

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Дальнейшее развитие работ по усовершенствованию моделей и компьютерных программ по предсказанию и анализу физических свойств полимеров

А.А. Аскадский, Т.А. Мацевич

Описаны выполненные в последние годы работы по усовершенствованию моделей и компьютерных программ для предсказания и анализа физических свойств полимеров. Проанализирован способ построения диаграмм совместимости (сочетаемости) водопоглощаемости с температурой стеклования, плотностью, коэффициентом термического расширения, энергией когезии и др. Рассмотрены компьютерный синтез сетчатых полимеров и возможности предсказания коэффициента термического расширения материалов на основе поливинилхлорида и модуля упругости композитов с рядом ароматических полимеров. Проанализировано влияние растворителя (пластификатора) на прочность и вязкость. Существенное внимание уделено использованию автоколебаний, возбуждающихся при деформации полимерных плёнок, в актюаторах наномеханических устройств. Проведён расчёт вязкости дисперсий сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем в расплаве полимера и низкомолекулярной жидкости. Изложены принципы предсказания коэффициентов молекулярной упаковки аморфно-кристаллических полимеров и их растворителей, оценено влияние химического строения термостойких термопластов на трение по стали.

Ключевые слова: диаграммы сочетаемости физических свойств полимеров, компьютерный синтез сетчатых полимеров, температура стеклования, энергия когезии, водопоглощаемость, коэффициент термического расширения, актюаторы наномеханических устройств, прочность и вязкость пластифицированных полимеров, коэффициенты молекулярной упаковки, коэффициенты трения

PACS numbers: 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.12.039124>

Содержание

1. Введение (625).
2. Соотношения, связывающие водопоглощаемость с другими характеристиками (626).
3. Построение диаграмм совместимости (628).
4. Компьютерный синтез сетчатых полимеров (629).
5. Возможности предсказания коэффициента термического расширения материалов на основе поливинилхлорида (638).
6. Прогнозирование модуля упругости композитов на основе смесей поливинилхлорида с рядом ароматических полимеров (641).
7. Влияние растворителя (пластификатора) на предел вынужденной эластичности и вязкость (644).
8. Вязкость пластифицированных полимеров (646).

9. Об использовании автоколебаний, возбуждающихся при деформации полимерных плёнок, в актюаторах наномеханических устройств (648).
 10. Расчёт вязкости дисперсий сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем в расплаве полимера и в низкомолекулярной жидкости (649).
 11. Анализ коэффициентов молекулярной упаковки аморфно-кристаллических полимеров и их растворителей (658).
 12. Влияние химического строения термостойких термопластов на трение по стали (662).
 13. Исследование влияния молекулярной массы аморфного полиарилэфиракетона на трение и износ (663).
 14. Частично-кристаллические полимеры (664).
 15. Специфическое трибохимическое поведение полимеров (664).
 16. Заключение (665).
- Список литературы (666).

А.А. Аскадский^(1,2,a), Т.А. Мацевич^(2,b)⁽¹⁾ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, 119991 Москва, Российская Федерация⁽²⁾ Московский государственный строительный университет, Ярославское шоссе 26, 129337 Москва, Российская Федерация
E-mail: ^(a) andrey@ineos.ac.ru, ^(b) matseevichTA@mgsu.ru

Статья поступила 9 сентября 2021 г.,
после доработки 22 ноября 2021 г.

1. Введение

В обзоре [1] нами были рассмотрены следующие характеристики полимеров: температура стеклования, температура текучести полимерных нанокомпозитов, теплопроводность, температура кипения растворов полимеров, водопоглощение и водопоглощаемость полимеров и нанокомпозитов, предел вынужденной эластичности,

