

А.А. Тагер

Физико-химия полимеров

Издание второе

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А.А. Тагер**
Физико-химия полимеров: Издание второе / А.А. Тагер – М.: Книга по Требованию, 2023. – 546 с.

ISBN 978-5-458-28195-9

ISBN 978-5-458-28195-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Релаксационные процессы	166
Релаксационный характер высокоэластичности	Эквивалентность
времени и температуры	168
Принцип температурно временной суперпозиции. Метод приведения Ферри	173
Полаучест полимерных материалов	176
Связь высокоэластической деформации со строением полимеров	178
Практическое значение релаксационных процессов	179
Литература	181

Глава VIII

Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние	182
Методы определения температуры стеклования полимеров	182
Измерение удельного объема (дилатометрический метод)	182
Измерение теплоемкости	185
Измерение модуля упругости	187
Измерение величины деформации	187
Структурное и механическое стеклование	189
Релаксационный характер процесса стеклования	189
Механизм процесса стеклования	191
Химическое строение полимеров и температура стеклования	193
Влияние молекулярного веса полимера на температуру стеклования	196
Термомеханический метод исследования полимеров	197
Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров	197
Влияние молекулярного веса полимера на температуру текучести	198
Влияние полимолекулярности и полярности полимеров на температуру текучести	200
Термомеханическая кривая кристаллических полимеров	200
Термомеханическая кривая сетчатых полимеров	202
Оценка кинетической глубины цели по термомеханическим кривым	203
Практическое значение термомеханического метода	204
Литература	206

Глава IX

Деформационные свойства и механическая прочность полимеров	208
Деформационные свойства полимеров	209
Деформационные свойства стеклообразных полимеров	209
Кристаллические полимеры	217
Механическая прочность и долговечность полимеров	221
Механизм разрушения полимеров Флуктуационная теория прочности	227
Механическая прочность и структура полимеров	230
Влияние ориентации на механические свойства полимеров	230
Влияние размеров и формы надмолекулярных структур на прочность полимеров	234
Влияние наполнителей на механические свойства полимеров	235
Влияние частоты сетки на прочность полимеров	237
Литература	239

Глава X

Механические (реологические) свойства полимеров в вязкотекучем состоянии	241
Параметры, характеризующие режимы течения полимеров	241
Простейшие случаи деформирования полимеров Развитие установившегося течения	243

Вязкость	247
Зависимость вязкости от скоростей и напряжений сдвига	248
Наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем	251
Эффективная вязкость	256
Температурно-инвариантная характеристика вязкости	259
Нормальные напряжения и высокоэластичность полимерных систем	260
Динамические свойства и релаксационный спектр	262
Растяжение	265
Всестороннее сжатие	267
Литература	269

Глава XI.

Электрические свойства полимеров	270
Электрические свойства диэлектриков	270
Электрические свойства полимеров	275
Время релаксации и его температурная зависимость	278
Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери	279
Диэлектрические потери сополимеров	283
Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери	284
Влияние кристаллизации на диэлектрические потери полимеров	286
Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери полимеров	286
Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров	287
Литература	294

Глава XII.

Электрические и магнитные свойства органических полупроводников — полимеров с системой сопряженных связей	296
Электрические свойства твердых тел	296
Магнитные свойства твердых тел	300
Метод электронного парамагнитного резонанса	301
Органические полупроводники	303
Особенности поведения органических полупроводников	303
Полимеры с системой сопряженных связей	306
Механизм электропроводности	310
Природа сигнала ЭПР	311
Литература	313

Глава XIII.

Истинные растворы полимеров	314
Признаки истинного раствора	314
Растворение и набухание полимеров	316
Степень набухания и кинетика набухания	319
Растворы полимерных электролитов	320
Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров	321
Применение правила фаз к растворам полимеров	325
Трехкомпонентные системы	329
Кинетические свойства растворов полимеров	331
Фракционирование полимеров	333
Взаимодействия в растворах полимеров	336
Сольватация в растворах полимеров	338

Ассоциация и процессы структурообразования в растворах полимеров	338
Устойчивость полимерных материалов к растворителям	342
Литература	343

Глава XIV.

