

О СПЕЦИФИКЕ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ В ПОЛИМЕРАХ

Берштейн В. А., Егорова Л. М., Егоров В. М., Синани А. Б.

Переход жидкость 1 – жидкость 2, или T_u -переход, по Бойеру, определяет физическую границу между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями гибкоцепных полимеров [1–4]. Методами ИК-спектроскопии, ЭПР, ЯМР, рентгеноструктурного анализа показано, что в области перехода имеет место рост межцепных расстояний [5], снижение межмолекулярных взаимодействий [6], локальной вязкости и энергии активации молекулярного движения [1]. В литературе предполагалось релаксационная природа [1] и релаксационно-термодинамический характер T_u -перехода [3, 4], отмечалось его некоторое сходство с фазовыми переходами второго [3] или третьего рода [1, 4].

Дополнительную информацию о T_u -переходе дают данные, полученные нами с помощью ДСК на ПВА, ПАН и ПС при вариации скоростей v нагревания и охлаждения, в том числе после их физического старения в диапазоне температур $T_c - T_u$.

Проявление перехода на кривых ДСК может определяться побочными факторами – дисперсностью образца, летучими примесями и др. (т. е. псевдоэнタルпийными эффектами) [7, 8]. «Чистый» случай проявления обсуждаемого перехода – это эндотермическое изменение наклона кривой ДСК монолитного образца при T_u , в том числе наблюдаемое при повторных сканированиях [8]. В настоящей работе калориметрические измерения выполняли именно таким образом ($v=2,5-40$ К/мин, калориметр DSC-2 («Perkin – Elmer»)).

Как видно из рис. 1, температура стеклования T_c , измеренная на полувысоте скачка теплоемкости, зависит от v , а при $v \rightarrow 0$ ее значения, полученные в режимах нагревания и охлаждения, стремятся примерно к одной и той же величине. В то же время для ПВА и ПАН наблюдали независимость T_u от скорости v (квазитермодинамичность перехода) и большое расхождение между значениями T_u , получаемыми в условиях нагревания и охлаждения (прерывистые вертикали). Последний эффект подобен эффекту переохлаждения в процессах плавления – кристаллизации полимеров. Эти две особенности типичны для фазового перехода первого рода, хотя присущий ему скачок энталпии при T_u отсутствовал.

У ПС величина T_u несколько смещается при изменении v , но меньше чем в α -переходе (т. е. при T_c): формальные оценки энергий активации по методике работ [9, 10] дали значения $Q_a \approx 360$ кДж/моль и $Q_u \approx 900$ кДж/моль. Приводившиеся ранее в литературе значения $Q_u \approx Q_a/2$ были получены по методикам (ДСК порошков и внутреннее трение композитных образцов [1, 11]), в которых контролирующую роль играли сопровождающие явление процессы вязкого течения, и поэтому являются в определенном смысле фиктивными. При $T \leq T_u$ энергия активации вязкого течения $Q_u \approx Q_a/2$ [1].

Обнаружено, что величина T_u не есть константа полимера, а зависит от истории образца. Физическое старение при $T < T_c$ не влияло на T_u , а в диапазоне ($T_c - T_u$) – смешало эту температуру. Так, например, в случае ПВА по мере приближения температуры старения к T_u температура перехода (сканирование при нагревании) повышалась от 419 до 450 К, заметно возрастал также угол θ изменения наклона кривой ДСК, и появлялась размытая эндотерма в интервале $T_c - T_u$, указывающая на понижение энталпии (рис. 1). Следовательно, T_u отвечает верхней границе существования неравновесного состояния полимера.