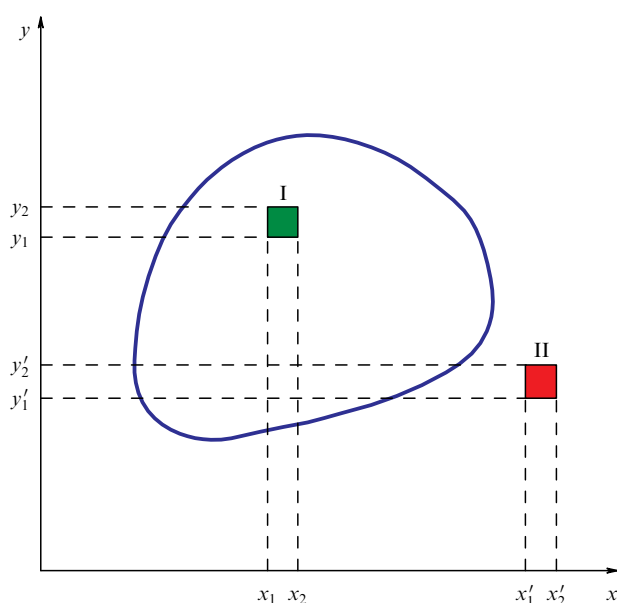


Рис. 1. Схематическое изображение диаграммы сочетаемости [3].

вязкость, модули накопления и потерь, показатель преломления и диэлектрическая проницаемость.

Данный обзор посвящён разработке модели и созданию компьютерной программы, позволяющей в автоматическом режиме строить диаграммы совместимости водопороницаемости с рядом физических характеристик полимеров, в том числе с ван-дер-ваальсовым объёмом и плотностью, энергией когезии, температурой стеклования, температурой начала интенсивной термической деструкции. Построены диаграммы совместимости водопороницаемости с рядом характеристик для полимеров разных классов: полиолефинов, поликарбонатов, полистиролов, сложных полиэфиров, полиэфиркетонов, полиамидов и др.

В монографиях [2, 4] описан принцип построения "диаграмм совместимости". Схематически диаграмма совместимости изображена на рис. 1.

В качестве примера на рис. 2 представлена диаграмма совместимости температуры стеклования T_g и температуры начала интенсивной термической деструкции T_d . Формулы, с помощью которых связываются параметры двух свойств, приведены в монографии [5].

В настоящее время большое внимание уделяется цифровым методам прогнозирования свойств полимеров, упрощающим работу химиков-синтетиков. Не прибегая к длительным и трудоёмким экспериментам, многие физические свойства полимеров можно предсказать заранее, основываясь на их химической структуре. Естественно, такие задачи должны быть компьютеризованы, чтобы свойства предсказывались после отображения химической структуры повторяющегося полимерного звена на экране дисплея. Это так называемая прямая задача. Обратная задача заключается в компьютерном синтезе полимеров, обладающих требуемыми характеристиками, принадлежащими вводимым в компьютер заданным интервалам их изменения.

На сегодняшний день молекулярное моделирование для изучения строения макромолекул и различных химических реакций с их участием становится всё более востребованным [6–20]. Методы молекулярного моде-

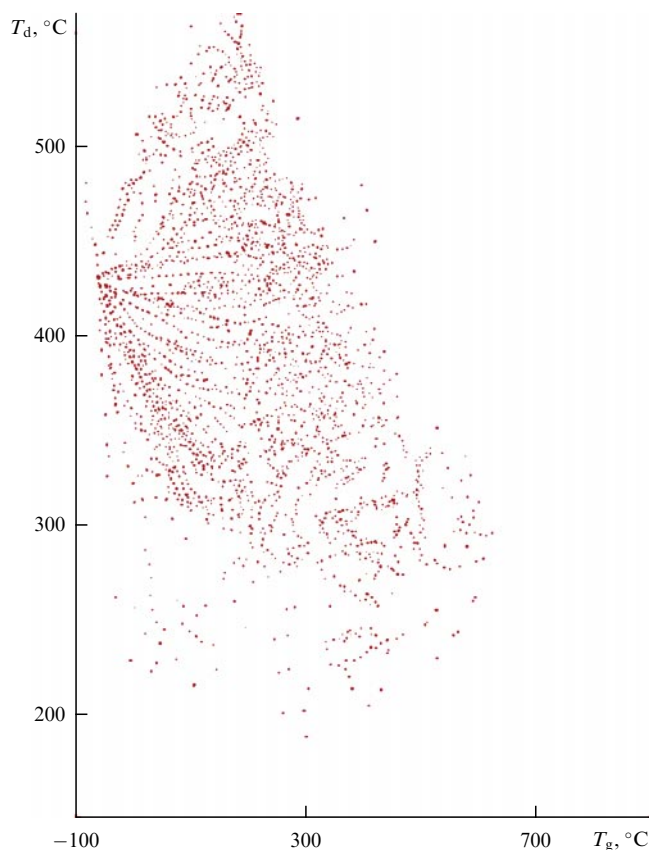


Рис. 2. Диаграммы сочетаемости T_d и T_g (см. текст) [5].

