 - растворитель: льняное масло 50 %, минеральное масло 50 %; 3 - растворитель: льняное масло 25 %, минеральное масло 75 %

Это обусловливает быстрое пленкообразование таких связующих (что широко используется при изготовлении современных печатных красок) поскольку затвердевание происходит при отделении меньшего количества растворителей, чем при наличии связующего с одним хорошим растворителем.

Особенности закрепления красок на впитывающих материалах. При печатании на бумаге, картоне и других материалах с капиллярно-пористой структурой закрепление красок всегда сопровождается впитыванием, которое в той или иной степени происходит наряду с основным процессом, используемым для закрепления.

Это облегчает и ускоряет закрепление, но может вызвать и нежелательные осложнения. Например, может привести к графическим искажениям вследствие проникания краски за пределы контура печатного элемента, пробиванию краски на оборот, ухудшению качества изображения (снижение глянца) и уменьшению механической прочности красочного слоя в результате чрезмерного впитывания отдельных компонентов краски. В этой связи при изготовлении современных печатных красок большое внимание уделяется тому, чтобы, в соответствии с пористостью данной бумаги, целесообразно использовать впитывание для ускорения закрепления краски и образования качественного изображения.

Наиболее полно впитывание используется при печатании на ротационных машинах способом высокой печати на крупнопористой бумаге. Для быстрого закрепления впитыванием эти краски делают маловязкими, что достигается малым содержанием пигмента (около 10 % сажи) и малой вязкостью связующего.

Долгое время в качестве связующего для этих красок применялся битумный фирнис – раствор битума в минеральном масле. Битум одновременно являлся, и пленкообразователем, и стабилизатором пигмента. Быстрое закрепление маловязких (10–15 пуаз) газетных красок достигается в результате того, что в момент печати краска под давлением формы внедряется в крупнопористую газетную бумагу. Затем происходит постепенное впитывание под действием капиллярных сил.

В настоящее время рецептура газетной краски усовершенствована, повышена скорость закрепления, в частности, за счет печатания с большей скоростью на ротационных машинах. При этом следовало уменьшить вязкость. Добиваться этого снижением содержания битума нельзя, так как это повело бы за собой снижение стабильности краски как пигментной суспензии. Поэтому современные газетные краски производят, используя в качестве связующего специальное минеральное масло МП-12, отличающееся от других повышенной вязкостью и высоким содержанием ароматических углеводородов.

Выше неоднократно указывалось, что ароматические углеводороды отличаются поляризуемостью и склонны к адсорбции. Поэтому ароматизированное масло заменяет битум в качестве стабилизатора краски. Устранение битума из состава краски снижает ее вязкость примерно до 3 пуаз, причем для регулирования вязкости масло М-12 (сравнительно вязкое, около 3 пуаз) смешивается с маслом МП-1 (0,2 пуаз). Вместе с тем удаление из состава краски битума означает, что механизм закрепления краски целиком сводится к внедрению краски в поры бумаги и удержанию частиц пигмента в межволоконных промежутках.

Малая вязкость обеспечивает быстрое первичное схватывание при печатании на ротациях, однако окончательное закрепление достигается нескоро, и газетные оттиски еще долгое время после печати смазываются. Качество изображения при этом сравнительно невысокое. Даже если исключить недопустимое пробивание краски на оборот, приходится считаться с тем, что впитывание краски снижает графическую точность изображения, а внедрение ее в бумагу уменьшает количество красящего вещества на поверхности бумаги и оптическую плотность изображения.

Эти недостатки объяснимы при печатании газет и другой текстовой печатной продукции с небольшим количеством простых иллюстраций. Но они совершенно недопустимы при печатании иллюстрированных изданий, не говоря уже о художественной изобразительной продукции, когда краска должна оставаться на поверхности бумаги, образуя четкое, с минимальными графическими искажениями, изображение с достаточной оптической плотностью.

Для таких изданий используют гладкую мелкопористую бумагу и бумагу с покровным пигментным слоем.

В качестве связующего для таких красок долгое время использовались химически затвердевающие натуральные льняные, а позднее – алкидные олифы, с достаточно большой вязкостью (30–50 пуаз). Процесс окислительной полимеризации обеспечивает возможность закрепления таких связующих без впитывания, которое исключалось, вернее ограничивалось

благодаря мелкопористой структуре бумаги и большой вязкости связующего и краски.

Однако закрепление происходило медленно, даже при добавлении сиккативов. Стопы отпечатанных оттисков хранились в помещениях печатных цехов сутки и более, пока краска закрепится настолько, что оттиски можно будет передать на следующую операцию, вследствие чего задерживался выпуск продукции, загромождались рабочие помещения. Эти недостатки компенсировались достаточно высоким качеством изображения.

В современных красках быстрота закрепления обеспечивается благодаря рациональному сочетанию процессов впитывания и химического затвердевания. Даже высокогладкие бумаги с покровным пигментным слоем имеют поры, хотя и малого размера. Средние размеры пор такой бумаги – 0,01 мкм по сравнению с 0,3−0,25 мкм для газетной бумаги.

Впитывание жидкости в пористый материал под действием капиллярных сил зависит от размеров пор и от вязкости. По уравнению Уошборна глубина впитывания:

$$l = \sqrt{\frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot r \cdot t}{2\eta}},$$

где l – глубина впитывания;
r – радиус капилляра;
σ – поверхностное натяжение жидкости;
η – вязкость;
θ – краевой угол смачивания.

Мелкопористая бумага для печатания иллюстраций не впитывает ни вязкую краску, ни олифу, но она может впитывать маловязкие растворители. Это используется в производстве современных красок для печатания способами высокой и офсетной печати. Связующее для таких красок многокомпонентно и содержит различные пленкообразующие вещества и растворители. В общем случае оно состоит из следующих типовых компонентов: твердая смола, алкидная смола, растворители (растительное масло, минеральные масла, керосиновые фракции), сиккативы.

Помимо этого в связующем могут содержаться некоторые добавки для регулирования свойств краски: полиэтиленовый воск для повышения прочности на истирание, пасты для регулирования печатных свойств и др.

Состав связующего подбирается так, чтобы в целом эта многокомпонентная система имела вязкость, необходимую для обеспечения печатных свойств данного вида краски, и, прежде всего, ее вязкости. Вместе с тем в связующем содержатся маловязкие растворители: масла с вязкостью 0,3−0,2 пуаза, керосиновые фракции (РПК) с вязкостью 0,01 пуаза. Такой типовой состав связующего обеспечивает закрепление краски двумя разными механизмами.

На первой стадии «схватывание» происходит благодаря избирательному впитыванию маловязких растворителей и загустеванию красочного слоя вследствие увеличения содержания твердой смолы – пленкообразователя. Для современных красок характерно при этом использование комбинации хорошего растворителя твердых смол (растительное масло) с плохими растворителями (минеральные масла и керосиновые фракции). Как было показано выше, это обеспечивает особенно резкое загустение по мере отделения растворителей.

На *второй стадии* (окончательное закрепление) происходит процесс окислительной полимеризации алкидной смолы и льняного масла. В сочетании с продолжающимся избирательным впитыванием это обеспечивает окончательное закрепление.

В результате – быстрое первичное закрепление (в течение нескольких минут) и окончательное закрепление (от 2 до 5 часов). При этом пигмент и пленкообразователь остаются на поверхности бумаги, что и требуется для образования четкого изображения с высокой оптической плотностью. Все это наиболее характерно проявляется при печатании на бумаге с мелкопористой структурой. Однако избирательное впитывание маловязких растворителей происходит и в более пористой бумаге.

Пористая структура бумаги неоднородна. Лишь условно она характеризуется средним размером пор. Фактически же в

любой пористой бумаге, наряду с крупными порами (пространство между волокнами), имеются и мелкие (это места с плотным прилеганием волокон и места сцепления фибрилл, а также поры в самих волокнах). Когда краска с поверхности бумаги проникла внутрь, дальнейшее впитывание в крупные поры прекращается, но, благодаря большему капиллярному давлению, продолжается медленное впитывание в мелкие поры. При этом впитываются наименее вязкие компоненты краски-растворителя.

Поскольку для крупнопористой бумаги готовятся менее вязкие краски с менее вязким связующим, то выраженное в них избирательное впитывание значительно слабее, чем при печатании на мелкопористой бумаге. Однако даже при печатании газет происходит избирательное впитывание. Можно сказать, что здесь, благодаря неоднородности бумаги и наличию мелких пор (наряду с крупными), избирательное впитывание накладывается на основной процесс проникания краски внутрь бумаги. В мелкопористой бумаге нет крупных пор, ее структура однороднее. Это позволяет так подобрать состав краски, чтобы предельно использовать эффект избирательного впитывания.

Закрепление в результате испарения растворителя. Пленкообразование в этом случае во многом аналогично описанным выше процессам закрепления при впитывании. Пленкообразователями являются аналогичные твердые смолы или полимеры. Они же обеспечивают прилипание, вязкость и стабилизирующую способность связующего.

Отличие заключается в применении летучих растворителей и формировании твердой пленки в результате отделения растворителей испарением. В принципе этот способ закрепления может использоваться в красках для печатания на невпитывающих материалах. Но при печатании на бумаге испарение всегда будет сочетаться с впитыванием.

Типичным примером являются связующие красок для печатания способом глубокой печати на бумаге. Они представляют собой растворы твердых смол в толуоле. Основным пленкообразователем является смола (производное канифоли) резинат кальция и цинка. Его в связующем содержится около 40 %. Для повышения прочности и

эластичности красочной пленки на оттиске в связующее добавляют небольшое количество циклокаучука этилцеллюлозы, растворенной в смеси толуола и изопропилового спирта. Малая вязкость растворителей облегчает быстрое впитывание их в мелкопористую бумагу, а большая летучесть обеспечивает быстрое испарение и окончательное закрепление краски.

Основной растворитель в этих красках – толуол, являющийся ароматическим углеводородом, отличается повышенной токсичностью по сравнению с другими углеводородными растворителями. Это обусловливает определенную профессиональную вредность при работе в цехах глубокой печати, поскольку ухудшало условия растворения и стабилизации смолы в связующем.

Новым в производстве толуольных красок для глубокой печати является использование в качестве пленкообразователя смолы типа РЛ-40 (производные канифоли) – модифицированный фенолоформальдегидной смолой пентаэритритовый эфир малеинизированной канифоли. Смолы этого типа отличаются лучшей стабилизирующей способностью. Поэтому вырабатываемые на их основе краски для глубокой печати более высокого качества по сравнению с толуольными красками на резинате. Они стабильнее, лучше закрепляются и более интенсивны.

Помимо толуола, в качестве летучих растворителей применяются этиловый спирт, этилацетат, бутилацетат, этилцеллозольв (моноэтиловый эфир гликоля), изопропиловый спирт и др. Их способность к испарению характеризуется коэффициентом испарения, т. е. числом, показывающим, во сколько раз время испарения данного растворителя превышает время полного испарения такого же количества диэтилового эфира, принятого за эталон сравнения.

Как видно из табл. 6, упомянутые выше летучие растворители различаются по скорости испарения, зависящей от температуры кипения и теплоты испарения. И все же их летучесть достаточно велика, чтобы обеспечить испарение и закрепление при обычной комнатной температуре. В смеси с ними могут применяться и менее летучие углеводородные растворители: тетралин, уайт-спирит, сольвент-нафта. Тетралин

– продукт гидрирования нафталина. Сольвент-нафта получается при разгонке каменноугольной смолы. Добавление их в смесь регулирует растворяющую способность.

Смеси растворителей в сочетании с различными пленкообразователями широко используются для изготовления так называемых красок для специальных видов печати, т. е. красок для печатания на разных материалах (целлофан, фольга, полимерные и переплетные материалы и пр.) разными способами: глубокая печать, трафаретная, флексографская. Современное печатное оборудование, используемое для этого, снабжается нагревательными сушильными устройствами, существенно ускоряющими закрепление.Это особенно важно для красок, предназначенных для печатания на невпитывающих материалах.

Испарение растворителя как фактор закрепления используется также в типографской и офсетной печати. Для этого современные ролевые ротационные, скоростные офсетные и типографские машины снабжаются сушильными устройствами. Свежеотпечатанные оттиски по выходе из печатной зоны подвергаются кратковременному, но интенсивному обогреву, например, посредством открытого газового пламени.

Краски для этих машин составляются по общему для типографских и офсетных красок принципу: связующее представляет собой комбинацию смол и нелетучих растворителей, а в качестве растворителей подбираются легкие масла (МП-1) и наиболее летучие керосиновые фракции.

Эти сравнительно летучие компоненты при температуре газового пламени удаляются достаточно быстро, что в сочетании с процессом впитывания обеспечивает быстрое закрепление краски и появляется возможность печатать в две и четыре краски за один прогон. В красках, предназначенных для печатания на невпитывающих материалах, особенно важно обеспечить прилипание краски и адгезию ее к запечатываемому материалу.

При печатании на бумаге это обеспечивается полярной структурой целлюлозного волокона, которое хорошо смачивается как полярными, так и неполярными жидкостями.

При создании красок для печатания на всех других материалах это должно обеспечиваться специальным подбором пленкообразователей и растворителей, имеющих достаточное молекулярное притяжение к запечатываемому материалу. Возможна также диффузия пленкообразователя в поверхностный слой запечатываемого материала, если они хорошо совмещаются друг с другом, что должно обеспечить наилучшую адгезию.

Изготовление красок для специальных видов печати – интенсивно развивающаяся область полиграфического производства. Первоначально большое внимание уделялось именно обеспечению закрепления на определенных видах запечатываемых материалов: бумага и картон, фольга, переплетные материалы с покрытием и другие, т. е. производство шло по линии специализации красок.

Особые трудности возникали при печатании на полиэтилене, поверхность которого приходилось активировать химическими или электрическими методами для придания ей полярности и повышения адгезии.

Однако в дальнейшем оказалось возможным производить краски, пригодные для целого ряда материалов, и в этом смысле краски стали универсальными. Так, разработаны универсальные краски для флексографской печати – ФУШЛ, для трафаретной печати – ТУМС,ТУПФ и др.

Летучие органические растворители применяются не только в печатных красках. Они также входят в состав некоторых клеев и материалов для отделки печатной продукции лакированием и припрессовкой полимерной пленки.

Испарения летучих растворителей *(санитарные нормы предельно допустимых концентраций ряда растворителей, по которым можно судить об их сравнительной вредности, см. ранее, в табл. 12*). создают нездоровые условия в рабочих помещениях.

Следует помнить,что совершенно безвредных органических растворителей нет. К тому же они горючи и создают пожарную опасность. Поэтому, пока летучие органические растворители применяются в полиграфическом производстве, надлежит иметь хорошие вентиляционные

устройства для очистки воздуха в цехах и установки для улавливания и обезвреживания испарений во избежание загрязнения среды.

Таблица 13

Характеристика некоторых летучих растворителей

Раство-рители	Темпе-ратура кипения, град. С	Коэф. испа-рения	ПДК мг/л	Применение	
				для растворения	технологическое применение раствора
Спирт этиловый	78-80	8,3	1	идитола, шеллака (в смеси с этилацетатом) акриловой смолы; поливинилбутираля метилполиамидной смолы; поливинилацетата карбинольной смолы; циклогексаноформаль-дегидной смолы	связующее для красок ФЮФЛ,ФУШЛ клеи для отделки оттисков лакированием
Спирт изопро-пиловый	80	21	0,1	добавка к толуолу при растворении этилцеллюлозы	
Этилацетат	78	2,9	0,2	нитроцеллюлозы, шеллака (со спиртом), перхлорвиниловой смолы	связующие для красок ТПХВ, ФУШЛ, ГБНЦ
Бутилацетат	110-132	11,8	0,2	нитроцеллюлозы перхлорвинила	то же
Толуол	110	6,5	0,1	бутима, резината Са и Zn, смол РЛ-40, РЛ-30, циклокаучука, этилцеллюлозы (со спиртом)	связующие для красок глубокой печати
Тетралин	206	170	-	этилцеллюлозы (с целлозольвом)	связующие для красок ТБЭЦ
Целлозольв (моно Этиловый эфир гликоля)	135	-	-	этилцеллюлозы (с тетралином)	то же
Уайтспирит	165-200	-	-	пентафталевой и алкидностирольной смол	связующие для красок ТУПФ, ТУМС
Соль-Вентнафта	110-190	-	-	в смеси с тетралином и целлозольвом	разбавитель для красок ТБЭЦ

Связующие на основе гидрофильных пленкообразователей. До недавнего времени все производство лакокрасочных материалов, включая печатные краски, основывалось на использовании гидрофобных органических пленкообразователей, растворимых в органических растворителях. В зависимости от требований, предъявляемых к данному типу краски, состав ее подбирался по-разному, но неизменным оставалось сочетание пленкообразователя и соответствующего органического растворителя. Это обеспечивало технологические свойства красок, качество изображения и закрепление красок.

Вместе с тем применение горючих органических растворителей создает условия пожаро- и взрывоопасности,

поскольку даже малолетучие растворители образуют испарения, загрязняющие атмосферу рабочих помещений.

Это также является причиной профессиональной вредности, поскольку помимо того, что растворители имеют неприятные запахи, все они в той или иной мере вредны, а некоторые даже токсичны. Отсюда необходимость создания вентиляционных и рекуперационных установок во избежание загрязненной атмосферы рабочих помещений и окружающей среды.

Этим объясняется большое внимание, которое уделяется в последние годы разработке красок на основе гидрофильных пленкообразователей, растворяемых в воде, негорючем и безвредном растворителе. Краски на водной основе издавна успешно применялись в малярной технике, а также в живописи (акварель, гуашь), где используются особые художественные эффекты, создаваемые этими красками.

Применение водных связующих в печатных красках ограничивалось почти исключительно производством обоев. Широкое распространение печатных красок на водной основе задерживалось рядом причин. Прежде всего эти краски должны не просто содержать водорастворимые связующие, но и образовывать водостойкие, т. е. нерастворимые в воде красочные слои. Кроме того, должен быть обеспечен весь комплекс печатных свойств и в первую очередь, достаточная вязкость и липкость в сочетании с хорошим пленкообразованием, интенсивностью и другими оптическими свойствами, специфичными для печатных красок.

Кроме того, вопрос о необходимости защиты и сохранения окружающей среды никогда не стоял так остро, как в наше время, в пору бурного развития градостроительства и промышленного производства и, особенно, химической промышленности. Условия разработки красок на водной основе возникли благодаря большим возможностям химической промышленности в деле создания разнообразных по структуре и свойствам полимеров-пленкообразователей.

В общем ассортименте продукции лакокрасочной промышленности на протяжении примерно 20–30 лет вырабатываются так называемые *водоэмульсионные* краски.

Связующими для них являются двухфазные дисперсии пленкообразователя в воде, получаемые дисперсной полимеризацией.

В печатных красках такие системы неприменимы, так как двухфазные связующие, как правило, образуют мутные красочные изображения на оттиске. Поэтому создание печатных красок на водной основе пошло по пути использования в качестве связующих не суспензии пленкообразователей, а их водных растворов.

Суспензии пленкообразователей используются в полиграфии в виде клеев (латексы, поливинилацетатная дисперсия). Органические вещества в общем гидрофобны. Растворимость в воде они приобретают при наличии в структуре молекул гидрофильных полярных групп, т. е. в зависимости от соотношения гидрофильных и гидрофобных участков в молекуле – гидрофобно-гидрофильный баланс (ГГБ).

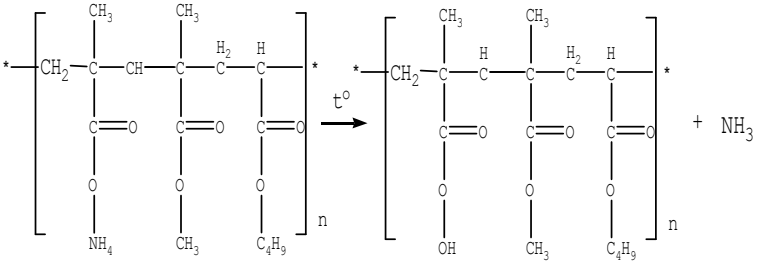
В молекулах, содержащих большие углеводородные (неполярные) участки, ГГБ сдвинут с сторону гидрофобности. Для гидрофильности необходимо большое количество часто расположенных в молекуле полярных групп, солей карбоновых кислот, как в натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Оба эти вещества растворимы в воде и применяются как клей.

От пленкообразователя для водных красок требуется не только растворимость в воде, но и обеспечение водостойкости красочного слоя, т. е. пленкообразователь должен потерять растворимость во время пленкообразования.

Для решения этой задачи предлагаются разные варианты гидрофильных полимерных или олигомерных пленкообразователей, содержащих кислотные группы. Будучи нейтрализованными азотистыми основаниями, они образуют ионизированные и поэтому особенно полярные соли, что смещает ГГБ в сторону гидрофильности и придает пленкообразователю растворимость в воде.

По этому принципу разработаны краски для глубокой печати на основе сополимера метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилакрилата, нейтрализованного аммиаком. Водный раствор аммиачной соли является связующим краски. Оттиски обогреваются воздухом, нагретым

до 100° С. Вода при этом испаряется, и происходит обычное загустевание и затвердевание. Нестойкие аммиачные соли разлагаются, регенируя нерастворимую кислотную форму сополимера. ГГБ сдвигается в сторону гидрофобности, что придает водостойкость и ускоряет закрепление.



Эти краски позволяют осуществить печатание способом глубокой печати на обычных машинах (с сушкой горячим воздухом) без опасного и токсичного толуола. При этом есть возможность фиксировать испарение воды по сравнению с испарением толуола путем микроволновой сушки, особенно эффективной для испарения воды благодаря ее высокой диэлектрической проницаемости.

Для красок высокой печати водные растворы пленкообразователей неприменимы вследствие их малой вязкости. В этом случае применяют гидрофильные смолы, растворимые в глицерине и гликолях.

Примером такой смолы является смола типа РС-12, получаемая переработкой канифоли. Первая часть процесса ее изготовления аналогична получению малеинизированной канифоли с той разницей, что вместо малеинового ангидрида к канифоли присоединяется фуморовая кислота. Полученный трехфункциональный по кислотным группам полупродукт этерфицируется пентаэритритом с таким расчетом, чтобы часть кислотных групп (примерно треть) осталась свободной.

Заканчивается изготовление гидрофильной смолы нейтрализацией кислотных групп триэтаноламином. Это

сдвигает ГГБ в сторону гидрофильности. Поэтому смола в форме соли азотистого основания становится растворимой в воде и спиртах. Для изготовления связующего смола растворяется в смеси диэтиленгликоля и глицерина, что обеспечивает связующему вязкость.

Оттиски подвергаются сушке. При этом, наряду с избирательным впитыванием растворителя и обычным для растворов смол загустеванием, происходит разложения нестойких солей триэталонамина с регенирацией кислотной, нерастворимой формы смолы, что ускоряет закрепление.

Закрепление в результате затвердения расплавленной краски. Термопластичные краски, в отличие от всех других видов краски этого типа, представляют собой при обычной температуре твердые тела. Перед применением их разогревают; печатание производится при температуре 100−110° С, при которой они расплавляются и приобретают необходимую для печатания текучесть. Перейдя на оттиск, вышедшая из разогретой зоны печатного контакта краска охлаждается и быстро затвердевает. Краски этого типа могут применятся в разных способах печати: высокий, трафаретный, глубокий.

Чтобы отвечать своему назначению, термопластические краски должны обладать сложным комплексом физических свойств: иметь в расплавленном виде малую вязкость в соответствии с условиями печати, при охлаждении затвердевать в узком температурном интервале, при обычной температуре быть твердыми и в меру эластичными для устранения хрупкости красочного слоя, иметь достаточную адгезию к запечатываемому материалу.

Очевидно, ни один из известных материалов не может полностью соответствовать этим разнородным требованиям. Смолы в расплавленном состоянии черезвычайно вязки, при охлаждении затвердевают (в широком температурном интервале), в твердом состоянии – хрупки.

Кристаллизующиеся материалы (воск, парафин) в расплаве маловязки и при охлаждении затвердевают при определенной температуре плавления, в твердом состоянии хрупки. Решение

заключается в составлении смеси на основе воска и парафина со смолами и пластификаторами. Добавка эластичного сополимера придает хорошие механические свойства красочной пленке, устраняя ее хрупкость и обеспечивая адгезию.

Термомеханические свойства краски и компонентов, из которых она составлена, показаны (рис. 48) в виде температурной зависимости вязкости в координатах $\ln\eta = f(1/T)$. Для аморфных материалов данная зависимость линейна, и на ней нет точки фазового перехода. На рис.48 этому соответствует кривая 1 (для смолы М-80). Маловязкие в расплаве монтан-воск и парафин характеризуются резким изломом температурной зависимости вязкости в точке, соответствующей температуре плавления-кристаллизации (кривые 2 и 3). Именно благодаря кристаллизации воска и парафина краска при охлаждении (кривая 4) претерпевает резкое загустевание при температуре, соответствующей излому зависимости $\ln\eta = f(1/T)$ на кривой 4. Это примерно 78° С, что соответствует температуре затвердевания красочной пленки.

Для данного типа термопластичной краски характерно,что в качестве красящего вещества взят не пигмент, а жирорастворимый краситель, хорошо совмещающийся с компонентами краски. Это связано с простотой изготовления краски. Краситель просто растворяется в расплавленной смеси. Небольшое количество красящего вещества не сказывается на интенсивности благодаря тому, что этим способом печати на оттиск наносится большее количество краски, чем обычно в полиграфической технологии.

Печатание термопластичными красками обеспечивает быстрое, практически мгновенное закрепление. Большие удобства сулит простота конструкции печатного оборудования. Наконец, эти краски не содержат никаких растворителей, которые выделялись бы в процессе работы, и поэтому среда не загрязняется.