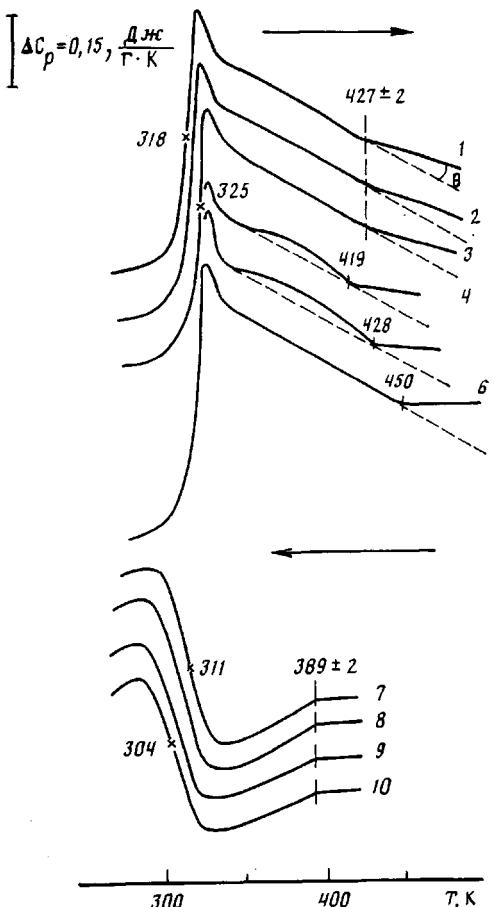


Рис. 1

Для понимания T_u -перехода важны закономерные для гибкоцепных полимеров соотношения: $T_u \approx (1,2 \pm 0,05) T_c$ [1–3] и $T_{kp} \approx (0,8–0,85) T_{pl}^0$ [12, 13], где T_c измерена при частоте $\nu \approx 10^{-2}–10^3$ Гц; T_{pl}^0 – равновесная температура плавления; T_{kp} – температура максимальной скорости кристаллизации полимеров. Поскольку для большинства полимеров $T_c/T_{pl}^0 \approx 2/3$, $T_{kp} \approx (1,2–1,3) T_c \approx T_u$.

Принципиальным представляется также то, что известное слияние частотных зависимостей температур α - и β -переходов при $\nu \approx 10^6–10^9$ Гц происходит при $\sim T_u$ (рис. 2). Эти переходы отвечают соответственно межмолекулярно-кооперированному и кинетически независимому поворотному движению участков цепей, близких по величине к куновскому сегменту [9, 10]. Поскольку при таком слиянии α -процессы вырождаются, T_u является по существу верхним пределом проявления кооперативного движения сегментов.

По нашему мнению, T_u -переход следует рассматривать на основе представления об ассоциатах в жидкой фазе [14]. Согласно ему, ассоциат объединяет до 3–5 небольших молекул (или, в случае полимеров, примерно односторонних соседних сегментов макромолекул) и может иметь разное время жизни, зависящее от качества их упаковки. В случае сильных диполь–дипольных взаимодействий (характерных для ПВА и ПАН) стабильность ассоциатов выше. Наиболее стабильные ассоциаты подобны дефектным зародышевым кристаллам; те и другие, а также области ближнего порядка в застеклованных гибкоцепных полимерах имеют объем $\sim 10^4 \text{ \AA}^3$.

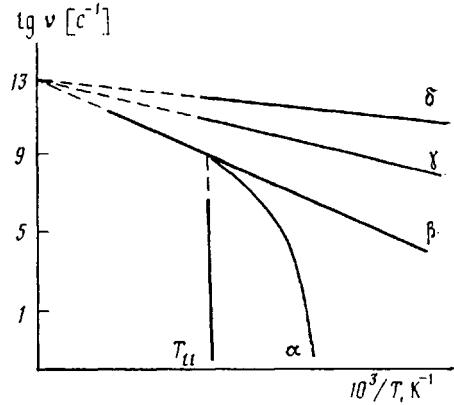


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДСК для ПВА, полученные при нагревании твердого полимера (1–6) или охлаждении расплава (7–10) со скоростями $\nu = 2,5$ (7), 10 (1, 8), 20 (2, 9) и 40 К/мин (3–6, 10). Образцы закалены охлаждением расплава при $\nu = 320$ К/мин (1–3), а закаленные образцы отожжены в течение 1 ч при 390 (4), 400 (5) или 415 К (6)

Рис. 2. Частотные зависимости температур релаксационных переходов и T_u -перехода в гибкоцепных линейных полимерах

Из соотвествия $T_u \approx T_{cp}$ следует, что существует некоторая аналогия в поведении расплавов кристаллизующихся и некристаллизующихся (в условиях опытов) полимеров при их охлаждении. У первых процесс упорядочения структуры проходит в этих условиях все стадии — накопления конформационно-регулярных последовательностей звеньев (внутримолекулярное упорядочение), объединения их в блоки и возникновения дальнего порядка. У некристаллизующихся полимеров этот процесс приостанавливается при T_u на стадии локального образования блоков сегментов.

При $T > T_u$ ввиду высокой концентрации дырок конформационную подвижность молекул определяют аррениусовские β -процессы [9]. При достижении T_u в ходе конкурирующих процессов образования и распада блоков сегментов в отсутствие кристаллизации возникает некоторое количество относительно стабильных, долгоживущих ассоциатов (локальные переходы беспорядок — порядок). С охлаждением от T_u до T_c и уменьшением свободного объема возрастает концентрация ассоциатов, а также степень их дефектности: изначально возникшие ассоциаты («сетка физических узлов») затрудняют качественную упаковку сегментов. В итоге при T_c образуется диссилативная неупорядоченная структура — совокупность областей ближнего (но разного) порядка, задающих кооперативный характер сегментального движения, и неплотно упакованных участков; последние определяют проявление «жидкоподобных» β -процессов в твердой фазе при $T_b < T_c$ [9].