лирования позволяют также изучать и решать задачи наноструктур [21] и создания новых полимерных материалов [22–24].

В монографиях и обзорах [2–4] подробно описаны и рассмотрены методы и алгоритмы молекулярного моделирования, а также приведены примеры исследования свойств полимеров различных классов.

2. Соотношения, связывающие водопороницаемость с другими характеристиками

Поскольку настоящий обзор посвящён получению диаграмм совместимости водопороницаемости полимеров с такими физическими характеристиками, как температура стеклования, температура начала интенсивной деструкции, энергия когезии, плотность, получим соотношения, связывающие эти характеристики с водопороницаемостью.

Описание водопороницаемости P полимеров проводили [25, 26] по общему уравнению

$$P = P_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (1)$$

где P_0 — константа, ΔE — энергия активации процесса проницаемости, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Величину ΔE описывали соотношением [25, 26]

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, $\sum_i \Delta E_i^{**}$ — энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергий взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп, которые вызывают диполь-дипольные взаимодействия или водородные связи.

Тогда

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \sum_i \Delta V_i}. \quad (3)$$

После небольших преобразований имеем

$$\frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{RT} - \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) \ln P_0 = - \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) \ln P. \quad (4)$$

Атомные константы и параметры, характеризующие энергию сильных межмолекулярных взаимодействий, приведены в работах [25, 26]. Величина $\ln P_0 = 3,002$ (20,16 баррер). Коэффициент корреляции при расчётах водопроницаемости составляет 0,98. Температура стеклования описывалась уравнением

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1 + (\sum_i K_i \Delta V_i)_p}, \quad (5)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося фрагмента полимерной сетки; $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1$ — набор атомных констант для повторяющегося звена межузловых цепей; $(\sum_i K_i \Delta V_i)_p$ — набор атомных констант для узла сетки (физический смысл параметров a_i , b_j и K_i см. в [2]). В монографии [2] проанализирована температура стеклования для 1050 полимеров самого различного строения. Расхождение расчётных и экспериментальных данных составляет 3–5 %, хотя в ряде случаев эта величина ниже 3 % или выше 5 %. Случаи повышенных расхождений (> 5 %) наиболее важны для нас, поскольку они связаны с неточным учётом межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольных и водородных связей). Эти неточности устраняются в новых версиях компьютерной программы "Каскад", разработанной в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС) РАН.

Температура начала интенсивной термической деструкции определяется из соотношения

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (6)$$

где K_i — атомные константы, связанные с параметрами потенциала Морзе; $K_i = (63/2)[R/(ad_0E)_i]$, a и d_0 — параметры потенциала Морзе, E — энергия химической связи.

Для T_d в литературе имеются различающиеся значения для одного и того же полимера. С учётом этого коэффициенты корреляции составляют от 0,911 до 0,934. Для сополимеров при расчёте температуры стеклования T_g действует соотношение в виде

$$T_g = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k}{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k / T_{g,k} + 0,03 \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (1 - \alpha_k)}, \quad (7)$$

где α_k — мольная доля k -го компонента, n — количество компонентов, $T_{g,k}$ — температура стеклования k -го ком-

понента, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём i -го компонента.

Энергия когезии ΔE^* определяется соотношением

$$\Delta E^* = \sum_i \Delta E_i^*, \quad (8)$$

где ΔE_i^* — вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в $\sum_i \Delta E_i^*$.

Энергия когезии повторяющегося звена полимера описывается уравнением [2]

$$\sum_i \Delta E_i^* = \delta^2 N_A \sum_i \Delta V_i, \quad (9)$$

где δ — параметр растворимости (параметр Гильдебранда).