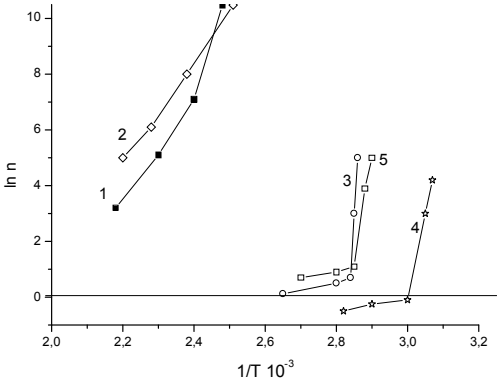


Рис. 48. Температурная зависимость вязкости:
1 - смола М-80; 2 - циклокаучук; 3 - монтан-воск;
4 - парафин; 5 - термопластичная краска

Полимерные декельные материалы. В печатном процессе широко используется декель – упругая покрышка на печатном цилиндре, способствующая более полному контакту запечатываемого материала со всеми печатающими элементами формы при минимально необходимом давлении. Существующая неравномерность давления при печатании на разных участках формы возникает в результате неодинаковой высоты печатающих элементов в высокой печати, разной их площади и от других причин. Поэтому назначение декельного материала – равномерно распределять давление в полосе контакта. В качестве декеля используются полимерные материалы – декпласт и полидек.

Декпласт – пористый материал на целлюлозной волокнистой основе, пропитанной полиэфируретановым лаком, который скрепляет волокно и после термообработки придает материалу упругость и стабильность. Оптимальная пористость материала – 50 %, поры заполнены воздухом или газом, поэтому при печатании под давлением он упруго сжимается, уменьшаясь в объеме, и при снятии нагрузки мгновенно восстанавливается.

Благодаря таким структурно-механическим свойствам пористый декельный материал обеспечивает равномерное

распределение давления в полосе контакта. Однако со временем, при печатании, в материале накапливается «усталость», увеличивается остаточная деформация, поэтому уменьшается давление на печатающие элементы формы, и пропечатывание оттисков ухудшается.

Использование декпласта сокращает время приправки формы, повышает качество оттисков и увеличивает срок службы оборудования. Для листовых машин высокой печати выпускают декпласт толщиной 0,85 и 0,95 мм, для рулонных книжно-журнальных – толщиной 1,33 и 1,4 мм. Декпласт устойчив к действию органических растворителей, имеет хорошие деформационные свойства, к примеру, материал толщиной 2,1 мм проявляет суммарную относительную деформацию 8,6 %.

В качестве декельного материала также применяют *текстовинит* – листовой материал толщиной 0,7−1,5 мм. Его получают путем нанесения на плотную ткань слоя толщиной 0,5−1,0 мм, состоящего из поливинилхлорида (60−65 %), пластификатора – дибутилфталата (30−32 %), стабилизатора и красящего вещества.

Полидек – материал на нетканой основе из синтетических волокон, пропитанный эластомером. Используют в качестве постоянной части декеля в машинах высокой печати. Тиражестойкость материала – 1,5−2 млн. оттисков на плоскопечатных машинах и до 17 млн. – на ротационных. Полидек выпускают толщиной от 0,6 до 1,8 мм.

В офсетных машинах декель монтируют на офсетном цилиндре. Выполняя одновременно две функции, он передает изображение с формы на бумагу и обеспечивает возможно более полный контакт формы с запечатываемым материалом. Декель состоит из офсетной резинотканевой пластины и поддекельного материла (калиброванная по толщине лавсановая пленка или бумага толщиной 0,05−0,2 мм), который служит для доведения декеля до требуемой толщины (в среднем 2,02 $\pm$ 0,03 мм).

Офсетная пластина должна иметь матовую ровную поверхность, хорошо воспринимать с формы краску и возможно полнее передавать ее на оттиск, обладать упругоэластическими

свойствами для обеспечения более полного контакта при печатании на шероховатой бумаге и других запечатываемых материалах при небольшом давлении во время печатания.

На офсетной пластине не должно быть механических повреждений. При действии растворителей связующих красок и смывочных веществ верхний слой не должен размягчаться, растворяться и отслаиваться от основы.

Офсетная пластина, состоящая из двух или нескольких слоев прорезиненной ткани, спресованных с наружным резиновым тонким слоем (0,45−0,55 мм) из маслостойкой бутадиеннитрильной резины, малостойка к действию ряда органических растворителей. Офсетная пластина с верхним слоем из полиэфируретана отличается от резиновой более высокой стойкостью к растворителям, которые используются в современных связующих.

Например, набухание полиэфируретана, помещенного на 24 часа в керосин, составляет 1,4 %, в олифу – 0,04 %, в то время как резинотканевые пластины, соответственно, 20 и 2 %. Общая толщина таких пластин − $2 \pm 0{,}2$ мм. Их используют на листовых и рулонных ротационных офсетных машинах.

Использование пористого декпласта для основы декеля в офсетной печати приводит к уменьшению необходимого давления в 3 раза (по сравнению с применением декеля из непористого материала) и повышению качества изображения.

9.3. Полимерные материалы для красочных валиков

Для печатания на машинах высокой и офсетной печати необходимы красочные валики, с помощью которых краска раскатывается в равномерный слой и наносится на печатную форму.

В зависимости от вида печатного оборудования, скорости печатания, характера выпускаемой печатной продукции красочные валики выпускают из разных полимерных материалов.

Свойства и качество красочных валиков существенно влияют на производительность печатных машин и качество печатной продукции. К примеру, деформация красочных валиков должна быть быстроразвивающейся, а во время полного

восстановления начальных размеров – меньше скорости получения одного оттиска.

Остаточная деформация («усталость») красочных валиков недопустима, так как приводит к появлению на них вмятин, углублений и к потере ими цилиндрической формы. Остаточная деформация может появиться в случае приложения многократной нагрузки – выше или ниже критической. В результате с течением времени в материале появляется «усталость».

Красочные валики, прижатые друг к другу или к форме, при вращении под действием трения нагреваются до 45° С, а при высокоскоростной печати – до 70° С. Поэтому материал для валиков должен быть теплостойким.

При повышении температуры он должен размягчаться постепенно, без резкого перехода из твердого в вязкотекучее состояние. Поэтому теплостойкость характеризуется температурой, при которой материал начинает изменять свои свойства и резко возрастает его деформация.

Влияние температуры на деформационные свойства материала описывается термомеханической кривой. Например, для полиэфируретана по термомеханической кривой (рис. 49) легко установить температуру стеклования (36–40° С), т. е. переход из эластического состояния в твердое, и температуру текучести (теплостойкость +198° С), если материал не разлагается.

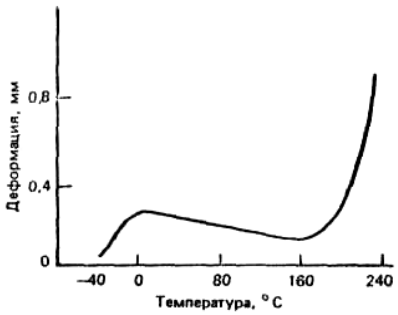


Рис. 49. Влияние температуры на деформационные свойства полиэфируретана

Красочные валики в процессе печатания постоянно соприкасаются с красками, содержащими олигомеры, летучие/нелетучие растворители и другие вещества.

Для удаления краски с валиков ее периодически смывают керосином, бензином, щелочными и другими растворами. Поэтому при взаимодействии с этими растворителями материалы для валиков должны быть стойкими к их действию и минимально набухать.

Стойкость материала к действию того или иного растворителя определяется степенью поглощения им растворителя после нахождения в нем в течение 24 час и характеризуется коэффициентом набухания полимерного материала: $k = (m-m_0)/m_0$, где m_0 – масса первоначального образца, m – масса набухшего образца.

Валики для печатных процессов изготавливают в основном из полиэфируретана и резины. Наилучшими свойствами (прочность на разрыв, твердость, теплостойкость и др.) обладают полиэфируретановые валики. Рассмотрим подробнее способ их получение и некоторые технологические свойства.

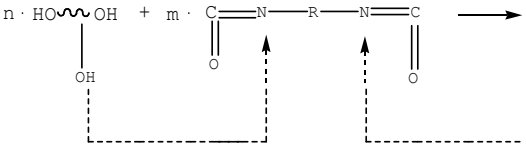
Полиэфируретановые (ПЭУ) валики на основе полимера пространственного строения обладают рядом ценных свойств, благодаря чему широко используются в машинах офсетной и высокой печати. Изготовление ПЭУ-валиков состоит из следующих операций: получение полиэфира; приготовление ПЭУ-массы; отверждение (вулканизация) массы в отливной форме.

Получение полиэфира разветвленного строения, с частично свободными гидроксильными группами, способными вступать в дальнейшем во взаимодействие, происходит по реакции поликонденсации.

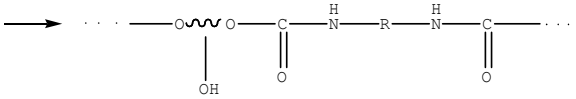
Полиэфир получают поликонденсацией адипиновой кислоты [$HCOOH(CH_2)_7COOH$], диэтиленгликоля [$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$] и глицерина [$COOH(CH_2OH)_2$] при следующем примерном соотношении (в %): адипиновая кислота – 53,2; диэтиленгликоль – 44,8; глицерин – 2,0.

Приготовление ПЭУ-массы включает просушивание полиэфира при 85–90° С в вакууме, добавление диизоцианата-2,4 в зависимости от требуемой твердости ПЭУ-валиков. ПЭУ-масса перемешивается и немного подогревается, затем под давлением 1,5 атм подается в нагретую до 100–120° С отливную форму с металлическим стержнем для валика.

Основные реакции, протекающие при отверждении массы, т. е. образовании эластомера пространственного строения, можно представить в виде следующей схемы:

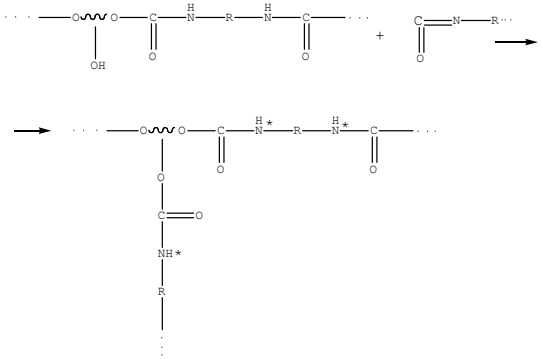


Разветвленный полиэфир Диизоцианат

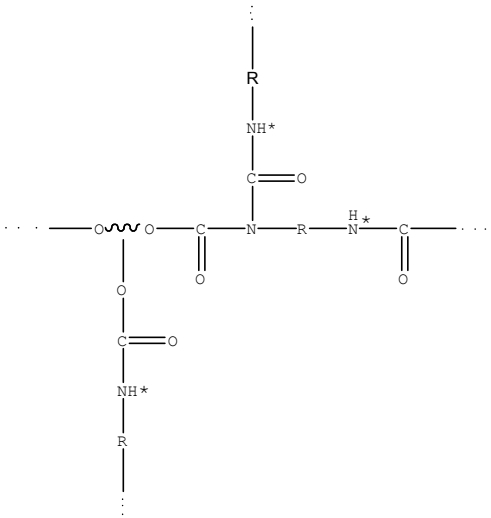


Линейный полимер

После взаимодействия первичных гидроксильных групп полиэфира с диизоцианатом в реакцию вступают вторичные гидроксильные группы, в результате образуются поперечные связи, и полимер приобретает пространственное строение:



Затем происходит взаимодействие реакционноспособных водородных атомов (*помечены звездочкой*) со свободными избыточными изоцианоатными группами:



Такое увеличение количества поперечных связей приводит к повышению твердости массы и уменьшению эластичности. Изменяя соотношение диизоцианата, вводимого в массу, можно регулировать эластичность конечного продукта.

Диизоцианаты имеют высокую летучесть, токсичны и, следовательно, вредны для здоровья персонала и окружающей среды. В настоящее время они заменены на полиизоцианат как полифункциональный дешевый продукт, обеспечивающий получение эластомеров с линейными полиэфирами без дополнительного сшивающего агента.

Красочные валики при использовании полиизоцианата не уступают по техническим и эксплуатационным свойствам обычным полиэфируретановым валикам, а по стойкости к органическим растворителям превосходят их. ПЭУ-валики являются наилучшими по комплексу свойств, отвечающим требованиям, предъявляемым к валикам.

Валики имеют высокую механическую прочность – их сопротивление разрыву в зависимости от твердости колеблется от 1,8 до 3,0 мПА; высокую термостойкость – их основные свойства не изменяются при температуре от +150 до – 10° С; устойчивы к условиям жаркого влажного климата и действию воды, керосина, минеральных, растительных масел и других составляющих связующих красок.

Контрольные вопросы:

1. Общие требования к связующим для печатных красок.
2. Способы закрепления связующих.
3. Закрепление впитыванием.
4. Смолы в качестве пленкообразователей.
5. Полимерные материалы для красочных валиков.

Глава 10. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОТДЕЛОЧНЫХ И БРОШЮРОВОЧНО-ПЕРЕПЛЕТНЫХ ПРОЦЕССОВ

В отделочных и брошюровочно-переплетных процессах применяются разнообразные материалы: бумага и картон; нити и ткани; покровные переплетные материалы; переплетные краски и материалы для тиснения; лаки и пленки. Можно выделить, в основном, два характерных применения полимеров: волокнистые материалы (как лакировочные) и клеящие материалы, включая полимеры в составе покровных слоев переплетных материалов.

10.1. Волокнистые материалы

Характеризуя структуру и свойства полимерных материалов, следует подчеркнуть,что способность образовывать волокна, т. е. гибкие и хорошо переплетающиеся тонкие частицы удлиненной формы, присуща линейным полимерам с достаточно большой гибкостью макромолекул.

Структуру и свойства синтетических волокон можно регулировать и целесообразно формировать в процессе изготовления. Производятся синтетические волокна путем продавливания раствора полимера или его расплава через тонкие отверстия – фильеры; формирование нитей происходит при протягивании тонких струй (первоначально жидких, но вязких) через камеры или ванны, в которых либо удаляется растворитель, либо охлаждается расплав.

Свойства волокон, и в первую очередь прочность (табл. 14), зависят от того, насколько правильно и регулярно расположены макромолекулы, от плотности их контакта, от того, насколько они ориентированы вдоль волокна. В природных волокнах это определяется строением растительных и животных клеток того природного сырья, из которого получается волокно. Так, например, большая прочность льняного волокна по сравнению с хлопком объясняется именно большей степенью ориентации макромолекул целлюлозы

Таблица 14

Прочность некоторых природных и синтетических волокон

Волокно	Предел прочности, кгс/см^2
Лен	6000−10000
Хлопок	2300−4500
Вискозное волокно неориентированное	1600−3000,
Вискозное волокно ориентированное	до 7800 1500−1900
Натуральная шерсть	5000−7200
Нейлон, капрон	5200−8000
Лавсан	5000−16000
Сталь (для сравнения)	

Пока нить окончательно не затвердеет, в ней происходит вытягивание и ориентация макромолекул с повышением плотности их упаковки в структуре волокна. Это приводит к повышению прочности, особенно если полимер имеет правильное регулярное строение, как в случае полиамидов капрона или нейлона либо полиэфира лавсана.

Из образующихся непрерывных волокон получают (скручиванием) собственно нити. Скручивание является дополнительным фактором, повышающим прочность нитей из синтетических волокон. Возникает монолитная структура из макромолекул, разрыв которой происходит в значительной мере с разрушением химических связей.

Природные волокна коротки. Нити из них получают прядением, и прочность обеспечивается, в основном, переплетением и скреплением волокон в структуре нити. (*Строение и свойства целлюлозы – важнейшего природного волокнистого материала, используемого в производстве бумаги, а также в текстильном производстве, достаточно подробно изучаются в школьном курсе химии)*.

Синтетические волокна применяются как полиграфические материалы в виде ниток, как добавка к целлюлозе в производстве бумаги, а также в виде вспомогательных

материалов: капроновая ткань для обтягивания декелей, сетка-основа для форм трафаретной печати и др.

Основное свойство, по которому они превосходят хлопчатобумажные целлюлозные волокна, их большая прочность и растяжимость. По этой причине для шитья книжных блоков предпочитают капроновые нити, которые, будучи более тонкими, обеспечивают большую прочность сшивки, чем хлопчатобумажные.

Применение синтетических полимеров открывает возможности новых технологических операций, основанных на использовании их физических свойств полимеров. Это касается использования термопластичности в так называемых термонитях, которые делают композиционными, с использованием двух полимеров, резко различающихся температурой текучести. При скреплении (например, тетради) скоба из термонити прижимается разогретой планкой. Низкоплавкий компонент (около 260° С) размягчается и, впрессовываясь в бумагу, прочно скрепляет тетрадь.

10.2. Лаки и пленки для отделки оттисков

С целью улучшения внешнего вида – повышение гладкости, блеска, насыщенности цветных изображений, а также увеличение долговечности полиграфической продукции (защита от загрязнений, истирания, механических повреждений) на нее наносят лаковый слой или ее покрывают полимерной прозрачной пленкой. Такой дополнительной отделке чаще всего подвергаются обложки, суперобложки, открытки, этикетки и другая продукция.

Лаки для лакирования оттисков представляют собой растворы пленкообразующих полимеров в летучих растворителях. Лаки должны иметь хорошую адгезию и быть нейтральными к бумаге и красочному изображению, не содержать токсичных и пожароопасных веществ.

На лакировальных машинах на оттиски наносится тонкий слой лака, после испарения растворителя образуется пленка толщиной 20–40 мкм. Она должна быть прозрачной, бесцветной, иметь блеск, быть светостойкой, эластичной, не растрескиваться

при изгибании, быть прочной к истиранию и другим механическим воздействиям, долговечной, т. е. не изменять своих свойств со временем.

Наиболее распространены по сравнению с другими спиртовые лаки. В качестве основы спиртовой лак содержит циклогексанонформальдегидную смолу, поливинилбутираль, играющий роль пластификатора, канифоль и пеногаситель (полиметилсилоксановая жидкость). Вязкость лака может колебаться от 17 до 35 с (по ВЗ-4).

После нанесения лакового слоя для полного удаления из него растворителя листы проходят сушильную камеру. Пленка образуется прозрачной, блестящей, без запаха, достаточно прочной. Наилучшие результаты получаются при лакировании продукции, отпечатанной на гладкой бумаге с низкой впитывающей способностью.

Лакирование можно производить также способом высокой или офсетной печати с форм/плашек. Для этого используется лак, состоящий из смолы, смеси растительного и минерального масел. Толщина слоя не должна превышать 2 мкм, так как продукция высыхает медленно. Высохшие оттиски имеют хороший блеск и высокую прочность.

В настоящее время широкое распространение получило лакирование с использованием лака УФ-отверждения на основе реакционноспособных олигомеров и мономеров и вводимого фотоинициатора. В данном виде лака растворитель как таковой отсутствует и в основе закрепления таких лаков лежит реакция радикальной фотополимеризации. Наиболее часто в качестве фотоинициаторов используются производные антрахинонов, бензофенонов и ацилфосфиноксидов.

Пленки для припрессовки к оттискам – тонкий полимерный прозрачный материал. Пленка на оттисках придает им зеркальный блеск, гладкость, механическую прочность и водостойкость. *Клеевую припрессовку* производят на машине, где валиком на пленку наносится тонкий слой клея на основе летучего растворителя. Проходя сушильное устройство под инфракрасным облучением, клей высыхает. Затем одновременно пленка и оттиски проходят через нагретый каландр, где клей подплавляется, и пленка припрессовывается к оттиску.

При бесклеевом способе припрессовки термопластичная пленка проходит между нагретыми валиками и через устройство с инфракрасным облучением, где она прогревается, подплавляется и затем припрессовывается к оттиску. Для припрессовки используют лавсановые, полипропиленовые, триацетатные, диацетатные, а также дублированные пленки – полиэтиленцеллофановые, полиэтиленлавсановые и полиамидполиэтиленовые.

Лавсановые (полиэтилентерефталатные) пленки изготавливают из гетероцепного сложного полиэфира терефталевой кислоты и этиленгликоля:

$$[–OCC_6H_4COOCH_2CH_2O–]_n.$$

Плотность пленки – 1,38–1,39 г/см^3, толщина – 10–20 мкм. Она имеет высокую прозрачность, пропускает около 90 % видимого света; бесцветна и, следовательно, не изменяет цветовых характеристик оттиска; эластична – относительное удлинение может достигать 50−130 %; у нее высокая прочность – выдерживает более 20 000 двойных перегибов; хорошая влагопрочность; устойчива к температурным колебаниям в широком интервале – температура плавления – 260−265° С; имеет небольшую усадку после термообработки, что исключает коробление продукции; сохраняет свои свойства в течение длительного времени – до 5 лет; ее стоимость ниже, чем триацетатной пленки. Все эти качества лавсановой пленки дают возможность получать продукцию высокого качества.

Лавсановая пленка предназначена для припрессовки на разную продукцию (в том числе переплетные крышки типа 7), отпечатанную на мелованной бумаге массой 1 м^2 120 г; на мелованной офсетной бумаге массой 1 м^2 120−240 г; на офсетной и обложечной бумаге массой 1 м^2 100 г и выше. Для припрессовки пленки используют специальные клеи на основе сополимера винилацетата с бутилакрилатом, а также клей на основе полиэфирной смолы в летучих растворителях.

Полипропиленовую пленку получают из карбоцепного полимера путем полимеризации пропилена в присутствии катализатора. Полипропиленовые пленки толщиной 12–20 мкм

сочетают в себе высокую прочность с большим относительным удлинением. Прочность на излом пленки – более 70 000 двойных перегибов, что достигается изменением ее структуры путем ориентации макромолекул.

Упорядоченная структура полимерной пленки придает ей не только более высокую механическую прочность, но делает ее более прозрачной (пленка пропускает 90–95 % света) и эластичной (относительное удлинение 170–250 %). На пленку не действуют вода и ряд химических реагентов, ее усадка после термообработки небольшая, температура плавления – 160–170° С.

Существенным недостатком пленки является ее небольшая морозостойкость. При температуре –20° С она становится хрупкой, ломкой. Однако благодаря высоким физико-химическим и механическим свойствам пленка используется для припрессовки к продукции, отпечатанной на офсетной мелованной бумаге массой 1 м^2 120 г.

Триацетатные пленки изготавливают из полимера триацетатцеллюлозы, полученного при этерификации трех гидроксилов каждого звена целлюлозы уксусным ангидридом с образованием полного эфира целлюлозы:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3] + 3n\ x\ (CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOOCH_3)_3]_n + 3n\ x\ CH_3COOH$$

Полимер хрупок, поэтому при изготовлении пленок в его состав вводят небольшое количество пластификатора дибутилфталата, но и в этом случае эластичность полученных пленок невысокая. Поэтому использовать пленки для припрессовки к переплетным крышкам типа 7 не рекомендуется. Для этого берут пленку толщиной 25 мкм, плотностью 1,2−2,3 г/см^3. Относительное удлинение пленки толщиной 25 мкм достигает 6–8 %. Прочность ее невысока, влагопрочность удовлетворительная, температура плавления 100–180° С, но может происходить отслаивание пленки от бумаги. Триацетатная пленка толщиной 24 мкм имеет высокую прозрачность, блеск и используется для отделки продукции, отпечатанной на офсетной обычной бумаге и мелованной массой 1 м^2 120–180 г, а также на картоне массой 1 м^2 240 г.

Пленка большей толщины может ухудшить оптические свойства оттиска и из-за большой усадки (10–12 %) вызвать его коробление и скручивание. Поэтому ее используют при двухсторонней припрессовке к бумаге всех видов.

Для припрессовки бесклеевым способом используют дублированные *пленки полиэтиленцеллофан* толщиной 32–34 мкм для отделки обложек при двухсторонней припрессовке, отпечатанных на бумаге массой 1 м^2 до 240 г.

Дублированная пленка полиэтиленлавсановая выпускается толщиной 25 мкм, применяется для отделки переплетов, отпечатанных на всех видах бумаги. При бесклеевом способе припрессовки дублированная пленка должна совмещаться полиэтиленовым слоем с оттисками, так как полиэтилен имеет более низкую температуру плавления, чем лавсан, он легче подплавляется при прохождении через нагретые каландры (100–125° С) и соединяется с оттисками.

Дублированная пленка полиамид-полиэтилен выпускается толщиной 30−45 мкм, имеет высокую прочность, удлинение при разрыве достигает 50 % (в долевом и поперечном направлениях), усадка при температуре 120° С – не более 3 %. Все это повышает срок эксплуатации изделий.

Припрессовка бесклеевым методом исключает использование клея с летучими и огнеопасными растворителями; улучшаются условия труда; не загрязняется окружающая среда. Метод экономически более выгоден, чем с использованием клея, так как исключаются применение дорогостоящего клея и энергоемкий процесс его сушки.

10.3. Полимеры как клеящие вещества

В условиях применения полимеров в склеивании и лакировании имеется много общего, что сближает эти процессы и с пленкообразованием печатных красок. Во всех случаях происходит образование твердой и эластичной, прозрачной пленки с хорошей адгезией к поверхности, на которой она образуется, поэтому один и тот же материал-пленкообразователь может использоваться и в составе

связующего для красок, клея, и лакировочного материала (например, перхлорвинил, поливинилацетат).

Отличие заключается в том,что при закреплении красок пленка с одной стороны прилипает к положке, тогда как при склеивании решаются более сложные задачи двухсторонней адгезии и скрепления двух поверхностей. Не вдаваясь в подробности теории адгезии (она рассматривается в курсе физической химии), остановимся на общей способности полимеров и олигомеров к образованию красочной или клеевой пленки. Эта способность основана на их свойстве загустевать (по мере удаления растворителей) с непрерывным переходом в твердое студнеобразное состояние, сохраняя гомогенность и аморфную структуру.

Выше это связывалось с неспособностью полимеров и олигомеров к кристаллизации с выпадением в осадок. Добавим, что однородность не должна нарушаться распадом на две аморфные фазы, например, с большим и малым содержанием полимера. Это условие не самоочевидно, так как в общем случае такое разделение возможно. И тогда возникает неоднородность в структуре клеевого слоя с ослабленными дефектными участками, ведущими к снижению прочности склейки. Поэтому стабильность в смысле сохранения гомогенности должна обеспечиваться соответствующим подбором компонентов клеевого состава.