Термодинамика растворов полимеров	345
Парциальные молярные (удельные) величины. Методы определения парциальных величин	345
Идеальные и неидеальные растворы	350
Давление пара над растворами полимеров	352
Осмотическое давление растворов полимеров	354
Давление набухания	357
Термодинамический критерий растворимости полимеров. «Качество» растворителя	358
Интегральные теплоты растворения и разбавления полимеров	359
Дифференциальные теплоты растворения и разбавления полимеров	363
Энтропия смешения	365
Термодинамика растворения и строение полимеров	366
Термодинамика растворения высокоэластических полимеров	366
Термодинамика растворения стеклообразных полимеров	368
Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения	369
Термодинамика растворения сополимеров	370
Термодинамика растворения кристаллических и высокоориентированных аморфных полимеров	371
Изменение объема при растворении полимеров	372
Оценка гибкости цепи и плотности упаковки полимеров	374
Влияние температуры на растворимость полимеров	375
Литература	377

Глава XV.

Теория растворов полимеров	379
Основные положения теории раствора	379
Растворы полимеров. Теория Флори — Хаггинса	382
Энтропия смешения при получении атермического раствора	382
Изменение изобарно-изотермического потенциала при растворении полимеров	386
Фазовое равновесие в растворах полимеров	389
Теория разбавленных растворов полимеров	391
Статистическая теория набухания сетчатых полимеров	395
Достоинства и недостатки современной теории раствора полимеров	397
Теория Пригожина	399
Чистые жидкости с цепными молекулами	400
Принцип, или закон, соответствующих состояний	402
Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами	404
Литература	406

Глава XVI.

Механические свойства растворов и студней полимеров	407
Разбавленные растворы полимеров	408
Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость	408

Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров	411
Механизм течения разбавленных растворов полимеров	412
Влияние молекулярного веса полимера и формы молекул на вязкость разбавленных растворов	414
Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных растворов	416
Концентрированные растворы полимеров	416
Наибольшая ньютоновская вязкость	417
Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров	423
Студни полимеров	426
Исследование механических свойств студней	428
Влияние электролитов на механические свойства студней	431
Литература	433

Глава XVII.

Пластификация	435
Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров	435
Влияние пластификаторов на механические свойства полимеров	439
Влияние пластификаторов на диэлектрические свойства полимеров	441
Совместимость пластификаторов с полимерами	443
Механизм пластификации	445
Теории пластификации	447
Влияние химического строения молекул пластификатора, их размера и формы на пластифицирующее действие	451
Пластификация полимеров	455
Физико-механические свойства смесей, приготовленных на основе разных полимеров	455
Определение совместимости полимеров в растворах	458
Факторы, определяющие совместимость полимеров	459
Литература	461

Глава XVIII.

Методы определения размеров и формы молекул в растворах	462
Методы определения молекулярных весов	462
Осмометрический метод	462
Метод вискозиметрии	465
Метод диффузии	467
Метод ультрацентрифугирования	470
Метод светорассеяния	473
Определение молекулярно-весового распределения полимеров	478
Кривые распределения	478
Определение формы молекул полимеров в разбавленных растворах методом двойного лучепреломления	481
Двойное лучепреломление в потоке	481
Двойное лучепреломление в растворах полимеров	484
Литература	486

Глава XIX.

Проницаемость полимеров	487
Газопроницаемость полимеров	487
Методы определения проницаемости	489

Проницаемость и природа полимера	490
Влияние природы газа на проницаемость полимеров	492
Влияние различных факторов на газопроницаемость полимеров	493
Сорбция паров полимерами	494
Сорбция полимерами инертных паров	494
Сорбция полимерами инертных паров	498
Расчет удельной поверхности сорбента	501
Расчет суммарного объема пор сорбента	502
Литература	504
Глава XX.	
Ионообменные высокомолекулярные соединения	506
Минеральные сорбенты	506
Сорбенты органического происхождения. Ионообменные смолы	507
Пористость стандартных ионообменных смол	510
Макропористые ионообменные смолы	513
Термодинамика полного обмена	518
Применение ионообменных смол	520
Литература	520
Предметный указатель	522

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором на протяжении ряда лет на химическом факультете Уральского государственного университета им. А. М. Горького.