В свою очередь при нагревании полимера от T_c до T_u уменьшение кооперативного характера сегментального движения связано с постепенным распадом все более устойчивых ассоциатов. T_u -переход, при котором распадаются наиболее долгоживущие ассоциаты, можно условно рассматривать как отвечающий локальному плавлению блоков сегментов, и поэтому он проявляет квазтермодинамический характер. Отжиг в области $T_c < T < T_u$, очевидно, улучшает упаковку стабильных ассоциатов и поэтому повышает T_u .

Однаковый ход зависимостей T_b , T_c и T_u от длины цепи, по данным ДСК [4, 10], близость энергий активации β -перехода и вязкого течения при $T > T_u$ [9], а также прямые оценки размеров движущихся сегментов [15, 16] подтверждают идею о том, что масштаб последних во всем диапазоне сегментального движения (от T_b до расплава, включая и T_u -переход) остается близким к куновскому сегменту [9, 10]. Следовательно, не подтверждаются предположения работ [1, 3] об аномально большом размере движущегося сегмента в T_u -переходе или о «плавлении» сегмента при T_u с переходом к кинетическим единицам — мономерным звеньям. Изложенное показывает, что подобно T_b и T_c [9, 10] температура T_u контролируется в основном величиной межмолекулярных взаимодействий и термодинамической жесткостью цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boyer R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 3. P. 461.
2. Gillham J., Boyer R. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1977. V. 13. № 3. P. 497.
3. Лобанов А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
4. Boyer R. // Order in the Amorphous State of Polymers. N. Y., 1987. Р. 135.
5. Hatakeyama T. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1982. V. 12. № 2. P. 299.
6. Берштейн В. А., Петкевич М. З., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2681.
7. Denny L., Panchella K., Boyer R. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1984. № 71. P. 39.
8. Enns J., Boyer R. // Order in the Amorphous State of Polymers. N. Y., 1987. Р. 221.
9. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
10. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
11. Cowie J., McEwen J. // Polymer. 1979. V. 20. № 6. P. 719.
12. Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2129.

13. Привалко В. П. // Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 238 с.
 14. Шахаронов М. И. // Введение в современную теорию растворов. М., 1976. 296 с.
 15. Барашкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 91.
 16. Jarry J., Monnerie L. // J. Macromol. Sci. Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 637.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
4.X.1988

УДК 541.64:542.92

ДЕСТРУКЦИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИХ ДОЛГОВЕЧНОСТИ В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ

Луговская Г. Г., Снегирев А. И., Грибенник Н. М.,
Пхакадзе Г. А.

Прогнозирование долговечности полимерного материала в живом организме при его имплантации — важная экспериментальная задача [1—3]. Цель настоящей работы — изучение деструкции сетчатых ПУ, а также попытка прогнозирования времени их полной биодеструкции.

Синтез сетчатых ПУ проводили обычным двустадийным способом [4]. Состав синтезированных ПУ приведен в табл. 1 и 2.

Пленки сетчатых ПУ подвергали ускоренному гидролизу в 1 м. растворе серной кислоты при $(20 \pm 2)^\circ$, определяя время полной деструкции. Для оценки степени сшивания полимеров до и после гидролиза использовали метод определения равновесной степени набухания [5].

Наиболее подвержены гидролизу сетчатые ПУ, содержащие остатки ПЭГ и сахара в узлах сшивки (табл. 1, 2). Обнаружено, что, несмотря на более высокую степень равновесного набухания сетчатых ПУ, содержащих рафинализу, ПУ с сахарозой в большей степени подвержены гидролизу (рис. 1, образцы 1 и 3, 2 и 4, 5 и 6, 7 и 8). Наименее подвержены гидролизу сетчатые ПУ, не содержащие в узлах сшивки легкогидролизуемых связей образцы 9—12.

Исходя из данных ускоренных испытаний, были выбраны образцы 3, 12, 13, которые имплантировали белым крысам. Спустя 1, 3 (или 5) месяцев их извлекали, подвергали обычным процедурам и определяли степень равновесного набухания.

В основу расчетов времени полной биодеструкции был положен принцип эквивалентности времени деструкции в разных условиях при одинаковой величине деструкции [6]. Относительное изменение равновесной степени набухания описывается соотношением

$$Q = At^n,$$

где Q — относительное изменение равновесной степени набухания, A и n — константы, t — время деструкции.

После несложных математических операций получили следующее выражение для расчета времени полной биодеструкции:

$$\tau_2 = t_2 \left(\frac{\tau_1}{t_1} \right)^{n_1/n_2}, \quad (1)$$

где τ_2 — время полной биодеструкции, τ_1 — время полной деструкции в модельном растворе, t_2 — время имплантации, t_1 — время эквивалентной