Прочность склейки зависит от величины адгезии и прочности клеевой прослойки, т. е. от когезии. Последняя зависит от свойств и структуры клеевого слоя, формирующегося по мере удаления растворителей. Происходящее при этом уменьшение объема, или усадка могут вызвать внутренние усадочные напряжения. Если они будут достаточно велики, может произойти растрескивание клеевого слоя или отслаивание, т. е. нарушение когезии или адгезии.

Для снижения внутренних напряжений важно, чтобы макромолекулы сохраняли подвижность и возможность конформационных перегруппировок как можно дольше, а твердая структура фиксировалась бы при максимально большом удалении растворителя, когда изменения объема станут небольшими.

Большинство клеящих веществ представляет собой олигомеры или полимеры со средней оптимальной степенью полимеризации, при которой они обладают лучшей адгезией и достаточной когезионной прочностью. При высокой степени полимеризации большие макромолекулы образуют слишком вязкие растворы, при низкой происходит потеря ими когезионной прочности. К примеру, оптимальная степень полимеризации для поливинилацетата – 50–100, поливинилхлоридацетата – 100–150, нитратцеллюлозы – 150−300.

Полимеры и олигомеры, обладающие способностью к склеиванию, имеют линейное строение с небольшими боковыми цепями, количество и тип которых влияют на поведение клеящего вещества, как и наличие химически активных групп (−COOH, −OH, −CO, $-NH_2$ и др.). Они также должны быть способными образовывать пленку, эластичность которой зависит от температуры стеклования полимера: чем она ниже, тем эластичнее образующаяся пленка.

Эластичность необходима для обеспечения сопротивления клеевого соединения разрушению, потому что оно зависит не только от когезионной прочности, но и от возникающих в процессе склейки достаточно больших обратимых деформаций. В большинстве случаев разрушения наступают не в результате нормального разрыва с преодолением когезии, а вследствие того, что место склейки подвергается частым изгибам, создающим местные растяжения. Эластичный материал обратимо претерпевает эти растяжения, в то время как жесткий разрушается, потому что в нем развиваются большие напряжения, превышающие его прочность.

Для снижения температуры стеклования и релаксации внутренних напряжений в состав клеевой композиции вводят пластификатор – низкомолекулярное нелетучее вещество, которое, проникая между цепями макромолекул, отодвигает их друг от друга, расстояние между ними увеличивается, и межмолекулярное взаимодействие уменьшается. К примеру,

температура стеклования поливинилхлорида при введении в него пластификатора снижается с +80 до −70° С (рис. 50).

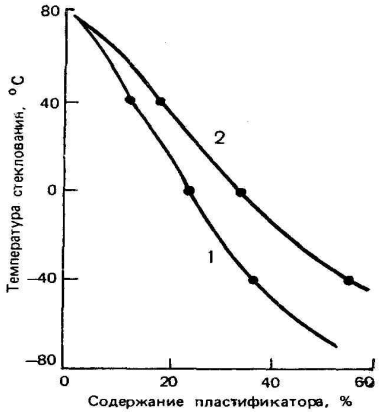


Рис. 50. Изменение температуры стеклования поливинилхлорида в зависимости от содержания в нем платификатора:
1 - дибутилфталата; 2 - трикрезилфосфата

Учитывая температурную зависимость механических свойств полимеров, необходимо отметить, что в качестве клеев, лакировочных материалов и связующих для покровных слоев переплетных материалов должны использоваться полимеры с температурой, которой может подвергаться печатная продукция. Более того, следует предусмотреть настолько низкую температуру стеклования, чтобы изделия не растрескивались на морозе.

Все изложенное находится в соответствии с выработанными практикой составами рабочих клеев как на основе природных, так и синтетических материалов. Все они являются полимерами линейного строения, растворимы в хороших растворителях, обеспечивающих наибольшую степень растворения и подвижность макромолекул в растворе.

Рабочие клеевые растворы для выполнения определенных операций составляются по технологическим инструкциям. В их состав могут входить смеси разных клеящих веществ.

Наиболее важным растворителем является безвредная и негорючая вода. В водных растворах применяются синтетические клеи, имеющие в своем составе полярные группы: поливиниловый спирт, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, сополимер акриловой кислоты и ее натриевой соли, полиакриламид.

Растворы клеев в органических растворителях применяются мало в силу ограничений, связанных с техникой безопасности, хотя они обеспечивают быстрое и прочное склеивание. Материалом, преимущественно применяемым в полиграфии, является спиртовой раствор поливинилбутираля.

Все клеящие вещества, используемые в брошюровочно-переплетных процессах, делятся по физико-химическим свойствам и технологии на:

- водную дисперсию, где мельчайшие частицы нерастворимого полимера или олигомера находятся в воде во взвешенном состоянии. При склеивании таким клеем пористых материалов дисперсионная среда (вода) сравнительно быстро отделяется при ее впитывании и испарении, частицы укрупняются, образуя пленку, – водный клеевой раствор, полученный растворением исходных продуктов. Образование пленки происходит медленно, за счет испарения воды и небольшого впитывания в поры бумаги;
- твердый полимер – термоклей в виде гранул, порошка, термонитей. Образование клеевой пленки происходит моментально при охлаждении расплавленного клея;
- раствор полимеров и олигомеров в органических растворителях. Образование пленки происходит быстро в результате испарения летучего органического растворителя;
- термореактивный клей – жидкую композицию, состоящую из реакционноспособного олигомера и низкомолекулярного отвердителя. Пленка образуется быстро в результате химических реакций.

Водные дисперсии

В переплетно-брошюровочных процессах наиболее широко используют водные дисперсии на основе синтетических полимеров. Их получают методом эмульсионной

полимеризации или сополимеризации в водной среде в присутствии эмульгаторов и катализаторов.

Образуется гетерогенная система, где дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – клеящее вещество (полимер). В качестве клея используют крупнодисперсные системы, имеющие размер частиц не менее 0,5 мкм. Дисперсии более устойчивы к действию агентов, вызывающих коагуляцию. Содержание в дисперсии сухого клеящего вещества колеблется от 30 до 60 %.

Образование пленки из дисперсии при нанесении ее на пористый материал происходит сравнительно быстро, так как**,** во-первых, из дисперсии легко и быстро отделяется вода благодаря гетерогенности систем, и, во-вторых, при использовании концентрированных дисперсий, где воды меньше, при удалении даже ее небольшого количества быстро нарастает вязкость клея.

Таким образом, из дисперсий, так же, как и из клеевых растворов, формирование клеевой пленки происходит вначале в результате впитывания воды в поры склеиваемых материалов. В результате постепенно увеличивается вязкость клеящего вещества, на стадии схватывания устанавливаются контакты между частицами полимера (клей) через тонкую прослойку растворителя или дисперсионной среды.

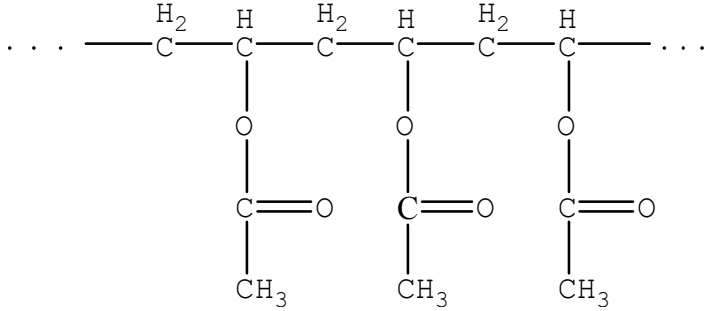
Эти коагуляционные связи малопрочны, и пространственная структура клея при гелеобразовании в случае механического воздействия на него легко может разрушаться и вновь тиксотропно восстанавливаться. Образующаяся пленка еще недостаточно прочная, но уже обеспечивает надежное соединение материалов – без самопроизвольного их смещения или разъединения.

С течением времени, по мере удаления из клея жидкости, вместо коагуляционных связей устанавливаются прочные когезионные и адгезионные контакты. Это придает клеевой пленке твердость, прочность и сохраняет ее аморфную структуру.

Готовая полиграфическая продукция при эксплуатации обычно подвергается многократному изгибу, растяжению и другим видам деформации в месте клеевого соединения.

Сопротивление пленки к разрушению зависит не только от ее когезионной прочности, но и от способности обратимо деформироваться. Поэтому жесткие хрупкие пленки, не проявляющие упругоэластической деформации, легко растрескиваются и разрушаются. Медленное высыхание дисперсий задерживает передачу полуфабрикатов на следующие операции при естественной сушке, и для ускорения образования пленки применяют искусственную сушку в закрытых подогреваемых сушильных устройствах.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАД). Наиболее распространенные клеящие вещества – водные дисперсии на основе поливинилацетатной дисперсии и латексно-костной композиции. Клей представляет собой водную дисперсию поливинилацетата (ПВАД), полученную при эмульсионной полимеризации винилацетата (CH_2=CHOCOCH_3), главная цепь которого состоит из углеродных атомов с небольшими боковыми ответвлениями:



В зависимости от степени полимеризации и концентрации полимера вязкость дисперсии колеблется в широких пределах. Для снижения температуры стеклования и получения твердоэластичной пленки в процессе полимеризации исходных веществ или после получения дисперсии в нее вводят пластификатор. Лучшим пластификатором является дибутилфталат – сложный эфир нормального бутилового спирта и ортофталевой кислоты.

Для изготовления клеев в качестве исходного вещества используют высоковязкие дисперсии с 50 %-ным содержанием

полимера, в которых около 15 % пластификатора от массы сухого поливинилацетата.

Поливинилацетатная дисперсия белого цвета, без запаха, нетоксична, для склеивания используется без подогрева. Пленка, образующаяся в результате впитывания в пористый материал воды и ее испарения в течение 10−20 с; бесцветная, эластичная, достаточно прочная. При комнатной температуре в закрытой таре неразбавленная дисперсия хранится в течение шести месяцев, разбавленная водой – 8 час.

Основным недостатком ПВАД является ее невысокая морозостойкость: при температуре (5−10° С) дисперсия необратимо коагулирует. В некоторых случаях предприятия могут получать непластифицированную дисперсию, как более морозостойкую, и отдельно пластификатор.

Проводятся работы по изготовлению редиспергированной ПВАД в виде порошка с высокой морозостойкостью. Изготовление поливинилацетатного клея сводится к введению в дисперсию пластификатора – дибутилфталата, если дисперсия не пластифицирована.

В зависимости от технологической операции склеивания рекомендуются клеи ПВАД (от 1 до 7) с различной вязкостью и другими свойствами. Для клеевого бесшвейного скрепления (КБС) блоков на машинах предназначен клей 1 с клеящей способностью не менее 0,5 кН/м (по вырыванию листа из блока), содержащий около 50 % сухого остатка поливинилацетата.

Клей 2 без разбавления водой с вязкостью 45−80 с по ВМС используют для работы на машинах при изготовлении крышек, покрытья обложкой, приклейки каптала и бумажной полоски к корешку.

Дисперсии, разбавленные водой до вязкости 23−25 с, т. е. клеи 4, 5, 6, содержащие 25−30 % сухого остатка, рекомендуютсядля заклейки корешка книжного блока на машинах, склейки каптала с бумажной лентой и других работ. ПВАД хорошо совмещается с латексным, костным, Na-КМЦ и другими клеящими веществами.

Латексно-костный клей. Латекс – водная дисперсия синтетического бутадиен-стирольного каучука, полученного

при совместной эмульсионной полимеризации бутадиена ($H_2C=CH—CH=CH_2$) и стирола ($C_6H_5–CH=CH_2$). Сополимера в латексе должно быть не менее 30 %, и так как он имеет линейное строение с небольшими боковыми цепями, то образует без пластификатора прочную прозрачную эластичную пленку, устойчивую к механическим воздействиям.

Латекс белого цвета, стабилен, может храниться в закрытой таре при обычной температуре в течение месяца, но при сдвиге pH в сторону кислой среды быстро коагулирует. Пленка образуется при высыхании в результате отделения дисперсионной среды – воды. Для улучшения технологических свойств клея и повышения его клеящей способности в латекс вводят костный клей (от 6 до 57 % сухого костного клея) по отношению к латексу, а чтобы уменьшить пенообразование, добавляют пеногаситель – терпинеол.

Для выполнения технологических операций, где не требуется большой липкости клея, разработано восемь рецептур латексно-костного клея с небольшой клеящей способностью (содержание костного клея – от 6 до 35 %). С увеличением содержания костного клея до 60 % клеящая сила возрастает, однако при работе возникает необходимость в подогреве клея до 45° С. Такой клей имеет неприятный запах и подвержен гниению при хранении более 3 суток. Пленка образуется в результате впитывания и испарения воды.

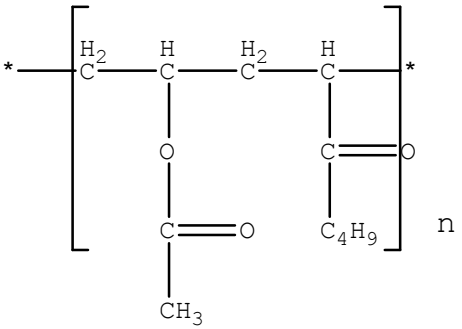
Следует указать на некоторые особенности дисперсионных клеев. Это густые, стабильные дисперсии с высоким содержанием полимерной фазы (30−60 %). Для закрепления этих клеев важно, что они представляют собой гетерогенные системы, и вода в них образует отдельную фазу – дисперсионную среду. Поэтому при склеивании пористых материалов вода, в процессе впитывания, быстро отделяется от дисперсионных клеев (*в случае водных растворов клеев отделение воды впитыванием затрудняется, она входит в состав гомогенного вязкого раствора*) и происходит особенно быстрое загустевание концентрированной дисперсии. Все это в совокупности обеспечивает быстрое и прочное склеивание.

Очень важно, чтобы частицы дисперсионного клея по мере удаления воды коалесцировали, образуя сплошную клеевую пленку. Это возможно, если полимерные молекулы клея до

конца будут гибки и эластичны, чтобы при контактах дисперсионных частиц произошло их взаимопроникновение. *(В этом проявляется еще одно значение эластичности в механизме закрепления дисперсионных клеев)*. Для улучшения названных свойств и снижения температуры стеклования в дисперсионные клеи вводят пластификаторы.

Другая возможность регулирования свойств дисперсионного клея заключается в модифицировании макромолекул посредством сополимеризации. Например, сополимеризация винилацетата с этиленом должна была бы повысить гибкость молекул. Однако неполярный этилен снижает адгезию клея и прочность склейки.

Более удачным оказался сополимер винилацетата и бутилакрилата. Сам полибутилакрилат имеет низкую температуру стеклования благодаря тому, что в боковых группах полярные эфирные группы блокированы массивными неполярными радикалами C_4H_9, и потому нет сильного притяжения. Значит, бутилакрилат в смеси с винилацетатом для снижения температуры стеклования эффективнее этилена, который вносит в сополимер еще и способность к кристаллизации, что также повышает жесткость.



На производстве используется сополимер винилацетата, бутилакрилата и акриловой кислоты. Этот тройной сополимер имеет достаточную эластичность, низкую температуру стеклования, хорошую адгезию благодаря полярным карбоксильным группам акриловой кислоты.

10.4. Водные клеевые растворы

Для приготовления водных клеевых растворов используются различные водорастворимые олигомеры и полимеры, образующие клейкие растворы. Водные клеевые растворы (30−45 или 60−94 %) образуют пленку в результате сравнительно медленного испарения и частичного впитывания воды, поэтому их применяют реже, чем дисперсии.

Обычно для приготовления водных клеевых растворов используют хорошо растворимые в воде натуральные и синтетические вещества, содержащие полярные группы. В зависимости от природы исходного продукта и рецептуры водные клеевые растворы обладают различными свойствами. В брошюровочно-переплетных процессах применяют, главным образом, клеи на основе Na-КМЦ (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы), крахмала (растительного) и костного клея (животного происхождения) в чистом виде или с небольшим добавлением других клеящих веществ.

Водный раствор на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы $C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa$ – продукт химического взаимодействия щелочной целлюлозы и монохлоруксусной кислоты. Клеевые 10−12 %-ные растворы на основе Na-КМЦ бесцветны, не имеют запаха, равномерно и легко распределяются на поверхности склеиваемых материалов, применяются без подогрева, стабильны, так как не подвержены действию микроорганизмов, самопроизвольного выделения из них воды не происходит, т. е. отсутствует синерезис.

Для повышения небольшой клеящей способности (0,04−0,08 кН/м) в состав клея вводят от 3 до 20 % синтетических полимерных клеящих веществ, таких, как ПВАД, ПВС, дисперсии сополимера винилацетата с этиленом (СВЭД) или сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом.

Клеящая способность при этом возрастает до 0,09−0,15 кН/м. Клей на основе Na-КМЦ содержит в среднем 70−90 % воды, поэтому его высыхание происходит медленно, в результате ее испарения.

Учитывая, что клеи на основе Na-КМЦ имеют небольшую клеящую силу, их используют для склеивания в основном

бумаги с бумагой или бумаги с картоном, главным образом при вставке книжных блоков в переплетные крышки. Для выполнения той или иной технологической операции рекомендуется 18 видов клеев на основе Na-КМЦ с различной рецептурой и свойствами.

Водный клеевой раствор на основе крахмала. Общая эмпирическая формула крахмала – $(C_6H_{10}O_5)_n$, степень полимеризации его колеблется от 60 до 1000. Крахмал – это полисахарид, который содержится в клубнях или семенах растений в виде различной формы крахмальных зерен.

Крахмал – порошок, не растворимый в холодной воде, но при нагревании его зерна набухают и при температуре 66° С лопаются, в результате образуется коллоидный раствор – липкий клей. Рабочие клеевые растворы содержат не более 9−10 % сухого картофельного крахмала; при большем количестве клей имеет слишком высокую вязкость.

Правильно приготовленный клей представляет собой беловатую полупрозрачную массу, имеет небольшую липкость и клеящую силу, в среднем равную 0,03 кН/м. Из-за большого содержания воды (85−94 %) клей сохнет длительное время. Он нестабилен, при охлаждении вначале его вязкость постепенно возрастает в результате образования необратимой малопрочной трехмерной структуры, а через несколько часов происходит синерезис.

В атмосфере с повышенной влажностью клей подвержен плесневению, поэтому для стабильности в него добавляют в качестве антисептика буру. Крахмальный клей применяют для вставки книжных блоков на книговставочных машинах в переплетные крышки из обложечной бумаги или материала с крахмально-каолиновым покрытием.

Декстрин – продукт гидролиза крахмала, протекающего при нагревании и под действием разбавленных минеральных кислот. Вначале при гидролитическом расщеплении получается крахмал с меньшей молекулярной массой и легко растворимый в воде при нагревании. При дальнейшем гидролизе образуются декстрины, которые тоже состоят из остатков глюкозы, но по структуре проще и поэтому хорошо растворимы в воде без подогрева.

В отличие от крахмала декстрин при растворении в холодной воде образует клейкие липкие растворы, но после высыхания пленка получается хрупкой, прочность склейки небольшая, поэтому декстрин используют в качестве добавки к крахмальному или костному клею.

Клеевые растворы на основе костного клея получают вываривaнием в воде обезжиренных костей или кожи животных с последующим выпариванием воды и образованием студня. Костный клей (глютин) – белковое высокомолекулярное вещество – представляет собой сочетание различных белков, отличающихся по составу аминокислотных остатков, строению, характеру связей и размерам молекул.

В холодной воде глютин не растворяется, но набухает, при этом в зависимости от условий (температура воды, время набухания, степень измельчения) воздушно-сухой клей может поглотить 70−80 % влаги от его массы. При нагревании набухший глютин плавится и переходит в коллоидный раствор – клей. Его липкость, вязкость и прочность склейки (клеящая сила) зависят от концентрации клеевого раствора, температуры и времени нагревания, а также от вводимых добавок.

Клеевой раствор при охлаждении до 24−26° С густеет, переходит в студнеобразное состояние и становится непригодным к работе. При медленном подогревании клей можно вернуть в рабочее состояние. Поэтому при работе с глютиновыми клеями их непрерывно подогревают, поддерживая постоянной температуру 50−60°С.

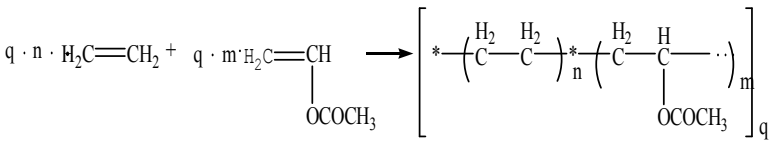
Для выполнения брошюровочно-переплетных работ используют глютиновые клеи (15 видов), которые отличаются по составу, соотношению компонентов и свойствам. Костные клеи с высокой концентрацией глютина без добавления других клеев имеют высокую прочность склейки и используются, главным образом, при изготовлении переплетных крышек. Рецептура клея зависит от упругости покровного переплетного материала и других факторов.

10.5. Термоклеи (термопластические клеящие вещества)

Основой термоклея является термопластический, аморфной структуры, сополимер, свойства которого зависят от исходных мономеров, их соотношений и вводимых в него добавок.

Термоклей при обычной температуре твердоэластичный материал, при нагревании постепенно размягчается, переходит в вязкотекучее состояние и в такой консистенции наносится на склеиваемые поверхности. При охлаждении до комнатной температуры быстро затвердевает, образуя прочную твердоэластичную пленку.

Термоклей любой марки обычно состоит из основы – сополимера; 15–30 % смолы (модифицированная канифоль) для увеличения его липкости; 10−30 % воска или парафина, который снижает температуру размягчения клея и, следовательно, улучшает его жидкотекучесть; около 2 % антиоксиданта для замедления процесса старения пленки и предотвращения разрушения полимеров при подогреве. Для приготовления термоклея чаще используется сополимер винилацетата с этиленом (эльвакс). Образование сополимера происходит согласно следующему уравнению:



Увеличивая содержание в сополимере винилацетата, его температуру размягчения можно снизить до 62−75° С (полиэтилен плавится при 120−125° С). Такое значительное снижение температуры дает возможность быстрее довести расплав сополимера до нужной вязкости, снизить расход энергии и улучшить условия труда в цехе.

Однако при нагревании термоклея ниже паспортной температуры он становится слишком вязким и непригоден к работе. Более высокие температуры, а также длительное нагревание при рабочей температуре вызывают частичную

деструкцию макромолекул сополимера, что приводит к понижению клеящей силы термоклея.

Для изготовления термоклея, помимо эльвакса, могут быть использованы также сополимеры на основе полиамида, полиэфиров и других полимеров.

Термоклеи используют для клеевого бесшовного скрепления (КБС) книжных и журнальных блоков, вставки блоков в переплетные крышки на книговставочных машинах, приклейки форзаца, крытья брошюр и др. При рабочей температуре термоклеи имеют большую вязкость, чем клеевые растворы и дисперсии, поэтому клеевой слой получается более толстым, и расход клея повышается.

Под влиянием света, влаги, температуры в клее протекают химические реакции, вызывающие изменения свойств пленки, в том числе эластичности. Поэтому при выборе клея для склейки той или иной продукции нужно обязательно учитывать его стабильность во времени. Прочность и долговечность блоков при КБС с использованием термоклея получается ниже, чем сшитых, но при правильном подборе состава клея, с учетом свойств склеиваемых материалов и соблюдения технологических режимов, он обеспечивает достаточную прочность готовой продукции.

Термоклей может выпускаться в виде гранул или порошка, который расплавляется в аппаратах с термоустановками, а также в виде термонитей для сшивания тетрадей при фальцовке. Применение термонитей сокращает трудоемкость операций и обеспечивает высокую прочность скрепления блоков.

10.6. Клеи в виде растворов полимеров в органических растворителях

Клеи, представляющие собой растворы полимеров или сополимеров в органических летучих растворителях, имеют высокую прочность склейки, пленка устойчива к атмосферным воздействиям.

Склеивание происходит быстро, в результате испарения растворителя. Но такие клеи более дороги, чем водные растворы и дисперсии, а также огнеопасны, поэтому при их использовании на рабочих местах монтируют вентиляционные установки.

Клеи применяют для приклеивания (припрессовки) прозрачных пленок к оттискам для повышения прочности последних и придания им глянца. В зависимости от вида пленки, ее толщины, материала, на который приклеивается пленка, разработано и рекомендовано 6 видов клеев, состав которых (полимер, органический растворитель и добавки) подобран таким образом, что клей хорошо смачивает и склеивает лавсановую, триацетатную или другие пленки.

Основой для клеев служит сополимер на основе бутилацетата и винилацетата. Он хорошо растворяется во многих органических растворителях, образуя клеевые растворы с высокой прочностью склейки. Пленка морозостойка, выдерживает температуру до –20° С.

Сополимер поступает на производство в виде раствора лака, поэтому приготовление клея сводится к разбавлению лака до нужной вязкости. Обычно для клеев в качестве растворителей используют легколетучую смесь бутилацетата и толуола в соотношении 1:3.

10.7. Термореактивные клеи

Для получения клея используют линейные полимеры, олигомеры или мономерные вещества с реакционноспособными группами, которые, взаимодействуя с отвердителем (низкомолекулярные соединения), образуют пространственные решетки. Термореактивные клеящие вещества образуют пленку в результате химических реакций, протекающих на поверхности склеиваемых материалов при обычной температуре. В результате клей переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Термореактивный клей имеет высокую клеящую силу. При отверждении происходит усадка клея, для ее уменьшения в клей добавляют минеральные наполнители, а чтобы повысить эластичность пленки, в клей вводят термопластичные полимеры. К примеру, в клей на основе эпоксидных смол

непосредственно перед его использованием вводят отвердитель полиэтиленполиамин.

Термореактивные клеи обеспечивают высокую прочность склейки. В них отсутствуют растворители, при работе с ними не требуется подогрев, но при смешении с отвердителем клей пригоден всего в течение нескольких часов. В качестве основы клея используют фенолформальдегидные, карбамидные и другие смолы.

Следует заметить, что в последнее время наблюдается явная тенденция к увеличению использования полимеров в полиграфии. Буквально с каждым днем появляются все новые области их применения.