Автор старался изложить в своей книге основы физико-химии полимеров так, чтобы после их усвоения читатель мог самостоятельно работать с оригинальной периодической литературой, посвященной этой области науки о полимерах. Наибольшее внимание в книге уделено тем разделам физико-химии полимеров, которые особенно важны для создания научных основ переработки полимерных материалов.

Технологию полимерных материалов можно условно разделить на три этапа. Первый этап — синтез самих полимерных веществ. Второй этап — получение полимерного материала, так как полимеры в чистом виде почти не применяются, и при изготовлении материалов на их основе необходимо добавлять различные вспомогательные вещества (стабилизаторы, пластификаторы и т. д.). Третий этап — придание полимерному материалу определенной формы — превращение его в пленки, волокна, изделия.

Формование изделий, т. е. переработка полимеров, до настоящего времени проводилось довольно примитивно. В действительности же технология переработки полимеров — это сложная область, требующая знания физико-химических основ процесса, понимания характера взаимодействия полимеров с вспомогательными веществами, умения придать этому полимерному материалу определенную структуру.

Получение полимеров определенной структуры является одной из главных задач современной химии и физики полимеров. Структурой полимера определяются наиболее выгодные эксплуатационные свойства изделий. Поэтому в процессах формования (каландрование, экструзия, прессование, литье и др.) помимо формы материалу должна придаваться и определенная структура.

Первые три главы книги являются вводными; они содержат основные понятия химии полимеров.

В главах IV, V и VI рассмотрены вопросы, связанные с гибкостью полимерных цепей, фазовыми состояниями полимеров, особенностями упорядоченности макромолекул, а также изложены методы исследования структуры полимеров. В главах VII, VIII, IX, X освещены механические и реологические свойства полимеров,

находящихся в эластическом твердом и вязко-текучем состояниях. В главах XI и XII изложены современные представления об электрических и магнитных свойствах полимеров.

Большое место в книге занимает рассмотрение теории растворов полимеров. Это вызвано, во-первых, тем, что волокна и пленки часто формируются из концентрированных растворов, в которых возникают структуры, определяющие свойства изделия. Во-вторых, процессы растворения и набухания лежат в основе взаимодействия полимеров с различными веществами (жидкостями и парами). Знание теории разбавленных растворов очень важно для понимания методов определения молекулярного веса и формы молекул полимера. Значительное внимание, уделенное растворам полимеров, объясняется также и тем, что автор книги сам работает в этой области.

Автор стремился показать в книге специфику высокомолекулярных веществ, обусловленную большим размером молекул, а также подчеркнуть связь между полимерами и низкомолекулярными веществами, т. е. место полимеров среди всех остальных материалов. Поэтому все главы начинаются с краткого изложения общих закономерностей того или иного явления, а затем рассматривается специфика полимеров.

Рентгенографические методы исследования (глава V) написаны Д. Я. Цванкиным; глава XI написана Т. И. Борисовой и Л. Л. Бурштейн и отредактирована Г. П. Михайловым; глава XII написана А. А. Слинкиным и А. А. Дуловым.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность акад. В. А. Каргину, профессорам А. А. Берлину, Г. В. Виноградову, А. И. Китайгородскому, Ю. С. Лазуриному, Г. П. Михайлову, А. Г. Пасынскому, И. Л. Поддубному, С. А. Рейтлингеру и М. И. Темкину, принявшим участие в обсуждении ряда глав рукописи. Автор выражает также благодарность своим товарищам по работе М. В. Цилипоткиной, В. Е. Древалю и А. И. Суворовой за помощь, оказанную при оформлении рукописи.

Автор отдает себе отчет в том, что книга не лишена недостатков, обусловленных разнородностью содержащегося в ней материала, и заранее признателен за критические замечания.