В учебнике рассмотрены лишь некоторые свойства и области использования полимерных материалов в полиграфии. Бесспорно, этим их применение не ограничивается. Однако можно утверждать, что ныне в полиграфии в той или иной мере используются практически все существующие в настоящее время полимеры. При этом особенно важен правильный выбор полимерных материалов что может стать основополагающим фактором в производстве качественной полиграфической продукции.

Контрольные вопросы:

1. Материалы, применяемые в отделочных и брошюровочно-переплетных процессах.
2 Волокнистые материалы.
3. Лаки и пленки для отделки оттисков.
4. Полимеры как клеящие вещества.
5. Водные клеевые растворы.
6. Клеевые растворы на основе костного клея (глютина).
7. Термопластические клеящие вещества.
8. Термореактивные клеи.

Глава 11. НАНОСТРУКТУРА, НАНОТЕХНОЛОГИЯ И НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПОЛИГРАФИИ

11.1. Основные понятия и терминология

●Нанонаука и нанотехнологии. ●Наноматериалы. ●Наноструктуры. ●Нанокомпозиты. ●Наноинженерия. ●Квантовые точки [52–57].

Нано (*др.-греч.*– гном, карлик) – одна миллиардная часть = 10^{-9} *(в данном учебнике, как правило, будет применяться по отношению к единице длины: 1 нм = 10^{-9} м)*. На отрезке длиной 1 нм можно расположить 8 атомов кислорода (рис. 51).

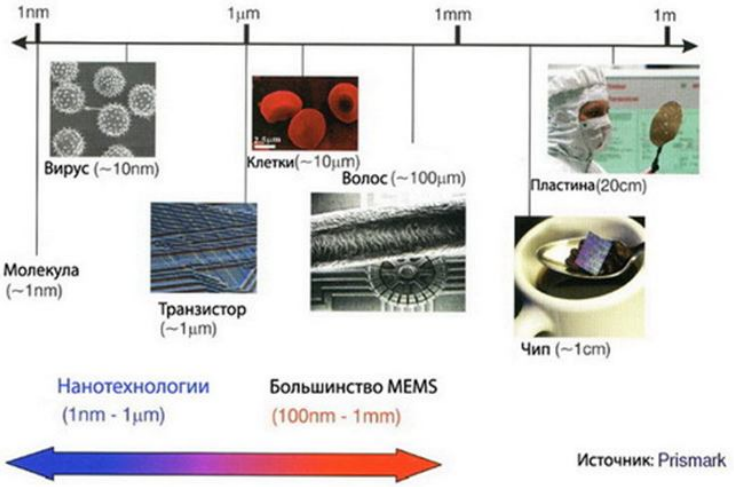


Рис. 51. Нанообъекты

Нанотехнология – междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и наноматериалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Нанонаука и нанотехнологии, вбирают в себя знания всех естественных наук информационных технологий (рис. 52).



Рис. 52. Нанонаука

Нанонаука – система знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характеристическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или самоупорядоченных на основе наноразмерных элементов.

Определение понятия «нанотехнология» в Программе национальная нанотехнологическая инициатива США включает следующее:

- суть нанотехнологии в способности работать на молекулярном уровне, атом за атомом, создавая большие структуры с фундаментально новой молекулярной организацией;

- важное значение, при сравнении с поведением изолированных молекул размером около 1Нм (10^{-9} м) или объемными материалами, имеет поведение структурированных объектов с элементами структуры в диапазоне 1–100 Нм;

- нанотехнология имеет дело с материалами и системами, структура и компоненты которых демонстрируют новые и

значительно улучшенные физические, химические и биологические свойства, явления и процессы, обусловленные их нанометровым размером (рис. 53).

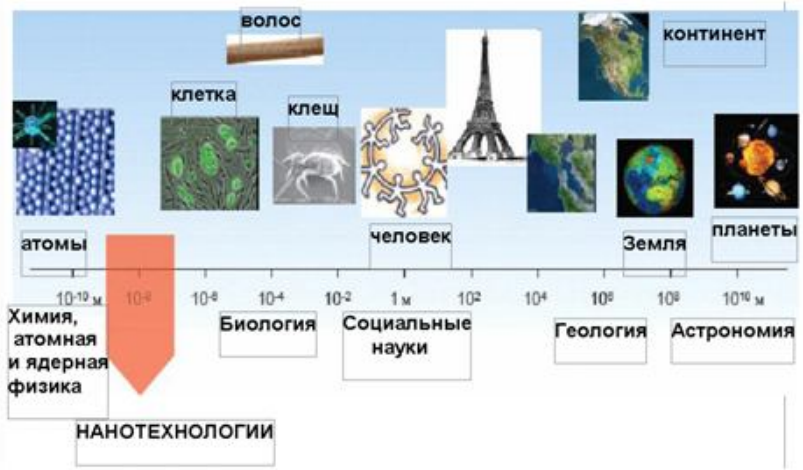


Рис. 53. Нанотехнологии

Цели нанотехнологии:

- создание из наноструктур и наноматериалов машин и устройств нано- и микрометрового размера;

- создание наноструктурированных материалов с новыми свойствами, прежде всего, для военных и космических целей, медицины, биотехнологии, энергетики, транспорта, и пр.;

- для науки о нанообъектах (nanoscience) и нанотехнологии характерен комплексный междисциплинарный подход к решению научных и технологических проблем.

Существуют определения нанотехнологии с выделением трех направлений : «мокрое», «сухое» и компьютерное:

- под «мокрой» нанотехнологией понимают изучение биологических систем, которые существуют предпочтительно в водной среде и включают генетический материал, мембраны, ферменты (биокатализаторы) и другие компоненты клеток. Такие структуры нанометрового размера, как известно, возникли и развиваются в результате эволюции организмов;

- «сухая» нанотехнология берет начало в физической химии и науке о поверхностных явлениях, сосредоточена на получении структур из углерода (например, нанотрубки), кремния, различных металлов и вообще из неорганических материалов (рис. 54). Конечная цель – создание функциональных устройств, обладающих такой же способностью к самосборке, как и «мокрые» структуры, но без опоры на эволюцию;

- компьютерная нанотехнология позволяет моделировать сложные молекулы и системы, вычислять их относительную устойчивость и предсказывать поведение. Компьютерное моделирование и расчеты резко – до нескольких десятилетий – позволяют сократить период создания аналогов тому, на что природе потребовались сотни миллионов лет.

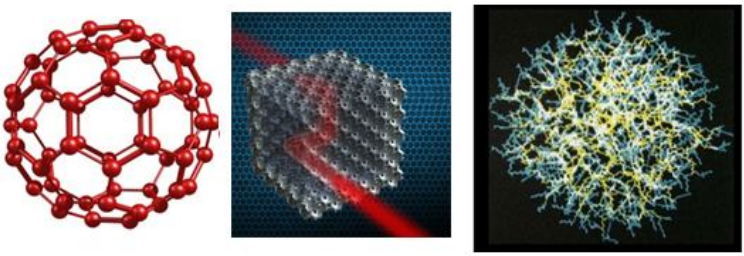


Рис. 54. Фуллереновые структуры

Наноматериалы – вещества (и композиции веществ), представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную или неупорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов. Такая кооперация обеспечивает возникновение у материалов и систем совокупности ранее не известных механических, химических, электрофизических, оптических теплофизических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанообъекты – это, как правило, многочастичные системы, основу которых составляют индивидуальные наночастицы. Часто наравне с термином «нанообъект» употребляют термин, характеризующий его тип, например, «нанокристалл», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «нанокомпозиты» и т. д. Основу всех названных объектов составляют индивидуальные, изолированные наночастицы.

Объектами нанотехнологии могут быть фуллерены, нанотрубки, атомные и молекулярные кластеры, нанокомпозиты, микропористые материалы, фотонные кристаллы, супрамолекулярные ансамбли и устройства, тонкие пленки и поверхностные слои, мицеллярные системы и микроэмульсии, жидкие кристаллы, ультрадисперсные порошки, биомембраны и т. д. (рис. 55).

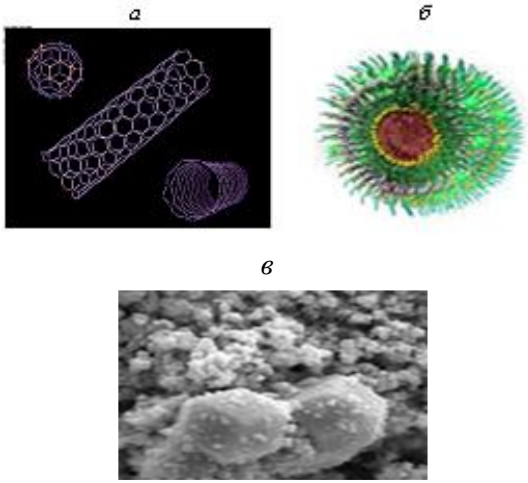


Рис. 55. Объекты нанотехнологии:
а - модели фуллерена; б - мицеллы; в - наночастица под микроскопом

Наночастицы – высокодисперсные частицы размером менее 100 нм, хотя бы в одном измерении с заданной структурой и свойствами. Так, например, наночастицы в одних материалах имеют очень хорошие каталитические и адсорбционные свойства, в других показывают удивительные

оптические качества, например, сверхтонкие пленки органических материалов применяют для производства солнечных батарей.

Наноструктура – совокупность наночастиц определенного (микро- и макроскопического) размера с наличием функциональных связей. Наноструктурированные и наноконсолидированные материалы построены (структурированы) из отдельных нанообъектов нанокерамики, нанопористых материалов и др.

Нанокомпозиты – объекты, где наночастицы скомпонованы в макроскопический образец, в котором межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц. Нанокомпозиты можно также определить как многофазные твердые материалы, где хотя бы одна из фаз имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне (до 100 нм), или структуры, имеющие повторяющиеся наноразмерные промежутки между различными фазами.

Наноинженерия – поиск эффективных методов применения наноматериалов.

Квантовая точка – фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты (рис. 56). По мнению лауреата Нобелевской премии (2000) Ж. И. Алферова, «…квантовые точки – это искусственные атомы, свойствами которых можно управлять».

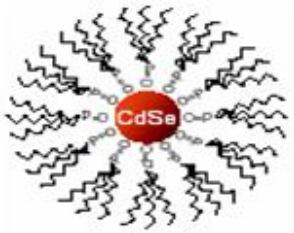


Рис. 56. Квантовая точка в защитной оболочке

Свойства квантовой точки **(**КТ) как нанообъекта существенно отличаются от свойств объемного материала такого же состава, кроме того, она способна «захватывать» электроны и удерживать их в малом пространстве. Это скорее математическая модель, нежели реальный объект, что связано с невозможностью формирования полностью обособленных структур – малые частицы, находясь в жидкой среде или твердой матрице, всегда взаимодействуют с окружающей средой (рис. 57).

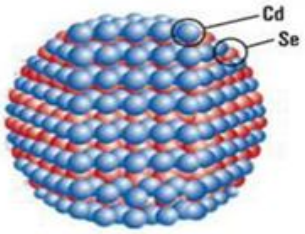


Рис.57. Модель строения квантовой точки селенида кадмия

Первыми квантовыми точками были наночастицы металлов, которые синтезировали еще в древнем Египте для окрашивания различных стекол (кстати, рубиновые звезды Кремля получены по близкой технологии). Более традиционными и широко известными КТ являются выращенные на подложках полупроводниковые частицы GaN и коллоидные растворы наноокристаллов CdSe (рис. 58).

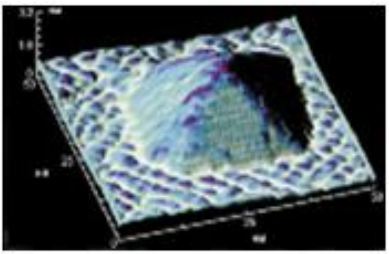


Рис. 58. Объемное изображение квантовой точки

11.2. Краткая история развития нанотехнологий

Обращаясь к событиям научной жизни середины прошлого века (на заре появления нанотехнологий), напомним, что в последние дни уходящего 1959 года в своей лекции «There is a plenty of room at the bottom. In minituarization» Нобелевский лауреат по физике Ричард Фейнман раскрыл блестящие перспективы изготовления материалов и устройств на атомарном и молекулярном уровне. Отметив возможность использования атомов в качестве строительных частиц, он указал на насущную необходимость создания нового класса измерительной аппаратуры, которая могла бы стать «глазами» и «руками» исследователей наномира.

Основные этапы развития нанотехнологий

1974 г. – введение японским ученым Норио Танигучи в обиход термина «нанотехнология» другого – «процесс разделения, сборки и изменения материалов путем воздействия на них одним атомом или одной молекулой».

1981 г. – изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в Швейцарском отделении фирмы IBM (Нобелевская премия 1986 г. – Heinrich Rohrer и Gerd Binnig).

1981 г. – опубликована научная работа Эрика Дрекслера «Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологии». Развитие идей Фейнмана: особое внимание уделил стратегии создания наноструктур «снизу – вверх»; на основе биологических моделей ввел понятие о молекулярных робототехнических машинах.

1982–1985 гг. – достижение атомарного разрешения при исследовании топографии поверхности с помощью СТМ (рис. 59).

1985 г. – открытие тремя американскими химиками (Ричард Смэлли, Роберт Карл, Хэрольд Крото – Нобелевские лауреаты 1996 г.) молекулы фуллерена, состоящей из 60 атомов углерода, расположенных в форме сферы. Эти ученые также сумели впервые измерить объект размером 1 нм.

1986 г. – Герд Бинниг разработал сканирующий атомно-силовой зондовый микроскоп, позволивший, наконец-то, визуализировать атомы любых материалов (не только проводящих), а также манипулировать ими.

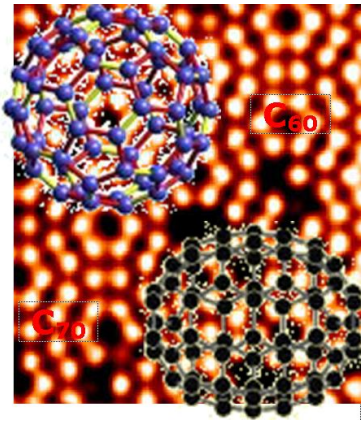


Рис. 59. Поверхность Si(111)7x7, АСМ

1990 г. – научились манипулировать единичными атомами (рис. 60).

1991 г. – японский ученый Сумио Лиджима открыл нанотрубки. Он использовал фуллерены для создания углеродных трубок (нанотрубки) диаметром 0,8 нм.

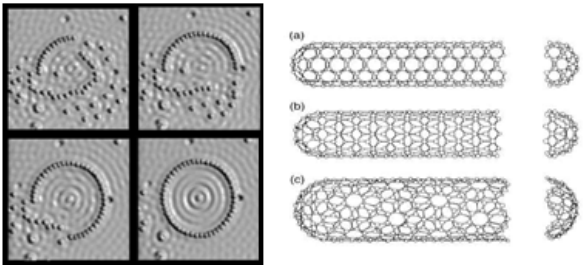


Рис. 60. «Квантовый загон» – атомы железа
на поверхности меди

Краткая хронология основных достижений в рассматриваемой области
(по данным Института «Хитати Сокэн»)

Год	Существенные достижения в области нанотехнологий
1928	Предложена принципиальная схема устройства сканирующего оптического микроскопа ближнего поля
1932	Создание первого просвечивающего электронного микроскопа
1938	Создание первого сканирующего электронного микроскопа
1959	Ричард Ф. Фейнман (США) выдвинул идею создания веществ и объектов методом поштучной «атомарной» сборки
1972	Создано реальное устройство, работающее по принципу микроскопа ближнего поля
1975	Теоретически рассмотрена возможность существования так называемых квантовых линий и квантовых точек
1981	Создание сканирующего туннельного микроскопа (СТМ)
1985	Создание первого полевого транзистора с высокой подвижностью носителей (HEMT) Химики синтезировали первые фуллерены
1986	Эрик К. Дрекслер (США) выдвинул концепцию создания «молекулярных машин» Создание атомно-силового микроскопа (АСМ)
1991	В Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (проект «Атомная Технология»). Получение первых углеродных нанотрубок
1998	Изготовлен элемент памяти электронного запоминающего устройства (с объемом памяти 128 мегабит), работающий при комнатной температуре
2000	США приступили к реализации программы исследований, названной Национальной Нанотехнологической Инициативой (ННИ)

Рис. 61. Краткая хронология основных достижений

Вплоть до 1998 года, когда появился первый нанотранзистор (рис. 62), практические возможности применения нанотехнологий в академических кругах считались фантастикой, но вскоре в качестве возможных сроков появления первых прикладных нанопроектов уже назывались ближайшие 15–30 лет, а всего через четыре года мир захлестнула волна сообщений о работающих наноустройствах, собранных из отдельных молекул или даже атомов, и новых композитных материалах, созданных с помощью нанотехнологий.

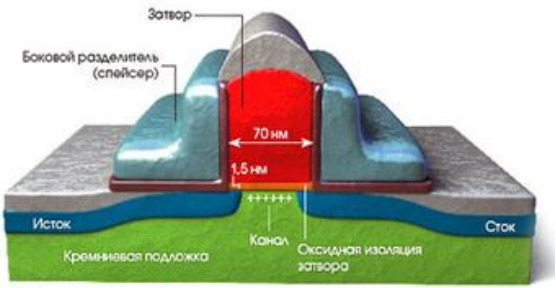


Рис. 62. Транзистор наномасштаба

По мнению многих экспертов, XXI век будет веком нанонауки и нанотехнологий, которые и определят его лицо (рис. 63). Воздействие нанотехнологий на жизнь обещает иметь всеобщий характер – изме все стороны быта, работы, социальных отношений. С помощью нанотехнологий мы сможем экономить время, получать больше благ за меньшую цену, постоянно повышать уровень и качество жизни.

Нанотехнологии базируются на научном и производственном обеспечении процессов, связанных с манипуляциями атомами и молекулами. Квантовый характер нанотехнологических процессов делает их в высшей степени наукоемкими и стимулирует развитие таких направлений, как атомно-молекулярный дизайн, вычислительные разделы химии, физики, биологии, электроники, многоуровневое математическое моделирование.

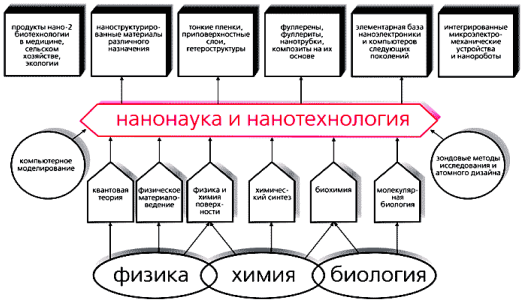


Рис. 63. Взаимосвязь нанонауки и нанотехнологии

Бурное развитие нанотехнологии наблюдается с появления (1998 г.) первого нанотранзистора. И если в то время объем инвестиций в данном секторе был в целом на мизерном уровне, то уже в 2000 г. в США, например, стартовала Национальная нанотехнологическая инициатива (NNI).

Первоначально на исследования было выделено 270 млн долл., в 2001 г. американские нанотехнологии освоили уже 770 млн бюджетных денег, на следующий год финансирование составило 849 млн долл., а в последующие три года вложения составили 2,4 млрд долл. Большая часть этих инвестиций поступает в Национальный научный фонд США, министерства обороны и энергетики.

Китай в 2002 г. израсходовал на наноисследования 200 млн долл., Япония – 750 млн, а в 2003 г. ее инвестиции в нанотехнологии достигли миллиарда долларов.

По оценке экспертов компании «Freedonia Group» (США), мировой спрос на наноматериалы еще недавно оценивался в 600–650 млн евро, а в 2010 г. достиг 3 млрд. Ожидается, что к 2020 г. спрос резко возрастет и составит 68 млрд евро (рис. 64).

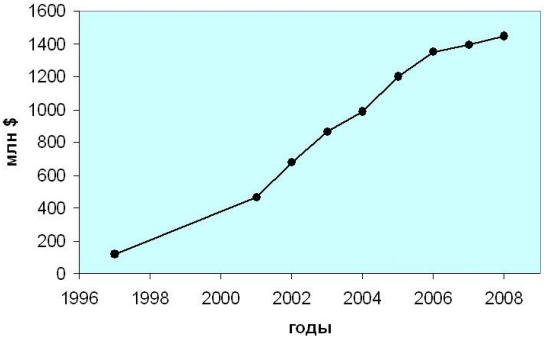


Рис. 64. Годовые затраты из госбюджета США на развитие нанотехнологий

По прогнозам западноевропейских специалистов (рис. 65) в ближайшие 10–15 лет годовой мировой оборот рынка наноструктурированных или полученных с помощью нанотехнологических приемов катализаторов только в нефтехимической промышленности достигнет 100 млрд долл.



Рис.65. Прогноз развития рынка продукции нанотехнологии на 2015 г.

В ближайшие годы ожидается рост рынка нанотехнологий до 3 триллионов долларов.

Раздел рынка нанотехнологий по направлениям:

- новые материалы 30–35 %;
- полупроводники 18–25 %;
- устройства хранения данных 15–20 %;
- биотехнологии 9–14 %;
- полимеры 8–12 %;
- электрохимия 3–5 %;
- оптика 2–4 %.

Раздел рынка нанотехнологий по странам:

- США 40–45 %;
- Япония 25–30 %;
- Европа 15–20 %;
- Азия 5–10 %.

В России разработкой нанотехнологий начали заниматься еще 50 лет назад, но они слабо финансировались и проводились только в рамках отраслевых программ. Так, в 1987 – 1988 гг. в НИИ «Дельта» под руководством П. Н. Лускиновича заработала первая российская нанотехнологическая установка, осуществлявшая направленный уход частиц с острия зонда микроскопа под влиянием нагрева.

В 2007 г. в Российской Федерации нанотехнологии были признаны «наиболее приоритетным направлением развития науки и техники». В связи с этим была создана Российская корпорация нанотехнологий и выделены средства на исследования в этой сфере в размере 130 млрд рублей, а с учетом открытых конкурсов, эта сумма достигла 180 млрд.

Достижения на первых этапах деятельности Российской корпорация нанотехнологий:

- образована технологическая и производственная база для создания сканирующих зондовых устройств позиционирования и локализации воздействия на нанометровом уровне (фирма «НТ-МДТ», г. Зеленоград);
- разработан широкий набор материалов с наноструктурными свойствами и ведутся исследования по формированию приборных структур (оптоэлектроника, магнитоэлектроника);

- создан значительный задел по технологическому базису разработки и выпуска наноэлектронных интегральных схем (умножители частоты, логические вентили) на эффекте резонансного туннелирования в квантовых ямах, нанотранзисторов на квантовых точках (Институт СВЧ-приборов РАН);

- развит широкий спектр исследований по нанотехнологиям в институтах РАН, вузах и специализированных НИИ (правда, эти исследования разрознены и нуждаются в координации и комплексной оптимизации целей и состава выполняемых работ);

- близок к завершению запуск технологического синхротронного источника (НИИФП им. Лукина, г. Зеленоград) как эффективного транслятора коротковолнового излучения, необходимого для создания топологических рисунков нанометрового масштаба (нанолитография);

- создание твердотельных поверхностных и многослойных наноструктур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами;

- использование экстремальной ультрафиолетовой (ЭУФ) литографии для создания наноэлектронных суперпроизводительных вычислительных систем;

- создание в микроэлектромеханике микродвигателей, микророботов, микронасосов для микрофлюидики, микрооптики, сверхчувствительных сенсоров путем применения новых наноматериалов, физических эффектов и LIGA-технологии на основе синхротронного излучения;

- конструирование молекулярных устройств (наномашины и нанодвигатели, устройства распознавания и хранения информации) и создание наноструктур, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы.

- широкое применение фуллереноподобных материалов и нанотрубок, обладающих рядом особых характеристик, включая химическую стойкость, высокую прочность, жесткость, ударную вязкость, электро- и теплопроводность.

- создание новых классов наноматериалов и наноструктур, включая:

- фотонные кристаллы, поведение света в которых сравнимо с поведением электронов в полупроводниках. На их основе возможно создание приборов с быстродействием более высоким, чем у полупроводниковых аналогов;

- разупорядоченные нанокристаллические среды для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с более высокой яркостью (на 2–3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;

- функциональную керамику на основе литиевых соединений для твердотельных топливных элементов, перезаряжаемых твердотельных источников тока, сенсоров газовых и жидких сред для работы в жестких технологических условиях;

- квазикристаллические наноматериалы, обладающие уникальным сочетанием повышенной прочности, низкого коэффициента трения и термостабильности, что делает их перспективными для использования в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;

- конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, а также наноструктурные защитные термо- и коррозионностойкие покрытия;

- полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью;

- наноразмерные порошки с повышенной поверхностной энергией, в том числе магнитные, для дисперсионного упрочнения сплавов, создания элементов памяти ауди- и видеосистем, добавок к удобрениям, кормам, магнитным жидкостям и краскам;

- органические наноматериалы, обладающие многими свойствами, недоступными неорганическим веществам. Органическая нанотехнология на базе самоорганизации позволяет создавать слоистые органические наноструктуры, являющиеся основой органической наноэлектроники и конструировать модели биомембран клеток живых организмов

для фундаментальных исследований процессов их функционирования (молекулярная архитектура);

- полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы для нелинейных оптических и магнитных систем, газовых сенсоров, биосенсоров, мультислойных композитных мембран;
- покровные полимеры для защитных пассивирующих, антифрикционных, селективных, просветляющих покрытий;
- полимерные наноструктуры для гибких экранов;
- двумерные сегнетоэлектрические пленки для энергонезависимых запоминающих устройств;
- жидкокристаллические наноматериалы для высокоинформативных и эргономичных типов дисплеев, новых типов жидкокристаллических дисплеев (электронная бумага).

В Казахстане Министерством образования и науки РК нанотехнология и наноматериалы определены в 2007 г. как приорететные направления науки республики, поэтому нанотехнология в РК, в частности в полиграфии, интенсивно развивается.

11.3. Особенности объектов наномира

Наномир изменяет большинство привычных представлений о характере физико-химических превращений вещества, об их свойствах и возможностях использования.

В соответствии с принципом Эренфеста, геометрия частиц (мерность пространства) существенно влияет на характер зависимостей, связывающих физические параметры.

Наночастицы с размерами меньше чем 10 нм проявляют необычные, аномальные физико-химические свойства, которые не описываются на основе известных закономерностей для макросистем (рис. 16). Установление зависимости физико-химических свойств от размера наночастицы или количества атомов в ней является одной из основных задач нанотехнологии.

Вместе с тем наноразмеры – не самое главное в нанотехнике. Принципиальным является квантовый характер нанообъектов и нанопроцессов и уникальная возможность целенаправленной сборки веществ на атомно-молекулярном уровне.

Подавляющее большинство новых физических явлений на наномасштабах проистекает из волновой природы частиц (электроны и т. д.), поведение которых подчиняется законам квантовой механики. Существенна роль поверхности нанообъекта – атомов на его поверхности может быть больше, чем «внутренних» атомов (например, удельная поверхность нанотрубок может достигать 500 $м^2/г$).

Типичным проявлением размерных эффектов служит резкое отличие свойств атомов, находящихся на поверхности объекта, от свойств атомов, расположенных в его объеме. Это вызвано меньшим количеством типичных для данной структуры связей поверхностных атомов, некомпенсированной электронной плотностью, различием энергий электронных уровней и, как следствие, значительным увеличением реакционной способности атомов, находящихся на поверхности объекта, и свойств атомов, расположенных в объеме.

В результате на поверхности происходит перестройка атомно-молекулярной структуры. Приповерхностные слои принято рассматривать как новое специфическое состояние вещества. При уменьшении размера частиц в n раз общая площадь поверхности S при заданном объеме V возрастает в n раз (рис. 66).

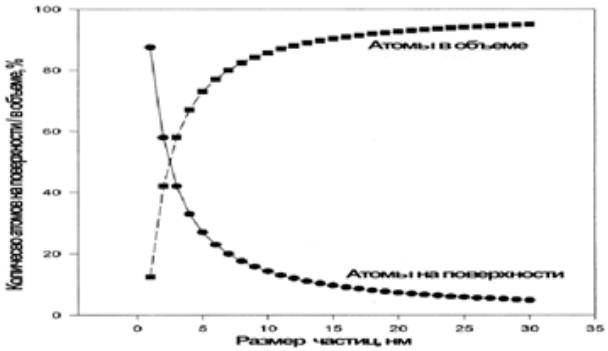


Рис. 66. Зависимость площади поверхности наночастиц от их размеров

Физические, химические и другие свойства нанообъектов зависят от размера составляющих его частиц. Эта зависимость

описывается не обычными (классическими), а специальными (выведенными для данной зависимости) уравнениями.

Например, частицы золота, размером 5–10 нм плавятся при температуре на несколько сотен градусов меньше, чем при плавлении образца-монолита.

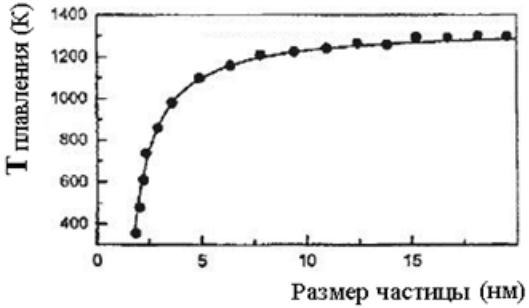


Рис. 67. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц

При этом *механические свойства* полученного наноматериала (например, упругость) в этом случае можно описывать обычными уравнениями. Однако, и это крайне важно: наноматериалы, по сравнению с «обычными» материалами, могут приобретать (и демонстрировать) совершенно иной уровень (качества) механических, химических, электрических, магнитных, оптических и других свойств.

В зависимости от области исследований существуют различные классификации наноструктур. В общем виде их можно подразделить на:

1. Сплошные:
- наночастицы – нанокристаллы, нанокластеры (3D);
- нанопленки (2D);
- нанонити, нановолокна (1D);
- квантовые точки (0D).

2. Пористые:
- нанотрубки (рис. 68);
- объемные наноструктуры.

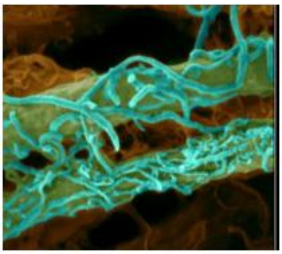


Рис. 68. Нанотрубки на нановолокнах

11.4. Примеры различных видов наночастиц и наноструктур

●Фуллерены. ●Графены. ●Аэросил. ●Дендрилеры. ●Полимерные мицеллы. ●Полимерные гидрогели и золи. ●Наноструктуры аморфных полимеров: фибриллы, глобулы, домены, полосатые структуры («мозги»). ●Наночастицы кристаллизующихся полимеров: фибриллы, глобулы, дендриты, сферолиты и монокристаллы.

- углеродные наночастицы: *фуллерены, цельноуглеродные наночастицы;*
- кремнеземные наночастицы: *аэросил;*
- дендримеры: *полиамидоамин, полилизин;*
- липосомы: *малые однослойные липосомы, большие однослойные липосомы, многослойные липосомы;*
- полимерные мицеллы: *полиаспартат – b – полиэтиленгликоль, поликапролактон – b – метокси – полиэтиленгликоль;*
- синтетические: *полиметилметакрилат, полиметил-цианакрилат и др., гамма-полиглутаминовая кислота, полилактид, поли (лактид–ко–гликолид);*
- натуральные: *хитозан, альбумин, желатин, агароза;*
- квантовые точки: *селенид кадмия, теллурид кадмия, фосфид индия, арсенид индия.*
- металлические наночастицы: *золото, серебро;*
- суперпарамагнитные частицы: *оксид железа;*
- перфторуглеродные наночастицы: *наночастицы, состоящие из жидкого перфторуглеродного ядра, покрытые липидным монослоем.*

По принятой классификации наносистемы относятся к ультрадисперсным системам с размерами частиц в интервале от 1 до 100 нм. Эта область размеров соответствует предельной степени дисперсности, при которой система еще сохраняет одно из главных своих свойств – гетерогенность.

По геометрическому признаку (мерность дисперсных частиц) наносистемы можно разделить на четыре группы:

- трехмерные (объемные) наночастицы, у которых все три размера (d1, d2, d3) находятся в наноинтервале;
- двумерные (тонкие пленки и слои) наночастицы, у которых только один размер (толщина) находится в наноинтеравале, а два других (длина и ширина) могут быть сколь угодно велики;
- одномерные частицы, у которых поперечные размеры находятся в наноинтервале, а длина может быть сколь угодно велика;
- нульмерные частицы – наночастицы, имеющие точечный размер.

11.5. Методы получения наночастиц и наноматериалов на их основе

К методам, позволяющим получать и изучать наночастицы (сборка «снизу–вверх»), относятся: конденсация при сверхнизких температурах, химическое, фотохимическое и радиационное восстановление, лазерное испарение (рис. 69).

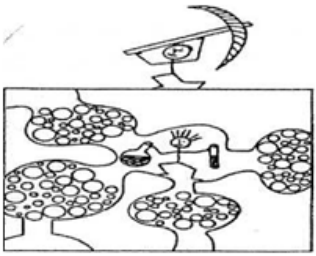
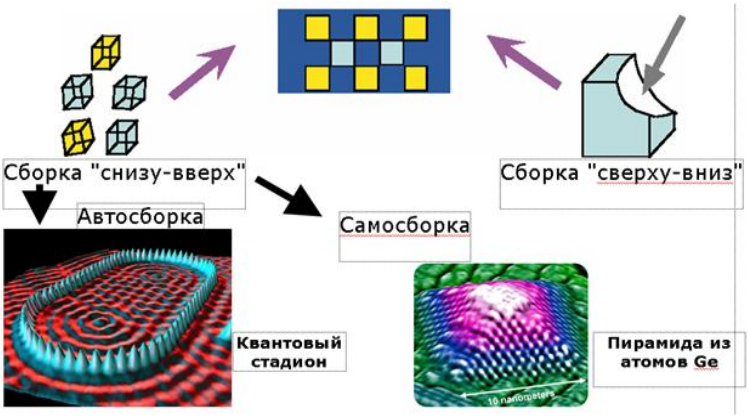


Рис. 69. Два метода получения наночастиц и наноматериалов на их основе

Методы (подходы), позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты (сборка «сверху - вниз»), – это различные варианты механо-химического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические технологии. Такое подразделение подходов является относительно условным. Первый подход характерен в основном для химических способов получения наноразмерных частиц, второй – для физических (рис. 70).



а) б)

Рис. 70. Два различных подхода к получению наноструктур:
а - сборка «снизу–вверх»; б - сборка «сверху - вниз»

Сборка «снизу - вверх»:

- химическое восстановление металлов из их солей;
- реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах;
- фото- и радиационно-химическое восстановление;
- криохимический синтез;
- химическая конденсация паров (химическое осаждение из газовой фазы);
- получение золей путем жидкофазного восстановления (в том числе электрохимическое осаждение и синтез в нанореакторах);
- матричный синтез.

Дендримеры – древообразные полимеры (*греч. «dendron»* – дерево), молекулы которых имеют большое количество разветвлений.

Химическое осаждение. Плазменное напыление: плазменное, анодное, магнетронное и т. д. (в зависимости от способа создания газовой среды, осаждаемой на подложку или уносимую из зоны реакции), например, газовым потоком (физическое осаждение из газовой фазы):

- молекулярно-лучевая или ионно-лучевая эпитаксия;
- газофазное компактирование (рис. 71);
- методы лазерного испарения;
- контролируемая кристаллизация;
- диспергирование и измельчение.

(***Молекулярно-лучевая эпитаксия*** – это процесс выращивания пленок на монокристаллической подложке в сверхвысоком вакууме.

Ионно-лучевая эпитаксия осуществляется пучком ускоренных заряженных частиц, сформированных в автономных источниках ионов).

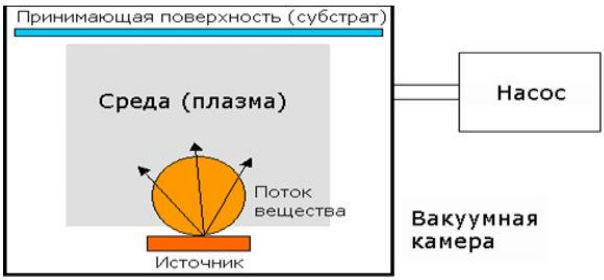


Рис. 71. Схема устройства для физического осаждения из газовой фазы

11.6. Практическое применение наноматериалов и нанотехнологий

●Создание конструкционных материалов с улучшенными свойствами – сплавов, керамик, композитов. ●Материалы и технологии для машиностроения – добавки к топливам, смазочные и абразивные материалы (наноалмазы).

●Изготовление покрытий и защитных пленок. ●Сорбенты – материалы с уникальными адсорбционными свойствами. ●Фильтры для очистки жидкостей на основе наноструктурированных мембран. ●Магнитные материалы с повышенной плотностью записи информации. ●Катализаторы для очистки выхлопных газов. ●Полиграфические и упаковочные материалы.

Применение наноматериалов:

-дисперсии, покрытия и структуры с развитой поверхностью, консолидированные материалы;

-косметика: *нанодисперсные красители, парфюм, дезодоранты, освежители воздуха, крема* и т. д.;

-фармакология: *медикаменты с быстрой доставкой в пораженные органы, снижение необходимых доз;*

-струйная печать: *улучшение цветопередачи, повышение разрешения, увеличение стойкости чернил;*

-наносенсоры: *частицы, избирательно реагирующие с определенным типом веществ, повышение чувствительности за счет увеличения площади реагирующей поверхности;*

-покрытия: *сверхпрочные с повышенной устойчивостью к царапинам, поверхности «без трения», гидрофобные покрытия, антикоррозионные покрытия* и т. д.;

-нанопористые материалы: *нанофильтры, нанореакторы;*

-нанокерамика: *сверхпрочные конструкционные материалы, возможность формования готовых форм.*

***Применение наноматериалов и нанотехнологий*:**

-наноэлектроника и радиоэлектроника;

-молекулярная электроника: *использование молекулярных переключателей и логических элементов для хранения и обработки битов информации;*

-одноэлектронные зарядные устройства: *использование квантовых точек для локализации одиночных электронов;*

-нанопроводники: *использование нанотрубок и проводящих полимерных молекул;*

-использование нанотрубок в качестве полупроводниковых элементов: *транзисторы, диоды* (рис. 72);

-литография: *переход от фото- к нанопечатной литографии;*

-нанофотоника: *исследование нанополей с малым количеством фотонов и поведения света в наномаштабах;*

-квантовые точки: *использование лазеров в качестве активных излучающих элементов;*

-нанотрубки: *создание ИК-светодиодов;*

-наноэлектромеханические системы: *наноманипуляторы, нанонасосы, нанороботы, наномоторы* и т. д.

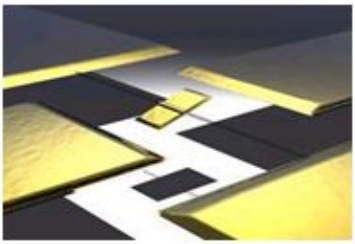


Рис. 72. Ротор на нанотрубках

-биотехнологии: *медицина и здравоохранение;*

-биомашины: *молекулярные двигатели;*

-биофабрики: *использование генной инженерии для синтеза различных веществ,* разработка лекарственных препаратов, разработка биосовместимых имплантантов.

Применение наноматериалов и нанотехнологий в полиграфии и упаковке

Компания «Кодак» еще в 2004 г. выпустила нанобумагу для струйных принтеров Ultima. Она имеет девять слоев. Верхний слой состоит из керамических наночастиц, которые делают бумагу более плотной и блестящей. Во внутренних слоях расположены пигментные наночастицы размерами 10 нм, улучшающие качество печати. А быстрой фиксации краски способствуют включенные в состав покрытия полимерные наночастицы.

Ученые из Беркли создали новый материал – «молекулярную бумагу» (рис. 73). Это большой двумерный

полимерный кристалл, самостоятельно формирующийся в водном растворе. Основной материал «бумаги» – пептоиды, специально сконструированные полимеры, обладающие особыми механическими свойствами. Так, они могут изгибаться, подобно белкам, что придает синтетическому материалу большую эластичность.

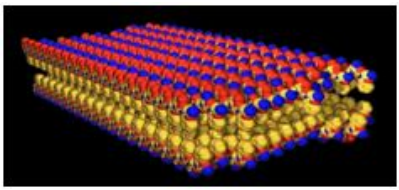


Рис. 73. Модель слоя «молекулярной бумаги»

Использование нанотехнологий для производства бумаги и картона:

-на бумажной фабрике Stora Enso Nymola приборы со сканирующими датчиками высокой чувствительности на базе наночастиц использованы в системе автоматического регулирования профиля массы покрытия мелованной бумаги;

-научный центр компании Eka Chemical разработал совместно с лабораторией университета Лунд (Швеция) на базе нанотехнологии добавку Compozil Select с частицами диаметром 3–5 мм. Введение добавки Compozil Select в бумажную массу дает возможность увеличить степень удержания в бумажном полотне мелких волокон, частиц наполнителя и улучшить качество формования бумаги.

-лаборатория группы SCA (Швеция) применила нанотехнологию для получения специальных покрытий упаковочной бумаги.

Перспективные направления применения нанотехнологий:

-энергетика, системы хранения водорода;

-элементы солнечных батарей;

-нанокатализаторы для топливных элементов;

-электроника;

-строительные блоки;
-контакты;
-медицина;
-адресная доставка лекарств;
-фотодинамическая терапия;
-экология;
-утилизация CO_2;
-фотокатализ.

Возможное применение наноматериалов и нанотехнологий

Перечислить все области, в которых нанотехнологии могут существенно повлиять на технический прогресс, не представляется возможным. Ниже – только их краткий перечень:

-элементы наноэлектроники и нанофотоники (полупроводниковые транзисторы и лазеры; фотодетекторы; солнечные элементы; различные сенсоры);

-устройства сверхплотной записи информации;

-телекоммуникационные, информационные и вычислительные технологии; суперкомпьютеры;

-видеотехника – плоские экраны, мониторы, видеопроекторы;

-молекулярные электронные устройства, в том числе, переключатели и

электронные схемы на молекулярном уровне;

-нанолитография и наноимпринтинг;

-топливные элементы и устройства хранения энергии;

-устройства микро- и наномеханики, в том числе, молекулярные

-моторы и наномоторы, нанороботы;

-нанохимия и катализ, в том числе, управление горением, нанесение покрытий, электрохимия и фармацевтика;

-авиационные, космические и оборонные приложения;

-устройства контроля состояния окружающей среды;

-целевая доставка лекарств и протеинов, биополимеры и заживление биологических тканей, клиническая и медицинская диагностика, создание искусственных мускулов, костей, имплантация живых органов;

-биомеханика; геномика; биоинформатика; биоинструментарий;

-регистрация и идентификация канцерогенных тканей, патогенов и биологически вредных агентов; безопасность в сельском хозяйстве и при производстве пищевых продуктов.

Возможности нанотехнологий, которые будут доступны через 50–60 лет:

-программируемое позиционирование молекул с точностью 0,1 нм;

-работа наноустройства с частотой 1 ГГц;

-молекулярная сборка со скоростью 1 млн. операций в секунду на 1 наноустройство;

-производство 1 кг произвольно заданного материала коллективом наноустройств за 2–3 часа;

-промышленные системы, способные удваивать объемы производства каждые 10 000 секунд;

-создание компактных нанокомпьютеров производительностью 10 000 терафлопс на 1 Вт потребляемой мощности (один терафлопс – это триллион операций с плавающей запятой в секунду).

Пессимистичная информация о нанотехнологиях

-наночастицы могут наносить вред живым организмам (убивают блох и повреждают мозги окуней);

-грядут войны с использованием оружия на основе нанотехнологий;

-нанотехнологии – невидимое оружие всемирного переворота (политического, экономического, социального);

-нанороботы превратят вселенную в «серую слизь», в которой не будет места человеку.

Контрольные вопросы:

1. Основные понятия и терминология: нанонаука, нанотехнология, наноматериалы, нанообъекты, наноструктура, наноинженерия.
2. Главные этапы развития нанотехнологий.
3. Особенности объектов наномира.
4. Различные виды наночастиц и наноструктур.
5. Методы получения наночастиц и наноматериалов на их основе.
6. Практическое и перспективное применение наноматериалов.
7. Применение наноматериалов и нанотехнологий в полиграфии и упаковке для производства бумаги и картона.
8. Возможное применение наноматериалов и нанотехнологий. Назвать те, что будут доступны через 50–60 лет. Пессимистические прогнозы.

Глава 12. ПОЛИМЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Ныне известно, что полимерные молекулы выглядят как длинные цепи, запутанные в клубки. Но, даже зная молекулярное строение вещества, трудно однозначно определить его свойства. Достаточно вспомнить, что вода (H_2O) может существовать как жидкость, как твердое тело (лед) и как газ (водяной пар). А вещества из полимерных молекул? Какими они могут быть, в каких состояниях могут находиться?

Три простейших агрегатных состояния обычных веществ – твердое (кристаллическое), жидкое и газообразное. Кроме того, есть еще плазма, которую называют четвертым состоянием вещества. В большинстве случаев плазма возникает при очень высокой температуре, когда интенсивное тепловое движение приводит к ионизации молекул. Если подогреть до такой температуры полимерное вещество, то молекулярные цепочки просто распадутся на отдельные звенья, т. е. вещество перестанет быть полимерным. Произошла деструкция полимера. Итак, состояние высокотемпературной плазмы для полимеров не может быть реализовано.

Значит, для классификации типов полимерных веществ остаются три «традиционных» состояния. Очень немного, если учесть разнообразие полимерных материалов, с которыми мы сталкиваемся в жизни: пластмассы, резина, волокна и ткани, искусственная древесина и бумага, полимерные пленки, лаки, краски, не говоря уже о различных элементах живой природы. Поэтому возникает подозрение, что «традиционная» классификация агрегатных состояний в применении к полимерным системам не очень удачна. Это действительно так, особенно, если учесть, что два из трех состояний – газообразное и чисто кристаллическое – для полимерных веществ нехарактерны.

В самом деле, чтобы реализовать полимерный газ, надо заставить «летать» длинные массивные макромолекулы. Ясно, что это выполнимо, если, во-первых, исключить силу тяжести, и, во-вторых, поддерживать в сосуде очень низкое давление, отвечающее исключительно высокому вакууму.

Столь экзотические условия реализовать практически невозможно. Именно поэтому мы до сих пор ничего не слышали о полимерных газах.

Совершенные монокристаллы из полимеров не получаются по другой причине (рис. 74). Пусть у нас вначале имеется жидкость из полимерных молекул (рис. 74 *а*), и пусть мы ее охлаждаем ниже температуры кристаллизации, когда энергетически наиболее выгодным является состояние совершенного кристалла (рис. 74 *б*). Но состояние, соответствующее рис. 74 *б,* не может возникнуть сразу.

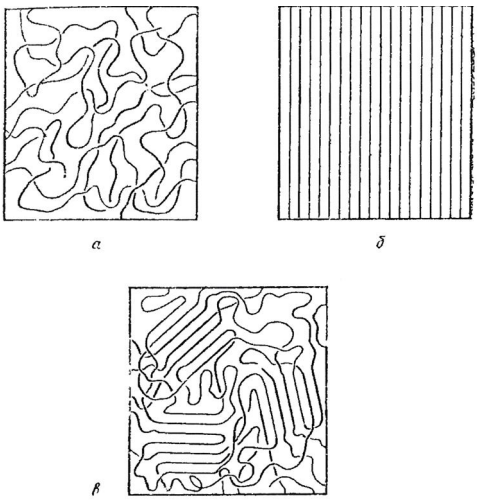


Рис. 74. Структура полимеров:
а - полимерной жидкости; б - совершенного кристалла;
в - частично-кристаллического полимерного тела

Поскольку кристаллизация идет независимо во всех частях системы, вначале возникают беспорядочно ориентированные относительно друг друга зародыши кристаллической фазы (рис. 74 *в*). Легко понять, что, когда зародыши становятся достаточно большими, структура «замораживается» (движения полимерных цепей относительно друг друга в кристаллической фазе сопряжены с преодолением огромных энергетических

барьеров), и дальнейшая эволюция в сторону совершенной структуры (рис. 74 *б*) оказывается практически невозможной.

Поэтому, как правило, кристаллизующиеся полимеры образуют лишь частично-кристаллическую фазу: кристаллические области разделены аморфными прослойками (рис. 74 *в*). Совершенные полимерные монокристаллы иногда удается получить лишь с использованием специальных методов; такие материалы еще не имеют широкого применения.

Итак, вещества, состоящие из длинных полимерных молекул, нельзя отнести к газам; в большинстве случаев они не образуют совершенных кристаллов. Что же? Остается назвать все полимерные вещества жидкостями? В широком смысле слова это было бы верно (если понимать под жидкостями плотные вещества, в которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов), но малосодержательно. Поэтому для возможных состояний полимерных веществ, принята другая классификация, отличная от «традиционной».

Полагают, что полимер может быть в одном из следующих четырех состояний: *частично-кристаллическое, стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее.* В каком именно состоянии, зависит от силы и характера взаимодействия его звеньев.

О частично-кристаллических полимерах *(см. ранее)* мы уже говорили; опишем коротко три других состояния полимерных веществ. Полимеры в вязкотекучем состоянии структурно представляют собой в чистом виде жидкость из макромолекул;. Длинные молекулярные цепи перепутаны и при тепловом движении могут достаточно свободно перемещаться относительно друг друга (рис. 74 *а*). При наложении внешнего напряжения возникает упорядоченное движение макромолекул, т. е. течение жидкости. Однако из-за сильной взаимной перепутанности цепей, течение развивается достаточно медленно, это отвечает известному факту, что вязкость полимерных жидкостей, как правило, велика. Именно поэтому данное соединение называется вязкотекучим, или *полимерный расплав.*

Но что произойдет, если соединить цепи полимерного расплава ковалентными химическими связями (сшивки) так,

чтобы образовалась полимерная сетка. Тогда цепи не смогут перемещаться относительно друг друга на большие расстояния (поскольку они связаны в единую сетку), т. е. течение станет невозможным.

Однако на малых масштабах (меньше расстояние между двумя соседними сшивками) подвижность цепей сшивками не ограничивается, поэтому, например, при растяжении образца полимерной сетки цепи, свернутые в исходном состоянии в клубковые конформации, могут существенно вытягиваться, обеспечивая исключительно большие упругие обратимые деформации. Полимерное вещество находится в высокоэластическом состоянии. Пример высокоэластического полимера – резина.

Сцепление полимерных цепей в высокоэластическом веществе, исключающее его течение, необязательно должно быть связано с ковалентными химическими связями между соседними макромолекулами. Роль эффективных сшивок могут играть зародыши кристаллической фазы (рис. 74 *в*), топологические зацепления или небольшие области, в которых конформация отдельных цепей такова, что для реализации возможности их относительного движения требуется преодолеть весьма значительные энергетические барьеры («застеклованные», или «замороженные», области). Таким образом, высокоэластическое состояние может быть реализовано и без химического сшивания полимерных цепей друг с другом.

При понижении температуры многие полимеры из состояния расплава переходят в частично-кристаллическое состояние. Однако кристаллизуются при охлаждении далеко не все полимеры. Действительно, для кристаллизации необходима возможность реализации в полимере дальнего порядка (рис. 74 *б*).

Но если, например, полимерная цепь представляет собой статистический сополимер, из двух различного рода (*А и Б)* звеньев, то в этом случае дальний порядок в расположении

звеньев в принципе невозможен из-за статистического (случайного) характера чередования звеньев *А* и *Б* в цепи. Следовательно, такие сополимеры при охлаждении кристаллизоваться не будут.

Такой же эффект имеет место не только в случае сополимеров, когда звенья *А* и *Б* различаются химически, но и в случае гомополимеров, у которых, однако, звенья могут находиться в различных пространственных конфигурациях. Две возможные конфигурации мономерного звена полипропилена схематически показаны на рис. 75. Если синтез полимера проводится при обычных условиях, то эти две конфигурации встречаются в цепи одинаково часто и следуют друг за другом в случайной последовательности (атактический полипропилен).