А. А. Тагер

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

С момента выхода первого издания прошло 5 лет. За это время в науке о полимерах были достигнуты значительные успехи. Это касается прежде всего развития структурной механики и реологии полимеров, теории растворов, методов электронно-микроскопического исследования растворов высокомолекулярных веществ и т. д.

Поэтому возникла необходимость в переработке и дополнении предыдущего издания книги. Задача эта облегчалась тем, что за истекший период было опубликовано много работ, посвященных вопросам прочности полимеров, их упруго-вязким свойствам, структуре макромолекул в растворах и т. д., что позволило в некоторых разделах не излагать полностью материал, а сослаться на соответствующие руководства. Поэтому разные разделы книги переработаны в различной степени.

При подготовке второго издания автор учел замечания, сделанные при обсуждении книги, которое было организовано по инициативе секции физико-химии полимеров ВХО им. Д. И. Менделеева. В результате были сокращены главы, касающиеся растворов. За счет этого расширены главы, посвященные рассмотрению механических и реологических свойств полимерных материалов. Глава «Механические (реологические) свойства полимеров в вязко-текучем состоянии» заново написана проф. Г. В. Виноградовым.

При изложении материала автор старался, с одной стороны, дать ряд общих представлений, таких, как представления о свободном объеме, принципе соответственных состояний, методов приведения, термодинамическом подходе к явлениям и др. и, с другой стороны, показать специфические особенности полимеров, зависимость их свойств от гибкости цепи, плотности упаковки, физического и фазового состояния, формы и размера надмолекулярных структур.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Е. А. Кабанову, А. Я. Малкину, В. М. Андреевой и М. В. Цилипоткиной за помощь, оказанную при подготовке второго издания.

Все критические замечания по содержанию нового издания книги будут внимательно рассмотрены.

А. А. Тагер

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ПОЛИМЕРОВ

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи. В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические соединения этого класса и поэтому именно на их примере целесообразно рассмотреть основные закономерности строения полимеров.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Этилен — ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество — этилен — называется *мономером*, образующийся *бутилен* — *димером*. При соединении трех молекул этилена образуется *тример*, четырех — *тетрамер* и т. д. Если соединяются n молекул мономера, образуется *полимер* (от слова «поли» — много):



Многokrаtно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*; большая молекула, составленная из звеньев, называется *макромолекулой* или *полимерной цепью*.

Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* и обозначается буквами n или P . Произведение степени полимеризации n на молекулярный вес звена $M_{\text{зв}}$ равно молекулярному весу полимера:

$$M_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}} \quad (1)$$

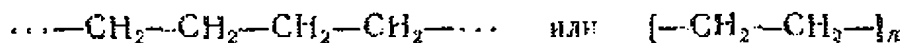
Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до n , равного 5000—10 000 и даже больше. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются *высокополимерами*, полимеры с низкой степенью полимеризации — *олигомерами*. Высокополимеры имеют очень большие значения молекулярных весов, порядка 10^4 — 10^6 .

Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Однако не каждое высокомолекулярное вещество имеет полимерное строение. Принципиально возможно существование веществ с очень большим молекулярным весом, в молекулах которых не наблюдается чередования одинаковых группировок атомов. Эти высокомолекулярные вещества, строго говоря, нельзя называть полимерами. Примером таких веществ являются некоторые белки.

Наибольшее значение имеют полимерные соединения с высокой степенью полимеризации — *высокополимеры*. Эти соединения обладают специфическими свойствами, рассмотрению которых посвящена настоящая книга.

При большом молекулярном весе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них, ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом:

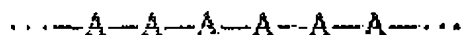


Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом*, стирола — полистиролом, метилметакрилата — полиметилметакрилатом и т. д.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются *гомополимерами*. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами* или *смешанными* полимерами.

Остатки мономеров могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного или сетчатого (пространственного) строения.

Линейными полимерами называются полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если в общем виде остаток мономера обозначить буквой А, то формулу линейного полимера можно схематически записать следующим образом:



Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно *главной*, или *основой*) с боковыми ответвле-

* Полиэтилен иногда называют полиметилеином, так как повторяющимся звеном является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$.