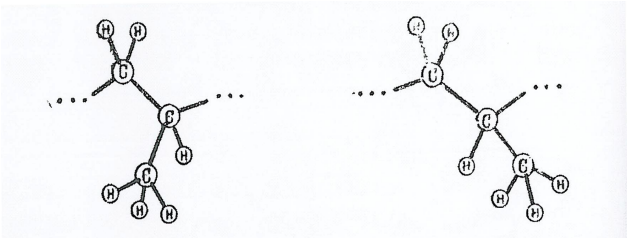


Рис. 75. Две возможные конфигурации мономерного звена полипропилена

Очевидно, кристаллизация такого полимера невозможна. Если же производить синтез полипропилена специальным образом, то можно в принципе получить так называемый «изотактический полипропилен», цепи которого содержат звенья, отвечающие только одной из показанных на рис. 75 конфигураций. Такой полимер легко кристаллизуется.

Помимо полипропилена существует большое количество других полимеров, которые при обычных условиях синтеза являются атактическими, т. е. некристаллизующимися. Наиболее часто используются в обыденной жизни полистирол, полиметилметакрилат (плексиглас), поливинилхлорид.

Какие же процессы происходят в некристаллизующихся полимерах при понижении температуры? Поскольку

интенсивность теплового движения при этом будет убывать, энергетические барьеры для взаимного движения полимерных цепей становятся все более существенными. Постепенно это движение будет «замораживаться» – сначала на самых крупных масштабах, а потом на все меньших. В конце концов, любое тепловое движение на масштабах большого размера звена, прекратится. Такое «замороженное» состояние называется *стеклообразным*, а процесс перехода к нему – *стеклованием*. Этот переход обычно происходит в достаточно узком интервале вблизи некоторой температуры ($T_{СТ.}$), называемой *температурой стеклования*.

Таким образом, некристаллизующиеся полимеры при достаточно низкой температуре являются стеклами. И действительно, всем хорошо известны более или менее прозрачные стекла из уже упомянутых атактических полимеров – полистирола, плексигласа, поливинилхлорида (для первых двух из этих полимеров $T_{СТ} \approx 100°$ С, для третьего $T_{СТ} \approx 80°$ С). Правда, обычные силикатные (оконные) стекла – неполимерный материал; они состоят из смеси нескольких низкомолекулярных веществ – двуокиси кремния, окисей бора, натрия и кальция. При охлаждении такая смесь стеклуется; физический механизм этого примерно такой же, как для полимерных стекол.

Сам термин «стекло» говорит об одном из основных практических применений таких веществ – в качестве прозрачных перегородок. Зададимся вопросом: почему большинство стеклообразных полимеров – это прозрачные материалы, а частично-кристаллические полимеры непрозрачны? Дело в том, что структура последних (рис. 74 *в*) содержит множество поверхностей между кристаллической и аморфной фазами.

Свет, многократно отражаясь от этих поверхностей, как бы «запутывается» среди них, в результате чего вещество не пропускает свет, т. е. теряет прозрачность. В то же время плексигласовые стекла, например, обладают однородной структурой, во всяком случае, масштаб возможных неоднородностей намного меньше длины волны света. Поэтому свет проходит через такие стекла, не рассеиваясь.

Пластмассы, по определению, – это материалы, которые хорошо известны в повседневной жизни; в последние десятилетия они широко применяются во многих сферах материального производства. В период формования изделий пластмассы (полимеры) находятся в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или частично-кристаллическом.

Как осуществить переход полимера из одного состояния в другое? Во многих случаях используют изменение температуры: перерабатывают полимер, при высоких температурах, когда он представляет собой вязкую жидкость, затем охлаждают, переводя тем самым вещество в стеклообразное или частично-кристаллическое состояние (такие пластмассы называются термопластами).

Отметим, что некоторые полимерные материалы при повышении температуры, наоборот, затвердевают. Например, эпоксидная смола, смешанная с отвердителем, быстро затвердевает именно в нагретом состоянии. Причина этого – в более интенсивном образовании сшивок между полимерными цепями при нагревании. Такие пластмассы называют *реактопластами*.

Итак, можно видеть, что все четыре возможных состояния полимерных веществ – *частично-кристаллическое, стеклообразное, высокоэластическое, вязкотекучее* – так или иначе «вносят вклад» в формирование свойств пластмасс – на стадии либо переработки, либо эксплуатации. Подчеркнем здесь различия в свойствах пластмасс, которые используются в частично-кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Частично-кристаллические термопласты (полиэтилен, лавсан, нейлон, тефлон) обладают гораздо большей деформируемостью и упругостью и значительно менее хрупки, чем полимерные стекла. Кроме того, они, как правило, непрозрачны и, в отличие от резины, при умеренных нагрузках сохраняют свою форму.

Степень деформируемости нетекучих (твердых) материалов количественно характеризуется в физике значением модуля Юнга. Напомним его определение. Предположим, что мы растягиваем цилиндрический стержень длины l и площади S,

прикладывая к нему силу *f*, направленную вдоль оси стержня. Как установил еще в 1660 г. английский ученый Роберт Гук, деформация стержня Д*l* (т, е. изменение его длины) при не слишком больших значениях Д*l* связана с силой *f* соотношением

$$У = f/S = ЕД l/l$$

В этой формуле *y* – растягивающее напряжение, т. е. сила, отнесенная к единице площади поперечного сечения, а *E* – модуль Юнга. Значение *E* зависит от материала стержня, но не от его геометрическихразмеров.

Приведем характерные значения модуля Юнга при комнатной температуре для материалов, которые обсуждаются в данной главе. В качестве точки отсчета выберем наиболее твердые неорганические вещества – сталь, металлокерамические сплавы, и т. д. Интервал их модуля Юнга – от 10^{11} до 10^{12} Па.

У неорганических стекол (типа оконного) $E \sim 10^{10}$ч10^{11} Па. У полимерных стекол $E \sim 10^{9}$ч10^{10} Па, т. е. деформируемость на два порядка выше деформируемости стали. Как уже говорилось, еще лучше деформируются частично-кристаллические пластмассы, для них $E \sim 10^{8}$ч10^{9} Па. Что касается различных сортов резины, а также других полимеров, которые эксплуатируются в высокоэластическом состоянии, то их модуль Юнга исключительно мал: $E < 10^{6}$ Па.

С чем же связано столь существенное различие модулей Юнга разных полимерных веществ? Для полимера в высокоэластическом состоянии тепловое движение достаточно, чтобы обеспечить беспрепятственное взаимное перемещение полимерных цепей, но перемещение на большие расстояния (течение) тормозится из-за наличия сшивок между цепями. В этом состоянии при наложении внешней силы цепи могут легко вытягиваться, что и соответствует малым значениям модуля Юнга.

Напротив, *в застеклованных полимерах* взаимное перемещение цепей даже на малых масштабах (порядка размера звена) практически невозможно, поэтому модуль Юнга таких материалов должен быть существенно выше. То, что про комнатной температуре значение *E* для полимерных стекол

оказывается все же на порядок ниже, чем для неорганических, показывает, что при таких условиях степень «замороженности» молекулярного движения не столь выражена, как, например, в силикатном стекле, и сохраняется свобода некоторых локальных, перестроек конформации цепей. Это обстоятельство увеличивает степень деформируемости и уменьшает значение *Е.*

Наконец, в полимерном веществе, находящемся в *частично-кристаллическом* состоянии, кристаллические области разделены аморфными прослойками (рис. 74 *в*). Для многих термопластов прослойки при комнатной температуре не являются полностью застеклованными, соответственно, получается вещество, состоящее как бы из твердых кристаллических «островков», окруженных «смазкой» резиноподобного полимера. Ясно, что у такого материала и модуль Юнга должен быть меньше, и сам он должен быть менее хрупким, чем полимерное стекло.

Итак, мы описали возможные агрегатные состояния полимерных веществ и соотнесли с этими состояниями два класса наиболее широко используемых полимерных материалов – пластмассы и резины. Однако, как уже отмечалось, существует еще один класс полимерных материалов – волокна, который не менее важен хотя бы потому, что из волокон изготовляют практически всю одежду человека.

Какому же агрегатному состоянию отвечают полимерные волокна? Прежде всего, заметим, что эти волокна могут быть природного происхождения, а могут быть получены в химической лаборатории или на заводе.

Из *природных волокон наиболее распространены целлюлозные*. В их основе лежит полимерная цепь целлюлозы, которая составляет один из главных компонентов стенок клеток большинства растений, а также древесины. Природные целлюлозные волокна получают изо льна, хлопка, конопли и т. д.

Другие широко известные природные полимерные волокна – шерсть и шелк. Это продукты животного происхождения: шерсть – волокна волосяного покрова овец, коз, верблюдов; волокна шелка вырабатываются гусеницей шелкопряда (интересно, что одно такое волокно имеет длину около километра). С химической точки зрения в основе шерстяных и

шелковых волокон лежат полимерные цепи белков – кератина (шерсть) и фиброина (шелк).

Волокна, которые получаются в лаборатории или на заводе, называются химическими. Они могут быть двух типов: искусственные волокна, когда за основу берутся природные нити и модифицируются с тем, чтобы улучшить их свойства, и синтетические, синтезированные из простых химических соединений,

Искусственные волокна в основном производят из природной целлюлозы. Например, для получения вискозных волокон используют целлюлозу из древесной массы; ацетатные и триацетатные волокна можно получить также из хлопковой целлюлозы.

Наиболее известные *синтетические волокна* – капрон, нейлон (полиамидные волокна, т. е. волокна, состоящие из полимерных цепей полиамидов); лавсан, терилен (полиэфирные волокна); нитрон, орлон (полиакрилонитрильные волокна).

Физическое состояние, в котором должны находиться полимерные волокна при их использовании, определяется практическим назначением. Ясно, что волокна должны быть достаточно прочными не должны сколько-нибудь растягиваться под воздействием обычных продольных напряжений, которые возникают в волокне при его эксплуатации. Это сразу исключает из рассмотрения для волокон вязкотекучее и высокоэластичное состояния.

Итак, полимерные волокна всегда анизотропны – полимерные цепи в них преимущественно ориентированы вдоль оси волокна. Чем выше степень анизотропии, тем больше модуль Юнга для продольных деформаций, и тем более прочным является волокно.

С чем же связано упрочнение волокна при увеличении степени его анизотропии? Для ответа на этот вопрос рассмотрим еще раз совершенный полимерный кристалл (рис. 74 *б*) и предположим, что мы растягиваем его вдоль направления, в котором ориентированы полимерные цепи. Препятствовать процессу растяжения при этом будут ковалентные связи, объединяющие отдельные звенья макромолекул в длинные цепочки.

Если для определенности предположить, что цепочки имеют углеродный остов (как у многих важных полимеров полиэтилена, поливинилхлорида и т. д.), то ковалентные связи, формирующие цепочки, – это С–С-связи; их деформируемость можно оценить исходя из того, что у алмаза, кристаллическая структура которого фиксируется ковалентными С–С-связями, модуль Юнга $E \sim 10^{12}$ Па. Значит, и для кристалла величина E должна быть того же порядка, да и прочности на разрыв у этих двух кристаллов не должны сильно различаться (естественно, если растягивающее напряжение, *см. рис. 74 б,* приложено вдоль полимерных цепей).

С другой стороны, мы знаем, что для неориентированных частично-кристаллических полимеров $E \sim 10^8 \div 10^9$ Па за счет существования не до конца застеклованной аморфной прослойки между кристаллитами. По мере ориентации кристаллитов, т. е. с переходом от одной структуры (рис. 74 *в*) к другой (рис. 76 *а*), все большая часть цепей вытягивается вдоль оси волокна. Такие цепи воспринимают на себя основную нагрузку, возникающую при растяжении, что приводит к существенному упрочнению волокна и увеличению его модуля Юнга.

Конечно, достичь прочности алмаза при этом не удается, но добиться улучшения механических характеристик на полтора-два порядка за счет увеличения анизотропии волокна – вполне выполнимая задача. Точно так же упрочняются и волокна в стеклообразном состоянии (рис. 74 *а,* 76 *б*).

В волокнах, получаемых из растительных и животных продуктов (например, из хлопка или шерсти), о формировании такой структуры позаботилась природа. Действительно, эти частично-кристаллические волокна уже изначально сильно анизотропны (рис. 76 *а*). А как можно получить химические волокна? Как обеспечить необходимую степень их анизотропии.

Для этого обычно поступают следующим образом. Вначале переводят полимер, из которого хотят приготовить волокно, в вязкотекучее состояние. Это можно сделать повышением

температуры (если полимер достаточно легкоплавкий, например, нейлон, лавсан). Для тугоплавких полимеров чаще используют растворение в хорошем растворителе, в результате получается концентрированный текучий раствор данного полимера, так называемый *прядильный раствор*.

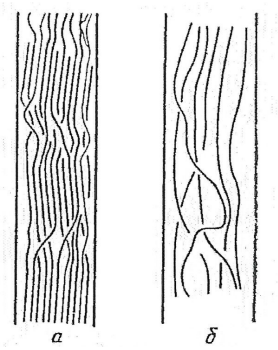
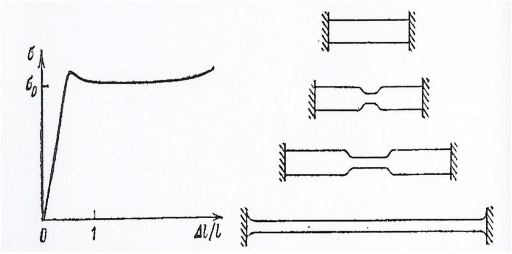


Рис. 76. Структура ориентировочных волокон:
а - частично кристаллических волокон; б - аморфных волокон

Процесс формования волокон заключается в продавливании прядильного раствора (расплав) через мелкие отверстия – фильеры в среду, вызывающую затвердевание полимера в виде тонких волокон. Если волокна формуются из расплава, такой средой может быть просто холодный воздух. Если же для получения волокон используют прядильный раствор полимера, то после прохождения фильер необходимо удалить из волокон растворителя. Для этого растворитель либо испаряют, помещая волокна в струю горячего воздуха, либо подают нити в так называемую «осадительную ванну», содержащую среду, в которой полимерным волокнам энергетически выгодно сжаться и вытолкнуть из себя растворитель.

Однако структура такого волокна не является еще достаточно ориентированной (рис. 74 *а* и *в*). Чтобы получить соответствующую структуру (рис. 76 *а* и *б*), твердое волокно затем подвергают так называемой *ориентационной вытяжке* при температуре, превышающей температуру стеклования (аморфных областей).

На рис. 77 представлена характерная зависимость растягивающего напряжения (*0)* от относительного удлинения волокна (*Дl/l)* для волокон из частично-кристаллических полимеров. При малых значениях *у* выполняется закон Гука, причем деформации упругие (обратимые); после снятия нагрузки волокно возвращается в исходное состояние. Однако, когда напряжение, увеличиваясь, достигает значения y_0 (рис. 77), ситуация существенно изменяется: деформация начинает самопроизвольно увеличиваться без изменения приложенного напряжения (и даже при небольшом его уменьшении). В то же время на волокне образуется так называемая «шейка», которая растет и постепенно захватывает весь образец (рис. 77 *б*). В результате волокно может растянуться в несколько раз. Естественно, деформации, возникающие в волокне после образования «шейки», являются необратимыми.



а б

Рис. 77. Вытяжка полимерных волокон:
а - зависимость напряжения (у) от относительной деформации (Дl/l) для неориентировочного частично-кристаллического волокна;
б - процесс образования «шейки» при растяжении

В том, что процессы при ориентационной вытяжке полимерных волокон происходят именно так, как это было описано выше, можно легко убедиться, если проделать следующий простейший опыт. Аккуратно вырежьте из тонкой полиэтиленовой пленки полоску длиной 10 см и шириной 1 см. При растяжении такой полоски видно, что, начиная с некоторой деформации, в середине полоски возникает сильно растянутая область, которая при дальнейшей деформации расширяется,

распространяясь на всю полоску, и деформация полоски становится необратимой. Эта область на полоске аналогична «шейке», возникающей при растяжении волокон.

С молекулярной точки зрения образование «шейки» означает, что приложенная к волокну нагрузка оказывается столь значительной, что она приводит к разрушению частично-кристаллической структуры с изотропной ориентацией кристаллов (рис. 74 *в)*. В области «шейки» структура перестраивается с учетом того, что полимерные цепи при растяжении ориентируются. В результате цепи располагаются так, как на рис. 76 *а*, т. е. волокно становится анизотропным и, следовательно, более прочным.

Отметим, что упрочнение связано еще и с тем, что возрастает степень кристалличности (*см. рис.* 74 *в,* 76 *а*), т. е. доля объема, которую занимают кристаллы в частично-кристаллическом волокне. Предварительная ориентация цепей как бы готовит основу для последующей кристаллизации, которая идет гораздо более согласованно», чем в изотропном образце, поскольку ориентация всех кристаллитов оказывается близкой к оси волокна.

В результате облегчаются возможности для роста кристаллитов; мелкие кристаллиты с большей вероятностью могут объединяться. Все это приводит к существенному увеличению степени кристалличности волокна и, следовательно, к улучшению его механических характеристик. Таковы в общем виде описанные нами основные стадии приготовления химического волокна.

Полученные волокна по многим своим качествам не уступают природным и в настоящее время широко применяются в текстильной промышленности. Вместе с тем, если сравнить прочности на разрыв, или модуль Юнга полимерных волокон и, скажем, стали, то окажется, что для волокон эти величины на один-два порядка ниже.

Спрашивается, нельзя ли, развивая те физические представления, которые были изложены выше, попытаться приблизить прочность полимерных волокон к прочности стали? Проблема синтеза таких полимерных волокон, называемых сверхвысокопрочными, весьма важна для многих приложений,

в которых требуется использовать очень прочные и вместе с тем легкие материалы. Оказывается, что такие сверхвысокопрочные материалы получить можно, но для этого надо перевести полимер в состояние, называемое жидкокристаллическим (подкласс вязкотекучего состояния). Если для определения вязкотекучего состояния полимеров можно употребить термин «полимерная жидкость», то жидкокристаллическое состояние – это «анизотропная полимерная жидкость», причем анизотропия возникает самопроизвольно, без помощи каких-либо внешних воздействий (внешние ориентирующие поля, механические напряжения и т. д.).

Поясним возможность возникновения самопроизвольной анизотропии на простейшем модельном примере (рис. 78). Разбросаем на плоскости некоторое количество случайным образом ориентированных спичек (рис. 78 *а*) и будем уменьшать размер квадратной области, в которой находятся спички, следя за тем, чтобы их ориентация оставалась хаотической. В конце концов, мы придем к ситуации, когда дальнейшее уменьшение стороны квадрата *а* при сохранении случайной ориентации становится невозможным (рис. 78 *б*).

Означает ли это, что мы достигли максимально плотной упаковки спичек? Конечно, нет, ведь возможна упаковка, которая (рис. 78 *в*) соответствует гораздо меньшему значению *а*. Но распределение ориентации спичек в этом случае вовсе не хаотическое – все спички «смотрят» в одну сторону. Итак, система спичек может существовать и при меньшей величине *а* (рис. 78 *б*), но ориентация спичек должна быть анизотропной.

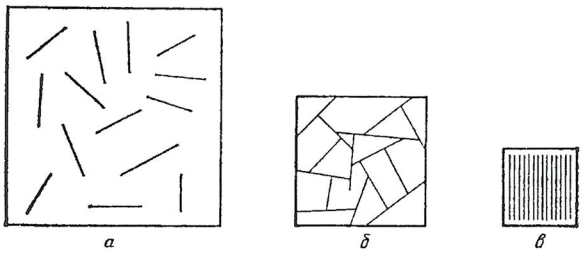


Рис. 78. Опыт со спичками на плоскости:
а - большая плоскость; б - средняя плоскость; в - маленькая плоскость

Предположим теперь, что у нас имеется не система спичек, а совокупность (раствор) молекул вытянутой формы, и мы постепенно увеличиваем концентрацию этого раствора. Малым концентрациям отвечает ситуация в соответствии с рис. 78 *а*, распределение ориентации молекул при этом изотропное. Но с увеличением концентрации мы приближаемся к определенному пределу (рис. 78 *б*). Раствор большей концентрации может существовать только при наличии анизотропии в распределении молекул по ориентации. Эта анизотропия возникает не под влиянием каких-то внешних причин, а самопроизвольно – просто в силу невозможности разместить изотропным образом достаточно плотную систему частиц вытянутой формы.

Самопроизвольно возникающее при больших концентрациях раствора молекул вытянутой формы анизотропное состояние и называется *жидкокристаллическим.* Разумеется, начиная с некоторой степени асимметрии молекул (отношение длины к диаметру) жидкокристаллическое состояние будет реализовываться и в расплаве вытянутых молекул.

Свойства вещества в жидкокристаллическом состоянии являются промежуточными между свойствами жидкости и кристаллического твердого тела. Отсюда термин «жидкий кристалл». Как и в жидкостях, в жидких кристаллах отсутствует дальний порядок в расположении молекул; подобно жидкостям большинство жидких кристаллов являются текучими веществами. В то же время жидкие кристаллы, как и кристаллические твердые тела, анизотропны – их молекулы анизотропным образом распределены по ориентациям.

Жидкокристаллическое состояние наиболее характерно для веществ, молекулы которых имеют вытянутую форму (рис. 78). Притом чем больше степень асимметрии молекул, тем меньше должна быть концентрация раствора, отвечающая возникновению самопроизвольной ориентации.

С этой точки зрения ясно, что в растворах макромолекул с жесткой цепью жидкокристаллическое состояние должно образовываться достаточно легко и в широкой области концентраций. Действительно, степень асимметрии таких

молекул, коль скоро на больших масштабах они запутываются в клубки, определяется отношением длины максимального участка цепи, который еще можно (хотя бы приближенно) считать прямолинейным, т. е. длины куновского сегмента цепи *l*, к характерному диаметру цепи *d*.

Для жесткоцепных полимеров отношение *l/d* может быть достаточно большим, например, для ароматических полиамидов оно может достигать нескольких сотен. А это означает, что даже тогда, когда объемная доля полимера в растворе ароматических полиамидов составляет несколько процентов, такой раствор: должен быть жидкокристаллическим, т. е. макромолекулярные цепи в этом растворе должны быть преимущественно ориентированы вдоль направления самопроизвольной ориентации.

До сих пор при обсуждении возможных состояний полимерных веществ мы рассматривали в основном вещества, состоящие только из полимерных молекул. Правда, когда речь шла о формовании полимерных волокон, отмечалось, что такое формование часто идет из растворов полимеров. Полимерные растворы, т. е. жидкие смеси длинных полимерных цепей и малых (низкомолекулярные) молекул, играют очень важную роль в физике полимеров.

Рассмотрим (рис. 79) два возможных (качественно различных) однородных состояния полимерных растворов (сплошные линии обозначают полимерные цепи; малые молекулы растворителя не показаны).

В разбавленном полимерном растворе (рис. 79 *а*) макромолекулы разделены большими расстояниями и почти не взаимодействуют друг с другом.

Разбавленный раствор – фундаментальная полимерная система, исследуя ее, например, изучая рассеяние света или вязкость разбавленного раствора, можно определить размеры и форму отдельных полимерных клубков. В более сложных полимерных системах, где цепи, как правило, в значительной мере перепутаны и так сильно взаимодействуют друг с другом, что выделить вклад отдельных макромолекул довольно трудно, для определения параметров полимерных цепей используются данные, полученные именно при изучении разбавленных полимерных растворов.

В этом смысле разбавленный полимерный раствор аналогичен разреженному газу для малых молекул.

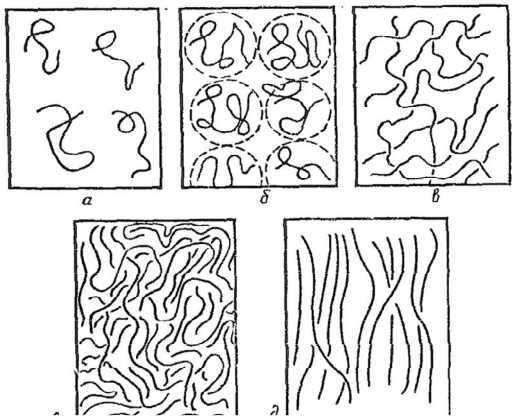


Рис. 79. Полимерный раствор:
а - разбавленный полимерный раствор; б - переход от разбавленного режима к полуразбавленному; в - полуразбавленный раствор; г - концентрированный раствор; д - жидкокристаллический раствор

Если увеличивать концентрацию полимерного раствора, то рано или поздно полимерные клубки (рис. 79 *а*) начнут перекрываться, и произойдет переход к ситуации сильно перепутанных полимерных цепей (рис. 79 *в*). Очевидно, что переход между режимами (рис. 79 *а* и *в*) приблизительно отвечает тому, что полимерные клубки, не перекрываясь, как бы касаются друг друга (рис. 79 *б*).

Это означает, что концентрация раствора, отвечающая переходному режиму (ее принято обозначать *с*), того же порядка, что и концентрация звеньев внутри отдельного полимерного клубка. Необходимо уметь рассчитывать данную величину или хотя бы оценивать ее порядок – только это может позволить понять, какие концентрационные режимы осуществимы и характерны для реального полимерного раствора в тех или иных условиях.

12.1. Наноструктуры биополимеров

Рассмотрим специфические особенности воды и ее свойства как растворителя. Молекула воды (H_2O) имеет вид треугольника (рис. 80), причем движение электронов в молекуле таково, что они в среднем как бы оттянуты примерно на 0,2 А $=2\cdot10^{-11}$ от ядер водорода к ядру кислорода. Из-за этого положительный заряд ядер водорода неполностью скомпенсирован, а вблизи ядра кислорода, напротив, имеется нескомпенсированный отрицательный заряд. С этим-то, на первый взгляд непритязательным, обстоятельством и связаны, в конечном итоге, основные специфические свойства воды, которые позволяют ей играть столь важную роль в живых организмах. Что это за свойства?

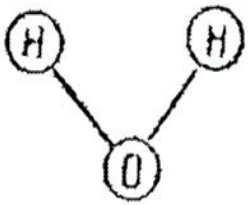


Рис. 80. Молекула воды

Во-первых, вода – полярная жидкость, из чего следует, что молекулы воды имеют довольно значительный дипольный момент $p = 0{,}6\cdot10^{-29}$ Км. Это означает, что при взаимодействии с внешним электрическим полем молекулы воды можно представлять в виде «дипольчиков», каждый из которых состоит из двух зарядов $+e$ и $-e$ (заряд электрона $e \approx 1{,}6\cdot10^{-19}$К), разнесенных на расстояние a; $p = ea$.

Учитывая приведенное выше числовое значение p, получаем $a = p/e = 0{,}4$ А $= 4\cdot10^{-11}$м. Такие «дипольчики» очень хорошо ориентируются во внешнем электрическом поле; именно поэтому относительная диэлектрическая проницаемость

воды e ≈ 8l, т. е. гораздо больше, чем у других распространенных жидкостей.

Во-вторых, между молекулами воды могут образовываться так называемые *водородные связи* (насыщающееся притягивательное взаимодействие между парой атомов типа *O, C, N* и т. п., один из которых ковалентно соединен с водородом, например: O – H…O; точками показана водородная связь, сплошной линии – ковалентная).

Притяжение возникает из-за того, что электрон атома водорода смещается в сторону ковалентно связанного атома кислорода; в результате появляется нескомпенсированный положительный заряд вблизи ядра H, «связывающий» два ядра O, вблизи которых имеется избыточный отрицательный заряд.

Энергия водородной связи (0,1 эВ = $1{,}6 \cdot 10^{-20}$ Дж), на один-два порядка меньше энергии ковалентной связи (10 эВ), но несколько больше, чем тепловая энергия при комнатной температуре (300 К): $kT \sim 0{,}03$ эВ, $k \approx 1{,}38\ 10^{23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Поэтому молекулярная структура воды в каждый момент времени представляет собой пространственную сетку водородных связей (рис. 81), но, в отличие от полимерного геля, эта сетка из-за теплового движения все время рвется и «завязывается» по-новому.

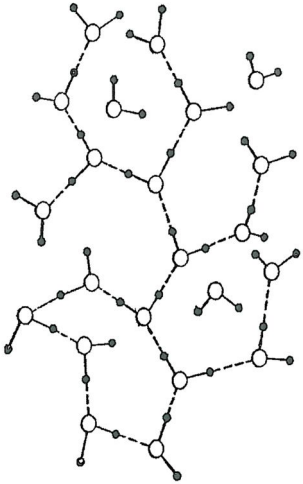


Рис. 81. Сетка водородных связей в воде

Сетка водородных связей – ключ к объяснению многих особенностей воды, например, ее высокой теплоемкости: чтобы увеличить температуру воды, нужно потратить значительную энергию на разрыв водородных связей.

С описанными специфическими особенностями воды связаны и свойства воды как растворителя. Неполярные вещества (их молекулы не имеют дипольного момента), например, простейшие органические вещества, жиры, масло практически не растворяются в воде. Растворимость же в воде полярных веществ, как правило, лучше. Объяснить этот факт можно следующим образом. При помещении в воду полярной молекулы возникает ее сильное притяжение к молекулам воды, обусловленное взаимодействием между «дипольчиками» (которые стремятся ориентироваться параллельно друг другу). Энергия такого притяжения для низкомолекулярной молекулы обычно порядка 0,1 эВ; часто этого бывает достаточно, чтобы обеспечить хорошую растворимость полярных молекул в воде.

Если же в окружение молекул воды (полярное вещество) попадает неполярная молекула, то притяжения не возникает, напротив, в структуру воды вносятся искажения за счет разрыва

сетки водородных связей – это энергетически невыгодно, и молекулы воды стремятся «вытолкнуть» инородную молекулу; растворимость таких молекул в воде практически отсутствует. Полярные и неполярные вещества, соответственно, *гидрофильные* (с *др-греч.* – вода+любовь) и *гидрофобные* (с *др-греч.* вода+страх, боязнь) играют огромную роль в молекулярной биологии.

Простейший пример, приведенный ниже, нисколько не умаляя этой роли, дает представление о гидрофильности и гидрофобности и позволяет двигаться по теме далее. Итак, если в стакан с водой добавить гидрофильное вещество, оно перемешается с водой, т. е. растворится, подобно сахару. Если то же самое проделать с гидрофобным веществом, оно растворяться не будет, т. е. отслоится от воды, подобно маслу.

А что будет, если в контакт с водой привести так называемые *амфифильные молекулы*, у которых химически соединены гидрофобная и гидрофильная части? Амфифильные молекулы широко распространены в биологических системах. Взаимодействие вещества, состоящего из амфифильных молекул, с водой каждый из нас наблюдает практически ежедневно, пользуясь мылом.

Чаще всего амфифильные молекулы состоят из полярной атомной группы – «головы» (рис. 82) и гидрофобного «хвоста», который отходит от «головы» и представляет собой умеренно длинную углеводородную цепочку $(–CH–)_n$. Число n обычно лежит в пределах 5–20, так что вся молекула похожа на «головастика».

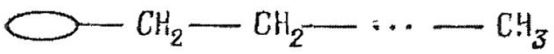


Рис. 82. Схематическое изображение типичной амфифильной молекулы

Строго говоря, молекулы-«головастики» нельзя отнести к вполне полимерным, поскольку число n не очень велико, но все же, как мы увидим далее, именно наличие достаточно длинного «хвоста» определяет многие интересные свойства таких

молекул. Но что произойдет, если молекулы-«головастики» попытаться растворить в воде?

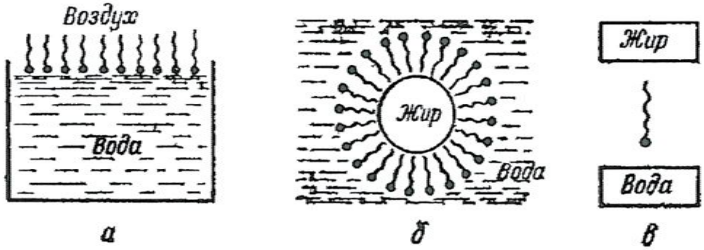


Рис. 83. Поведение амфифильных молекул в воде:
а - хвосты над водой; б, в - капельки жира;
в - хвосты прицепляют жир к воде

Понятно, что, пока молекул немного, они расположатся на поверхности, «прильнув» к воде головами и выставив над водой хвосты (рис. 83 *а*). Отсюда, кстати, ясен принцип действия мыла. Жир и другие неполярные органические соединения трудно смыть обычной водой, поскольку они в воде не растворяются. Но как только появляются амфифильные молекулы мыла, их гидрофобные части «прилипают» к жиру – ведь контакт гидрофобных частиц в присутствии воды энергетически выгоден, так как они защищают друг друга от контакта с водой; в результате молекулы мыла обволакивают капельки жира (рис. 83 *б*). Поверхность образующихся частичек оказывается целиком «выстланной» гидрофильными «головами» молекул мыла; такие частички растворяются и легко смываются водой. Можно сказать, что амфифильные молекулы мыла как бы «прицепляют» жир к воде (рис. 83 *б*).

Однако что происходит, если «головастиков» много, и места на поверхности им не хватает? В этом случае возможно увеличение площади поверхности воды за счет образования множества пузырей или пены (так называемые поверхностно-активные вещества). Если же увеличение внешней поверхности жидкости невозможно, то последовательность событий,

происходящих при постепенном увеличении количества «головастиков», будет примерно такой, как на рис. 84.

Сначала «головастики» собираются в шарообразные частицы – *сферические мицеллы*, у которых контактирующая с водой внешняя поверхность образована гидрофильными «головами», а внутри спрятаны от воды гидрофобные «хвосты» (рис. 84 *а*). Такие мицеллы, конечно, свободно растворяются в воде (и «кажутся» полностью гидрофильными!) но, с другой стороны, ведут себя как весьма устойчивые, почти неразрушаемые единые частицы.

Когда амфифильных молекул оказывается все больше, а сферическим мицеллам становится тесно, «головастики» перестраиваются, формируя систему параллельных цилиндрических мицелл (рис. 84 *б*). Если количество «головастиков» продолжает возрастать или уменьшается объем воды, которой в этом случае уже не хватает на заполнение пустот между цилиндрическими мицеллами, амфифильные молекулы вновь перестраиваются с образованием так называемых «ламелей» – параллельных слоев (рис. 84 *в*).

Когда воды становится еще меньше, последовательно образуются цилиндрические (рис. 84 *г*) и сферические (рис. 84 *д*) обращенные мицеллы.

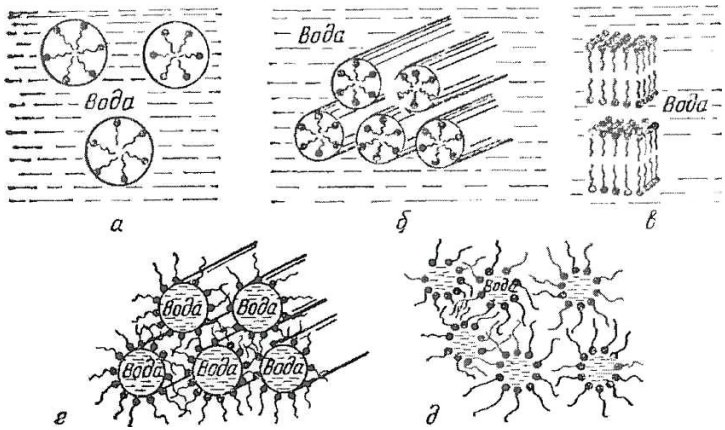


Рис. 84. Изменение структуры растворов амфифильных молекул при постепенном увеличении их концентрации

Свойства веществ с подобными структурами необычны. Они текут (для случаев *б* и *г*) в направлениях вдоль и поперек цилиндров, а для ламелярной структуры *в* течение возможно только в одном направлении путем проскальзывания слоев. Свет распространяется тоже по-разному – вдоль и поперек цилиндрических мицелл, вдоль и поперек ламелей; поэтому типично появление двулучепреломления.

Впрочем, с одним веществом все пять стадий (как на рис. 84 *а – д)* обычно не наблюдаются: «хвосты» могут быть слишком толстыми (для образования сферических или даже цилиндрических мицелл) либо, наоборот, слишком тонкими (для обращенных мицелл). С одним веществом, как правило, удается наблюдать две-три стадии (рис. 84).

Отметим также, что похожие микродоменные структуры встречаются и в концентрированных растворах или расплавах блок-сополимеров – цепочек типа *А–А–...–А–В–В–...–В–А–*, если компоненты *А и В* не смешиваются. Макроскопически расслоиться (как вода и масло) компоненты *А и В* не могут, поскольку они крепко соединены в единые цепи, а смешивание их привело бы к проигрышу энергии от энергетически невыгодных контактов *А*-участков с *В*-участками, поэтому и возникают шаровые, цилиндрические или слоевые «острова» более редкой компоненты в «море» более обильной.

Все это довольно интересно, но, вероятно, возникает вопрос: какая здесь связь с биологией («головастики» и пр.)? Конечно, это опосредованная связь, но уже известные аналогии и перспективы, открывающиеся в связи с новейшими исследованиями ученых на стыке наук, захватывающие.

Фосфолипиды имеют молекулы типа головастиков, правда, обычно с двумя, а иногда и тремя хвостами. Они представляют собой основную часть мембран – стенок, отделяющих живую клетку от окружающей среды и разделяющих внутренность клетки на отсеки. Большая толщина двойных хвостов не позволяет фосфолипидам образовывать мицеллы, и они формируют слои-стенки.

Из фосфолипидов можно «изготовить» даже своего рода модель биологической клетки: если взвесь фосфолипидов в воде

хорошенько «потрясти» ультразвуком подходящей длины волны, образуются частицы *липосомы* – по химическому составу они сходны с природными мембранами клеток (рис. 85). С помощью липосом изучают, например, проникновение через мембрану внутрь биоклетки различных лекарств.

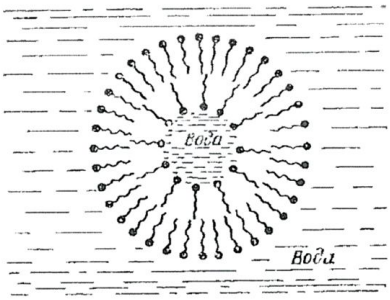


Рис. 85. Липосома

Правда, фосфолипидный слой – это еще не вся мембрана; в мембране есть белки, «плавающие» среди липидов (рис. 86). Кроме того, форма мембраны (а с нею и форма клетки) поддерживается цитоскелетом (*греч.* – клетка), состоящим из белков и полисахаридов (это тоже полимеры).

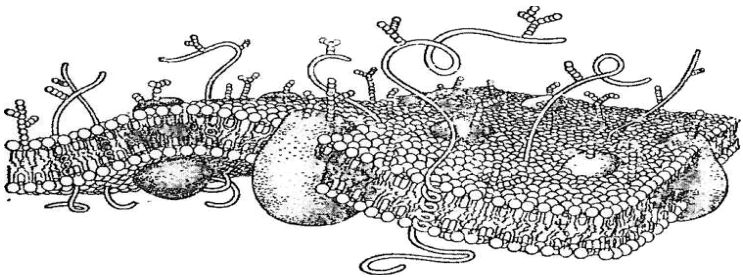


Рис. 86. Структура биомембраны

Изучение мембран – одна из наиболее быстро развивающихся областей современной биологии – *мембранологии.* И злесь известно множество интереснейших связанных с полимерами эффектов. Так, «жирный» слой

мембраны может пребывать в двух состояниях: *почти твердом* (с упорядоченным параллельным расположением гидрофобных жирных «хвостов») и *в жидком* (со свободно перепутывающимися «хвостами»). *Между этими состояниями возможен фазовый переход* (важно, что в этом переходе участвует и цитоскелет).

Нормальная клетка на разных стадиях своей жизнедеятельности должна иметь разное состояние мембраны, иногда переходя от одного к другому. (Но клетка раковой опухоли, например, склонная к неуправляемому делению, неспособна к такому переходу – ее мембрана всегда жидкая, и это, вероятно, существенный, хотя и не вполне понятный пока факт).

В биологических системах из молекул фосфолипидов строятся довольно сложные «сооружения». О еще более интересных объектах «биоархитектуры» пойдет речь при знакомстве с белками и нуклеиновыми кислотами. Дело в том, что молекулярная биология сродни молекулярной архитектуре.

Во-первых, многие молекулы в биологических системах (например, липиды) таковы, что поддерживают очень высокую степень упорядоченности; *во-вторых,* в живой клетке имеется ряд систем (например, рибосома, ведущая биосинтез белка), способных реально укладывать молекулу за молекулой по имеющемуся плану. Именно поэтому, рассказывая о белках и нуклеиновых кислотах, физик использует непривычные в этой области «предметные языки», например, совсем новый «архитектурный».

Далее, согласно представлениям молекулярной биологии, главная особенность макромолекул белков, РНК и ДНК состоит в том, что они выполняют свои биологические функции. Вместе с тем, цепь белка, РНК и ДНК – это не только молекула определенного вещества, но и, можно сказать, своего рода машина или автомат, осуществляющий определенные операции. Соответственно, говорить о таких биополимерах удобнее всего на том языке, т. е. с помощью тех терминов и понятий, которые используются в кибернетике при описании дискретных автоматов.

В частности, строго фиксированную последовательность разных звеньев в цепи биополимера естественно уподобить тексту, написанному с помощью соответствующей молекулярной «азбуки». Поскольку эта последовательность химически задает индивидуальность, скажем, белка, то, продолжая аналогию, говорят, что «белковый текст» описывает, или кодирует функцию белка. Последовательность звеньев ДНК, как известно, тоже содержит запись информации (генетической), и она кодирует «тексты» белков посредством генетического кода. Именно такая *кибернетическая терминология* принята в молекулярной биологии.

Кибернетическая аналогия красива и наглядна, но ничего не может сказать о том, как именно протекают процессы. Почему белок с одним текстом принимает кванты света в сетчатке глаза, с другим – создает усилие в мышце, с третьим – работает в системе иммунитета, с четвертым...?

Функций белков не счесть: специфический катализ, в том числе в системах биосинтеза белков и ДНК, строго специфическая транспортировка молекул через мембраны, развязывание и завязывание узлов на ДНК и т. д. – в сущности, все процессы в клетке ведут белк***и***. Каким образом прочитывается ДНК-текст и как по содержащейся в нем инструкции строится белок? Все эти и подобные вопросы, конечно, относятся к компетенции физики биополимеров. Многое о них известно, но до полной ясности еще далеко.

Теперь (кратко) о химической стороне дела. Звенья белковой цепи (аминокислотные остатки) имеют структуру –CO–CHR–NH–, где через R обозначен радикал одного из 20 таких остатков. В простейшем случае это атом водорода, тогда соответствующий аминокислотный остаток называется *глицил*. Для остальных 19 остатков радикал R имеет более сложное строение:–CH_3 (аланил); –CH_2OH (серил); –CH_2–CH_2–S–CHз (метионил); –CH_2–CO–NH_2 (аспарагинил); –CH_2–COO– (аспартил); – $(CH_2)_4$–N^+H_3 (лизил).

Из вышеприведенных примеров ясно, что белковые цепи могут содержать как положительно, так и отрицательно заряженные звенья (например, звенья, которые в нормальных физиологических условиях диссоциируют, в результате чего

отделяется низкомолекулярный ион, и звенья остаются заряженными). Последовательность аминокислотных остатков вдоль белковой цепи для каждого белка своя; можно сказать, что эта последовательность представляет собой «текст» в 20-буквенном белковом «алфавите». В белковой молекуле обычно от нескольких десятков до нескольких сотен звеньев (*N)*.

Пространственное строение пары звеньев белковой цепи схематически показано на рис. 87. Связь –CO–NH–, соединяющая специфичные для каждого звена группы –CHR–, называется пептидной, а сама белковая цепь – полипептидной.

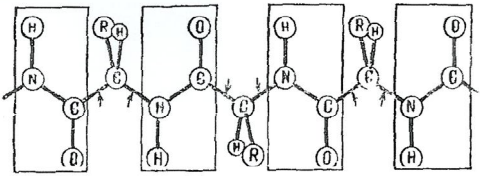


Рис. 87. Химическое строение цепи белка

Плоские амидные группы и входящая в них связь N–C – (пептидная связь, замыкаемая при образовании цепи) обведены прямоугольниками. Стрелками отмечены связи, вокруг которых происходят вращения, приводящие к поворотно-изомерной гибкости (углы соответствующих поворотов называются *углами ц и ш Рамачаидрана*); *R* – боковые группы различных аминокислотных остатков. Основная цепь состоит из чередующихся звеньев остатков фосфорной кислоты (за счет которых она заряжена отрицательно) и сахара (углевод дезоксирибозы).

Записанные 4-буквенным алфавитом тексты макромолекул ДНК показывают (рис. 88), что к каждому сахару присоединены боковые группы – нуклеотиды (азотистые основания): аденин (А), цитозин (Ц), гуанин (Г) и тимин (Т). Аналогично устроены и цепи РНК, которые отличаются от ДНК только типом сахара в основной цепи и заменой тимина на урацил (У) в наборе боковых групп.

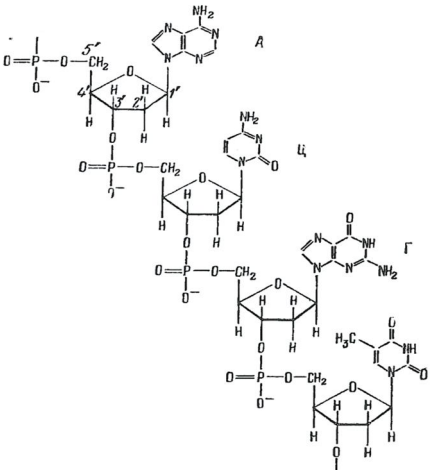


Рис. 88. Химическое строение одиночной цепи ДНК

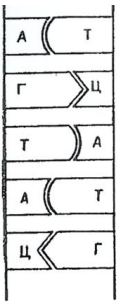


Рис. 89. К пояснению взаимной комплементарности цепей двойной спирали ДНК

Что касается пространственной структуры, то, как, вероятно, знают многие, в живой клетке макромолекула ДНК представляет собой комплекс двух цепей (рис. 89), которые образуют двойную спираль. Причем эти две цепи взаимно комплементарны: аденину на одной из цепей отвечает тимин на другой; то же можно сказать о соответствии гуанин – цитозин.

С физической точки зрения комплементарность цепей обусловлена тем, что азотистые основания расположены в

сердцевине двойной спирали, и только пары оснований в комбинациях А–Т и Г–Ц могут туда «поместиться», не нарушив хода спирали. Таким образом, вторая цепь в двойной спирали не кодирует дополнительной информации, она лишь помогает ее воспроизведению и тиражированию.

Обращаясь к физике биополимеров, нужно, прежде всего, сказать об иерархичности их структур: имеются первичная, вторичная и третичная структуры, а иногда говорят и о четвертичной.

Первичная структура, как уже упоминалось, это последовательность звеньев в цепи – *текст*. Первичная структура формируется при биосинтезе каждой макромолекулы и «запоминается», т. е. при дальнейшем тепловом движении не меняется вплоть до разрушения этой макромолекулы.

Определять первичные структуры биохимики умеют, и для белков, и для ДНК. Этот процесс частично автоматизирован, имеется большой и быстро пополняемый международный банк соответствующих данных.

Существует даже вполне серьезный проект для определения всей первичной структуры ДНК (всего генома) человека! Но, подчеркнем: синтезировать длинные белковые или ДНК-цепи со строго заданной первичной структурой химическим путем в пробирке очень трудно, на сегодняшний день практически невозможно. Правда, в 1984 г. английский ученый А. Фершт объявил о рождении совсем нового подхода к этой проблеме – *белковой инженерии. (Согласно этому подходу, можно «заставить» систему биосинтеза живой клетки производить белок с едва ли не любой первичной структурой)*.

Однако, даже если этот подход приведет к успеху, имеется и другая трудность – никто не знает толком, чего желать. При числе звеньев $N \sim 10^2$ и 20-ти возможностях для каждого звена всего имеется порядка 20^{100} вариантов. Как выбрать те из них, которые полезны с практической точки зрения? Можно, конечно, просто «повторить» природные белки, но это слишком дорогостоящее удовольствие, да и сама игра, как говорится, «не стоит свеч», только если при этом удастся «улучшить» природу.

Ситуация здесь похожа на положение свободного от цензуры книгоиздателя, не умеющего, однако, читать; он может

напечатать что угодно, но как ему найти интересный и содержательный текст, который пошел бы нарасхват? Интерес и содержательность биополимерных текстов начинают выявляться при формировании вторичных и третичных структур.

Вторичная и третичная структуры – это, соответственно, ближний и дальний порядок в пространственном расположении звеньев цепи. *Основные вторичные структуры белков* называются *б-* и *в-структурами* (рис. 90). Они стабилизируются водородными связями; витки спирали и складки образуются именно потому, что при таком ходе цепи достигается максимальное насыщение водородных связей между звеньями цепи.

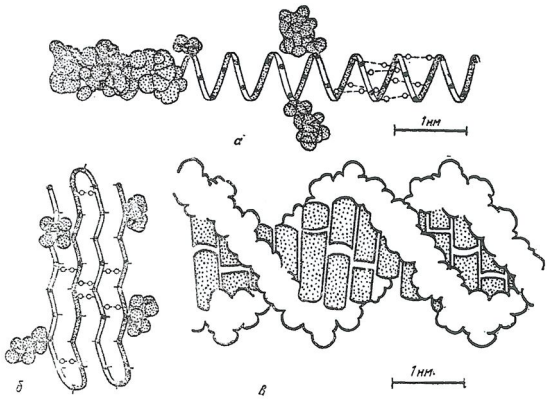


Рис. 90. Вторичные структуры биополимеров:
а - спираль белка, б - структура белка, в - двойная спираль ДНК. Для наглядности на рис. а и б, кроме хода основной полипептидной цепи, схематически изображено расположение нескольких разных боковых групп

Обычная вторичная структура ДНК открыта в 1953 г. Джеймсом Уотсоном (США) и Френсисом Криком (Англия). Это знаменитая двойная спираль Уотсона – Крика. Надо сказать, что открытие двойной спирали приобрело твердую и вполне оправданную репутацию одного из наиболее выдающихся достижений в истории науки.

Восхитительная красота двухспиральной модели ДНК заключается в той непринужденности, с которой объясняется одно из подлинных чудес – способность живого к самовоспроизведению. Стоит двум комплементарным 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 бионолимерных цепочках отнюдь 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 спирализованная полимерная цепь довольно жесткая, а деспирализованная – гибкая (рис. 91). Поэтому переход «*спираль – клубок»* часто еще называют *плавлением спирали*.

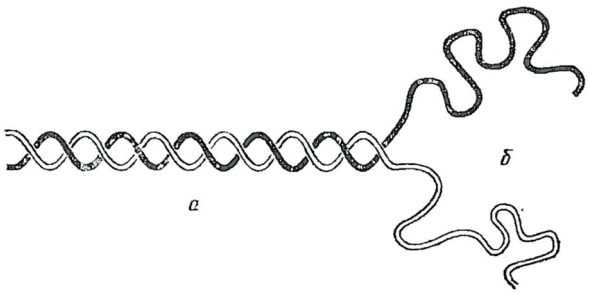


Рис. 91. Цепи ДНК:
а - в составе двойной спирали; б - в расплавленном состоянии

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 витки спирали (что было бы

аналогично выплавлению отдельных ячеек кристаллической решетки), а сразу весьма длинные куски. Это свойство называют *кооперативностью.*

Есть и отличия от настоящего плавления; главное из них в том, что спирализованные и деспирализованные участки не разделяются вдоль цепи (как, например, лед и вода в зимней реке), а остаются перемешанными. С точки зрения теоретической физики это означает, что переход «спираль – клубок» не является фазовым. Любопытна теоретическая интерпретация сказанного: оказывается, переход «спираль – клубок» есть настоящее плавление, но не трехмерного кристалла, а одномерного – в одномерном же мире.

По утверждению известному физикам как теорема Л. Д. Ландау, «…плавление происходит, хотя и резко, но к расслоению фаз не ведет». Интересно, что плавление реального гетерополимера с неоднородной первичной структурой происходит, не так резко, как специально приготовленного в лаборатории модельного однородного гомополимера. Причину этого различия легко понять, обратившись к рис. 92, где схематически изображены (для полимеров с разными первичными структурами) так называемые *кривые плавления* – графики зависимости степени спиральности, т. е. доли спирализованных звеньев цепи, от обратной температуры *T~K.*

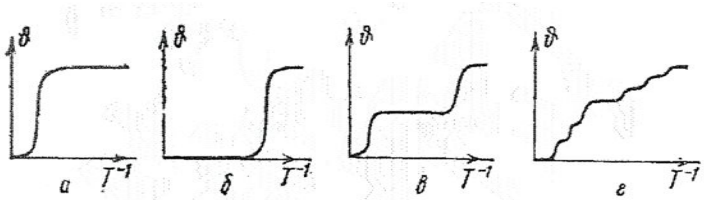


Рис. 92. Кривые плавления, для различных, первичных структур:
а - гомополимера поли-А; б - гомополимера поли-В;
в – блок сополимера, г - гетерополимера со статистическим чередованием звеньев

Однородные гомополимеры, назовем их условно *А –А–...–А* и *В–В–...*–В, плавятся весьма резко; но при разных

температурах (например, для ДНК только из А–Т-пар и только из Г–Ц-пар разница температур плавления (рис. 92 *а, б, в*) достигает 40° С. Ясно, что сополимер *А* –... –*А* –*А* – *В* –*В* –... – *В* плавится в две стадии. Отсюда очевидно, что реальный гетерополимер со сложным чередованием звеньев *А* и *В* плавится постепенно (рис. 92 *г*).

Особенно яркой предстает картина на дифференциальной кривой плавления (ДКП) зависимости производной $и_Т$ (тангенс угла наклона касательной) от T^{-1}. ДКП обычно имеют вид системы пиков: если при какой-то температуре $Т_0$ имеется пик ДКП, то он отвечает выплавлению определенного участка спирали – того, в первичной структуре которого доли «легкоплавких» и «тугоплавких» звеньев отвечают плавлению в точке $Т_о$ (рис. 93).

Итак, вторичные структуры – это спирали, или складки, у которых элементарная единица, т. е. виток, или шпилька, включает несколько (обычно 3–10) последовательных звеньев цепи.

Третичная структура – это способ расположения в пространстве цепочки как целого, т. е. способ размещения элементов вторичной структуры. Третичная структура отличается от вторичной принципиально: если образование вторичной структуры требует сближения в пространстве только близких по цепи звеньев, то формирование третичной структуры может сблизить в пространстве любые, в том числе и сколь угодно далекие по цепи, участки.

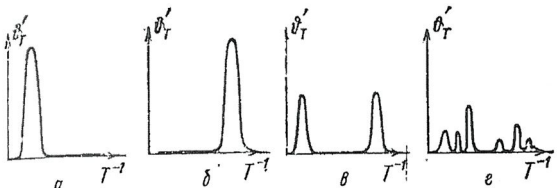


Рис. 93. Дифференциальные кривые плавления для первичных структур

На рис. 94 приведено схематичное изображение глобулярного белка триозофосфатизомераза (его третичная структура имеет вид плотно сжатого комка и называется глобулой), где цилиндры – это участки *б*-спиралей, плоские стрелки – участки *в*-структуры. Такой способ изображения придумала американский биофизик Джейн Ричардсон для наглядности, так как на рисунках, где вторичные структуры изображаются подробно, все выглядит очень запутанно.

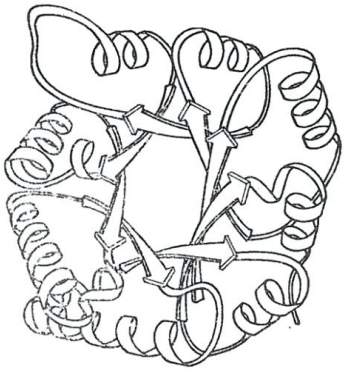


Рис. 94. Третичная структура глобулярного белка триозофосфатизомераза

Глобулярными являются очень многие белки – прежде всего ферменты, катализирующие разнообразные химические реакции в живой клетке, включая биосинтез новых белков и ДНК. Напомним, что катализатор – это вещество, которое ускоряет ход химической (или какой-нибудь другой) реакции, но само в результате реакции никаких изменений не претерпевает.

В сущности, катализатором является любая машина или станок. И надо сказать, что биологические катализаторы – ферменты больше похожи именно на искусственные машины, чем на обычные химические катализаторы (вроде, скажем, порошка металлической платины, ускоряющего, почти в 1000 раз, окисление двуокиси серы до трехокиси при промышленном производстве серной кислоты).

Два свойства «роднят» ферменты с машинами: *во-первых*, чрезвычайно сильное ускорение катализируемой реакции – с ферментом реакция идет, а без него практически вообще не идет – точно так же, как без винторезного станка не происходит самопроизвольного превращения стержня в винт, а *во-вторых*, чрезвычайная специфичность процесса катализа – с одним веществом фермент работает, а с другим, даже очень похожим, – нет. На станке одна и та же плашка правые винты режет, а левые – нет.

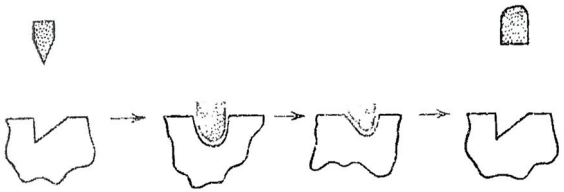


Рис. 95. Схема отдельных
стадий ферментативного катализа

Как же работают глобулы белков-ферментов этих молекулярных машин? Молекула-заготовка, подлежащая «обработке» (рис. 95), входит в особое углубление, или *карман* на поверхности глобулы и в глубине кармана нажимает на «кнопку» – *активный центр;* от этого электронные оболочки атомов активного центра приходят в быстрое движение, затем начинают двигаться (более медленно) другие части глобулы – они сжимают «заготовку», как клещи, или растягивают ее, поворачивают, ломают и т. д. – вплоть до превращения в «изделие».

Конечно, данное описание в известной степени приближенное, но надо сказать, что строгое объяснение механизма ферментативной активности не завершено даже в специальной науке о ферментах – энзимологии ((*греч. «энзим»* – закваска). Тем не менее, продолжая нашу мысль, делаем вывод: поскольку машина – это не просто груда как-нибудь набросанных деталей, то и в глобуле белка-фермента все звенья цепи должны быть на вполне определенных местах,

Наше заключение можно проверить на опыте: если оно верно, то все молекулы данного белка должны быть глобулами строго одинаковой формы и, следовательно, в достаточно концентрированной системе должны выстраиваться в правильную периодическую решетку (рис. 96) – белковый кристалл. Это можно наблюдать, если выделить белок из клеток и приготовить концентрированный раствор.

При соответствующих технических действиях в растворе появляются белковые кристаллы, достаточно совершенные, чтобы давать четкие дифракционные картины при облучении рентгеновскими лучами. Более того, по этим дифракционным картинам, т. е. методом рентгеноструктурного анализа, можно определять пространственные структуры глобул (именно так это делают на практике), и к настоящему времени количество «расшифрованных» третичных структур исчисляется уже сотнями.

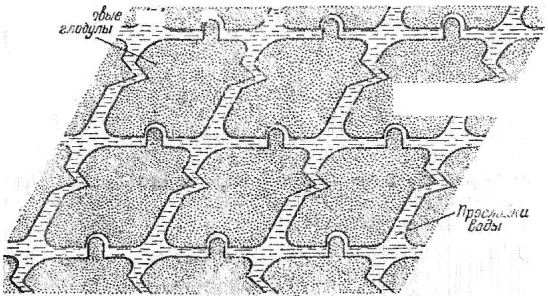


Рис. 96. Белковый кристалл

Какие же силы удерживают белок в глобулярном состоянии? Ведь глобула белка должна быть очень плотной – только в этом случае возможна фиксация звеньев цени во вполне определенных положениях. Оказывается, сжатие белковой макромолекулы до состояния плотной глобулы обусловлено в основном (уже обсуждавшимся) гидрофобным эффектом. Дело в том, что примерно половина из 20-ти аминокислотных остатков гидрофобны, и они располагаются внутри глобулы, а гидрофильные находятся на поверхности. Получается очень похоже на сферические мицеллы (рис. 84 *д*).

Причем, поскольку все «прошито» единой цепью, форма благодаря этому не шаровая, а гораздо более сложная.

Итак, третичная структура глобулярного белка – это вполне определенная пространственная конструкция. Похожая, но менее ясная ситуация с РНК. Третичные структуры ДНК изучены меньше, потому что макромолекулы ДНК очень длинные и формируют пространственные структуры не сами по себе, а в комплексе с белками (размеры которых по сравнению с ДНК очень малы).

Наряду с глобулярными, существуют фибриллярные белки, где молекулярные цепи (по нескольку штук) свиваются в «косички» – фибриллы (волокна); например, коллаген сухожилий. Структура и функционирование таких волокон представляют большой интерес.

Иногда, если слипаются несколько белковых глобул или если одна белковая цепь формирует несколько небольших глобул, говорят о *четвертичной структуре.* Разумеется, существует еще очень много иерархических уровней структуры: есть комплексы цепей (из них состоят органеллы), из органелл – клетки, из клеток – ткани и т. д. Чем здесь занимается биология и чем физика? Физик и химик изучают атомы, молекулы и т. д.; биолог, идя им навстречу, интересуется органами, тканями, клетками...

Пересекаются ли области интересов физика и биолога или только соприкасаются, а может, между этими областями – пропасть? Все основания претендовать на роль моста через эту пропасть имеют биополимеры с их тремя иерархическими уровнями структуры – *первичным, вторичным и третичным.* С одной стороны, биополимерная цепь – это просто молекула, и вопрос о ее свойствах можно поставить как чисто физический; с другой стороны, свойства биополимерной макромолекулы, если не обладают *биологической спецификой*, то, во всяком случае, тесно с нею связаны.

Действительно, в чем с точки зрения физика специфика (особенности) любого биологического объекта – от слона до микроба? Одна из главных особенностей – наличие «конструкции», приданной от рождения и сохраняемой до смерти.

Но такой особенностью (пусть в простейшей форме) обладает и цепь биополимера – при синтезе она получает первичную структуру и сохраняет ее до распада.

Академик И. М. Лифшиц, выдвинувший изложенные здесь соображения (1968 г.), назвал это свойство биополимеров *линейной памятью*. Молекулярная цепь «помнит» возникшую при синтезе линейную структуру.

Получается, что, анализируя физику систем (и проводя параллели с линейной памятью), можно надеяться вплотную подойти к величайшим тайнам биологии.

Мы уже подробно обсудили проблему исключенного объема, т. е. набухания клубка за счет отталкивания звеньев, имеющих собственный объем. Отмечено, что отталкивание доминирует во взаимодействии звеньев в случае так называемого хорошего растворителя. Качество растворителя может ухудшаться, например, при добавлении в раствор осадителя или изменении температуры.

Что же будет происходить с клубком при переходе через И-точку, когда в парном взаимодействии звеньев начинает превалировать притяжение, т. е. сталкивающиеся попарно звенья как бы на некоторое время слипаются?

Когда притяжение звеньев станет достаточно сильным, в макромолекуле должен произойти переход типа «газ – жидкость»: участки полимерной цени «сконденсируются сами на себя» (переход «клубок – глобула») и вместо весьма разреженного полимерного клубка возникнет плотная сконденсированная «капля» – полимерная глобула. На рис. 97 приведена типичная глобулярная конформация для цепи с сильно притягивающимися звеньями, полученная при моделировании макромолекулы посредством IT-технологий.

Чтобы вычислить на компьютере силы притяжения, можно, например, вначале определить притягивательную потенциальную энергию парного взаимодействия звеньев, а значит, и силы взаимодействия; затем проследить на экране дисплея движение полимерной цепи (в соответствии с законами Ньютона) под воздействием этих сил. Такое движение приводит цепочку к конформации (рис. 97).

Данная конформация весьма плотная, внутри глобулы нет обширных «пустот»; это своего рода «жидкость», и от обычной жидкости она в сущности отличается только тем, что ее «молекулы» (звенья) связаны в единую цепочку.

Интерес к полимерным глобулам и переходам «клубок – глобула» был 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 белков является, как правило, 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, на первый взгляд, разумно предположить, что при денатурации плотная глобулярная структура разрушается, и макромолекула переходит в клубковую конформацию.

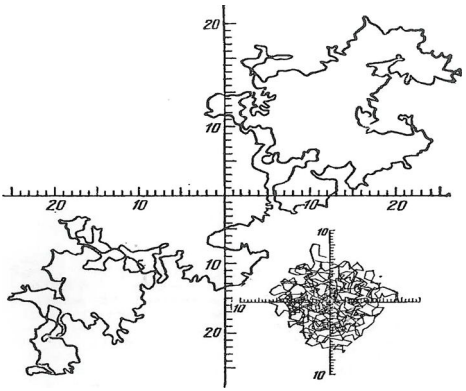


Рис. 97. Типичная конформация полимерной глобулы
(в правом нижнем углу) и клубка с исключенным объемом

Впоследствии выяснилось, однако, что нельзя провести однозначного соответствия между переходом «клубок –

глобула» и денатурацией белков. Вместе с тем оказалось, что сам по себе переход «клубок – глобула» весьма своеобразен и необычен, и это стимулировало 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 макроскопических полимерных сеток (*см. далее*), а значит, многие распространенные явления в физике 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. пионерской работы академика И. М. Лифшица.

Контрольные вопросы:

1. Почему нет газообразного и чисто кристаллического состояния полимеров?
2. Какие процессы происходят в некристаллизующихся полимерах при понижении температуры?
3. Четыре возможных состояния полимеров.
4. Анизотропия полимерных волокон.
5. Перечислите наиболее известные синтетические волокна.
6. С чем связано упрочнение волокна при увеличении степени его анизотропии (модуль Юнга)?

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 – полистиролсульфанат натрия;
ПЭК – полиэлектролитный комплекс.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967 – 230 с.

2. *Кочнев А. М., Заикин А. Е., Галибеев С. С., Архиреев В. П.* Физико-химия полимеров. – Казань: Фэн, 2003. – 512 с.

3. Физические методы исследования в химии. Учебник для хим. спец. вузов. – М.: Высш. шк. 1989. – 288 с.

4. *Асаубек М.* Полимер құрылымы/Оқу құралы/– Алматы: Ы. Алтынсарин атындағы Қазақтың білім академиясының Республикалық баспа кабинеті – 1999. – 80 б.

5. *Асаубеков М. А.* Структура полимеров. Учебное пособие – Алматы: КазНТУ, 1999. – 80 с.

6. *Асаубеков М. А.* Практикум по структуре полимеров. Учебное пособие – Алматы: КазНТУ, 1997. – 80 с.

7. *Асаубеков М. А.* Методы и средства научных исследований. – Алматы: КазНТУ, 2013. – 176 с.

8. *Асаубеков М. Ә.* Биотехнология негіздері: Оқу құрылы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2003. – 73 б.

9. *Асаубеков М. А., Елигбаева Г. Ж.* Основы биотехнологии: Учебное пособие. – Алматы: КазНТУ, 2004. – 57 с.

10. *Романенко В. Н., Орлов А. Г., Никитина Г. В.* Для начинающего исследователя-химика. – Л.: Химия, 1979. – 280 с.

11. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. – М.: Химия, 1979 – 300 с.

12. Основы физики и химии полимеров /Под ред. В. Н. Кулезнева. – М.: Химия, 1977 – 300 с.

13. *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978 – 250 с.

14. *Нильсон Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978 – 300 с.

15. *Шайхутдинов Е. М., Асаубеков М. А.* Практикум по структуре и свойствам полимеров. Методические указания. Алматы: КазПТИ, 1993. – 54 с.

16. *Сергеев А. Г.* Метрология. – М.: Логос.– 408 с.

17. Большая советская энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. 1969–1978.

18. *Семчиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения: Учебник. – М.: Академия, 2008. – 368 с.

19. *Климова Е. Д., Азарова И. Н.* Материаловедение: Учебник. – М.: МПИК, 2006. − 304 с.

20. *Шахкельдян Б. Н., Загаринская Л. А.* Полиграфические материалы: Учебник. – М.: Книга, 1988. – 328 с.

21. *Абрамов В. О.* Исследование о новых разработках материалов для полиграфии//Полиграфия. – 1998. № 6. – С. 76–79.

22. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справ. пособие/ под ред. М. М. Гольдберга. – М.: Химия, 1978. – 512 с.

23. *Наумов В. А.* Начала полиграфического материаловедения: Учеб. пособие. – М.: МГУП, 2002. – 122 с.

24. Справочник технолога-полиграфиста. Ч. 5. Печатные краски/Под ред. Н. И. Орла. – М.: Книга, 1988. – 221 с.

25. *Дринберг А. Я.* Технология пленкообразующих веществ. Натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски. – Л.: ГХИ, 1984. – 651 с.

26. *Чибисов А. К.* Фотохимия копировальных слоев: Учеб. пособие. – М.: МПИ, 1984.− 115 с.

27. *Зимин А. Д.* Адгезия жидкостей и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 145 с.

28. *Вдовин В., Сулакова Л., Маркова Е.* Оценка качества копировального процесса//Полиграфия. – 1998. № 5. − С. 36-39.

29. *Наумов В. А.* Введение в кинетику фотоинициируемой радикальной полимеризации УФ-лаков и красок: Монография. – М.: МГУП, 2004. – 158 с.

30. *Ерғожин Е. Е., Құрманәлиев М. Қ.* Жоғары молекулалы қосылыстар. Оқулық. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.

31. *Бартенев Г. М., Френкель С. Я.* Физика полимеров. Л.: Химия. 1990. – 432 с.

32. *Андрианова Г. Л.* Физико-химия полиолефинов. Л.: Химия, 1974. – 234 с.

33. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества. Л.: Издательство АН СССР, 1952. – 432 с.

34. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Курс физики полимеров. /Под ред. проф. С. Я. Френкель. Л.: Химия, 1976. – 288 с.

35. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. – 424 с.

36. *Turnbu ll. D., Cohen M.J.* //Teory nucleation of crystalls /Chem.Phys., 1959. V. 31. P. 1164–1169.

37. *Бартенев Г. М.* Структура и механические свойства неорганических стекол. М: Стройиздат, 1966. – 216 с.

38. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.

39. *Перепечко И.И.* Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.

40. *Привалко В.П.* // Молекулярное строение и свойства полимеров. М.: Химия, 1986. – 427с.

41. *Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.* Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. – 288 с.

42. *Аскадский А. А., Матвеев Ю. И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. – 248 с.

43. *Догадкин Б. А.* Химия эластомеров. М.: Химия, 1972. – 392 с.

44. *Нильсон Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Пер. с англ. М.: Химия, 1978. – 312 с.

45. *Ван Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. М.: Химия, 1976. – 416 с.

46. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976. – 627 с.

47. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. – 240 с.

48. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. – 438 с.

49. *Mandelkern L., Doremlds R. H., Roberts B. W. Turnbull D.* Grouth and Perfection of Crystals. N.Y., 1958. – 297 p.

50. *Папков С. П. Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. – 200 с.

51. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. А. Я. Малкина и С. П. Папкова. М.: Химия, 1977. – 230 с.

52. *Н. Кобаяси*. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 200 с.

53. *У. Хартманн*. Очарование нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 150 с.

54. *Э. Г. Раков*. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. – 127 с.

55. *Г. Б. Сергеев*. Нанохимия. М.: КДУ, 2007. – 340 с.

56. *Р. А. Андриевский и др.* Наноструктурированные материалы. М.: ACADEMA, 2002. – 357 с.

57. *И. П. Суздалев*. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Изд-во Комкнига, 2002.– 243 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	3
	Глава 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	6
1.1.	Основные понятия и определения.....	6
1.2.	Классификация высокомолекулярных соединений.....	10
1.3.	Молекулярная масса полимеров.....	21
1.4.	Конформации макромолекул.....	23
1.5.	Надмолекулярная структура полимеров.....	25
1.5.1.	Ламеллярные монокристаллы.....	28
1.5.2.	Фибриллярные монокристаллы.....	29
1.5.3.	Поликристаллические образования. Сферолиты.....	30
	Глава 2. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.....	32
2.1.	Кристаллизация полимеров	34
2.1.1.	Основные кинетические закономерности кристаллизации.....	35
2.1.2.	Зародышеобразование	37
2.1.3.	Рост кристаллов	39
2.2.	Стеклообразное и вязкотекучее состояние полимеров	40
2.3.	Основные понятия реологии	41
2.4.	Деформационно-прочностные свойства полимеров	43
	Глава 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ.....	50
3.1.	Термодинамические критерии растворимости полимеров.....	52
3.2.	Студни и гели полимеров	55
3.3.	Жидкокристаллическое состояние полимеров.....	59
3.4.	Методы определения молекулярной массы полимеров	62
3.4.1.	Осмометрия	63
3.4.2.	Светорассеяние	65

3.4.3.	Вискозиметрия	68
	Глава 4. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ	73
4.1.	Очистка веществ	73
4.2.	Основные экспериментальные методы исследования строения молекул	74
4.2.1.	Хроматография	74
4.2.2.	Электрофорез	75
4.2.3.	Рефрактометрия	75
4.2.4.	Калориметрия ….....	76
4.2.5.	Рентгенография и электронография	79
4.2.6.	Полярография и анодная вольтамперометрия	81
4.3	Спектральные методы исследования	84
4.3.1.	Электронные спектры поглощения и люминесценция	85
4.3.2.	Инфракрасные спектры поглощения	87
4.3.4.	Электронный парамагнитный резонанс.....	88
4.3.3.	Спектры комбинационного рассеяния.....	88
	Глава 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ОСНОВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПОЛИГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	94
5.1.	Молекулярные и надмолекулярные структуры полимеров и биополимеров.....	94
5.2.	Конформационные переходы «клубок – глобула» и «спиральный клубок».....	102
5.3.	Надмолекулярная структура аморфных полимеров.....	106
5.4.	Надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров.....	113
5.5.	Структурообразование в конденсированных системах.....	130
5.6.	Влияние структуры макромолекул на их комплексообразовательные способности с низко- и высокомолекулярными соединениями	139
5.7.	Влияние структуры полимеров на их	

связующую способность с красителем и поверхностно активными веществами 142
5.8. Исследования наноструктуры полимеров методами ядерного магнитного резонанса..... 145
5.8.1. Ядерно-магнитный резонанс ^{1}H высокого разрешения..... 149
5.8.2. Микро- и наноструктура полимеров..... 150
5.8.3. Избирательная сольватация полимеров..... 151
5.8.4. Исследование конформации синтетических полимеров 152
5.8.5. Исследование комплексообразования полимеров методами ядерного магнитного резонанса 156
5.8.6. Изучение систем полимер – растворитель 157
5.8.7. Исследование стереокомплекса ПММА в растворе 160
5.8.8. Протонная магнитная релаксация в растворах полимеров 164
5.9. Методы дифракции электронномагнитного излучения. Электронная микроскопия. Растровый электронный микроскоп 169
5.9.1. Теория дифракции 169
5.9.2. Принципы работы электронного микроскопа. Электронография 169
5.9.3 Микро- и нанофотографии образцов 170
5.9.4. Электроннограммы (микродифракции) микрокристаллов 170
5.9.5. Муаровые эффекты..... 171
5.9.6. Растровая электронная микроскопия..... 172
5.9.7. Микроскопический метод исследования полимеров, металлов и сплавов, применяемых в качестве вспомогательных полиграфических материалов..... 172

	Глава 6. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	178
6.1.	Особенности деформации полимеров	183
6.2.	Механизм разрушения полимеров	185
6.3.	Машины для физико-механических испытаний полимерных полиграфических материалов	187
6.4.	Термомеханические свойства полимеров	196
	Глава 7. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИГРАФИИ	203
	Глава 8. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ДОПЕЧАТНЫХ ПРОЦЕССАХ	210
8.1.	Общие сведения о светочувствительных копировальных слоях	210
8.2.	Полимерные материалы, применяемые для изготовления печатных форм	214
	Глава 9. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПЕЧАТНЫХ ПРОЦЕССАХ	226
9.1.	Связующие для печатных красок	226
9.2.	Способы закрепления связующих	228
9.3.	Полимерные материалы для красочных валиков	269
	Глава 10. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОТДЕЛОЧНЫХ И БРОШЮРОВОЧНО-ПЕРЕПЛЕТНЫХ ПРОЦЕССОВ	275
10.1.	Волокнистые материалы	275
10.2.	Лаки и пленки для отделки оттисков	277
10.3.	Полимеры как клеящие вещества	281
10.4.	Водные клеевые растворы	291
10.5.	Термоклеи (термопластические клеевые вещества)	294
10.6.	Клеи в виде растворов полимеров в органических растворителях	296
10.7.	Термореактивные клеи	296

Глава 11. НАНОСТРУКТУРА, НАНО-ТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИГРАФИИ 298
11.1. Основные понятия и терминология 298
11.2. Краткая история развития нанотехнологий 305
11.3. Особенности объектов наномира 313
11.4. Примеры различных видов наночастиц и наноструктур 316
11.5. Методы получения наночастиц и наноматериалов на их основе 317
11.6. Практическое применение наноматериалов и нанотехнологий 319
Глава 12. ПОЛИМЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА 326
12.1. Наноструктуры биополимеров..... 344
Принятые сокращения 368
Библиографический список..... 369

Учебное издание

Макарим Абдыкадырович Асаубеков

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛИГРАФИИ

Учебник

Начальник РО	*З. А. Губайдуллина*
Редактор	*С. Е. Синицына*
Компьютерная верстка	*С. Е. Орысбекова*

Подписано в печать 15.09.2016
Тираж 300 экз. Формат 60 х 90 х 1/16. Бумага типогр. № 1.
Уч.-изд.л. 21.8. Усл. 23.5 п.л. Заказ № 757

Издание Казахского национального иследовательского
технического университета имениК.И.Сатпаева
Информационно-издательский центр КазНИТУ
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-228-994-7