Для параметра растворимости в литературе имеются различные значения для одного и того же полимера, в связи с тем, что для полимеров невозможно прямым способом измерить скрытую теплоту испарения (полимеры не испаряются, а при нагревании деструктируются). Для экспериментальной оценки параметра растворимости полимера измеряется характеристическая вязкость и строится её зависимость от параметров растворимости тех жидкостей, в которых она была измерена. Максимум на зависимости соответствует параметру растворимости, принимаемому для полимера. С учётом этого коэффициенты корреляции составляют от 0,958 до 0,971.

Плотность полимеров ρ описывается соотношением

$$\rho = \frac{Mk}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (10)$$

где M — молекулярная масса повторяющегося звена, k — коэффициент молекулярной упаковки (усреднённая величина $k = 0,681$).

Усреднённая величина расхождения расчётных и экспериментальных данных составляет 3,6 %.

Получим соотношения, связывающие водопроницаемость с остальными рассмотренными выше характеристиками. Это возможно, поскольку во все уравнения входит ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера. Водопроницаемость и температура стеклования линейных полимеров связаны соотношением

$$\ln P = 3,002 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT T_g (\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)}. \quad (11)$$

Водопроницаемость и температура начала интенсивной деструкции связаны как

$$\ln P = 3,002 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT T_d \sum_i K_i \Delta V_i}. \quad (12)$$

Связь водопроницаемости с плотностью описывается соотношением

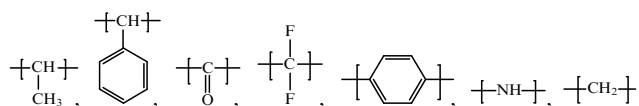
$$\ln P = 3,002 - \frac{\rho \sum_i \Delta E_i^{**}}{RT Mk}. \quad (13)$$

Водопроницаемость связана с энергией когезии следующим образом:

$$\ln P = 3,002 - \frac{\delta^2 \sum_i \Delta E_i^{**}}{RT \sum_i \Delta E_i^*}. \quad (14)$$

3. Построение диаграмм совместимости

Рассмотрим результаты применения метода "диаграмм совместимости" и написанной компьютерной программы, полученные в работах [27–29]. Приведём диаграммы совместимости для различных классов полимеров, содержащих различное число базовых фрагментов. Здесь следует пояснить понятие базового фрагмента. Базовый фрагмент представляет собой мельчайшую химическую структуру, которую мысленно нельзя "разрезать" вдоль оси структуры. К таким структурам, в частности, относятся



и многие другие.

Характеристики и их размерности на диаграммах совместимости следующие:

- водопроницаемость (баррер);
- температура стеклования (К);
- ван-дер-ваальсов объём (нм³);
- температура начала интенсивной термической деградации (intense thermal degradation onset temperature) (К);
- плотность (г см⁻³);
- энергия когезии (Дж моль⁻¹).

В работах [27–29] рассчитаны величины минимальной и максимальной водопроницаемости полимеров разных классов. Количество "синтезированных" с помощью компьютера полимеров зависит от числа базовых фрагментов, вводимых для построения повторяющихся звеньев. Для полиолефинов, виниловых полимеров, полистиролов повторяющееся звено состоит из двух базовых фрагментов. Для поликетонов, полиэфиркетонов, сложных полиэфиров и поликарбонатов количество базовых фрагментов в повторяющихся звеньях может быть больше четырёх. Для проведённых расчётов число базовых фрагментов выбиралось [27–29] равным пяти или шести.

В качестве примера приведём диаграммы сочетаемости (совместимости) водопроницаемости с перечисленными выше характеристиками для поликарбонатов с шестью базовыми фрагментами (общее количество структур порядка 2×10^3): при построении диаграмм совместимости заметно (рис. 3а–д) смещение распределения характеристик в сторону малых значений водопроницаемости.

Диаграммы совместимости (сочетаемости) различных свойств полимеров построены с помощью компьютерной программы, реализованной на языке программирования Python версии 3.9. Эта версия распространяется под свободной лицензией Python Software Foundation License, позволяющей использовать её без ограничений. Поскольку Python версии 3.9 может работать с любой ОС, включая MS Windows, Mac OS X, Linux, а также

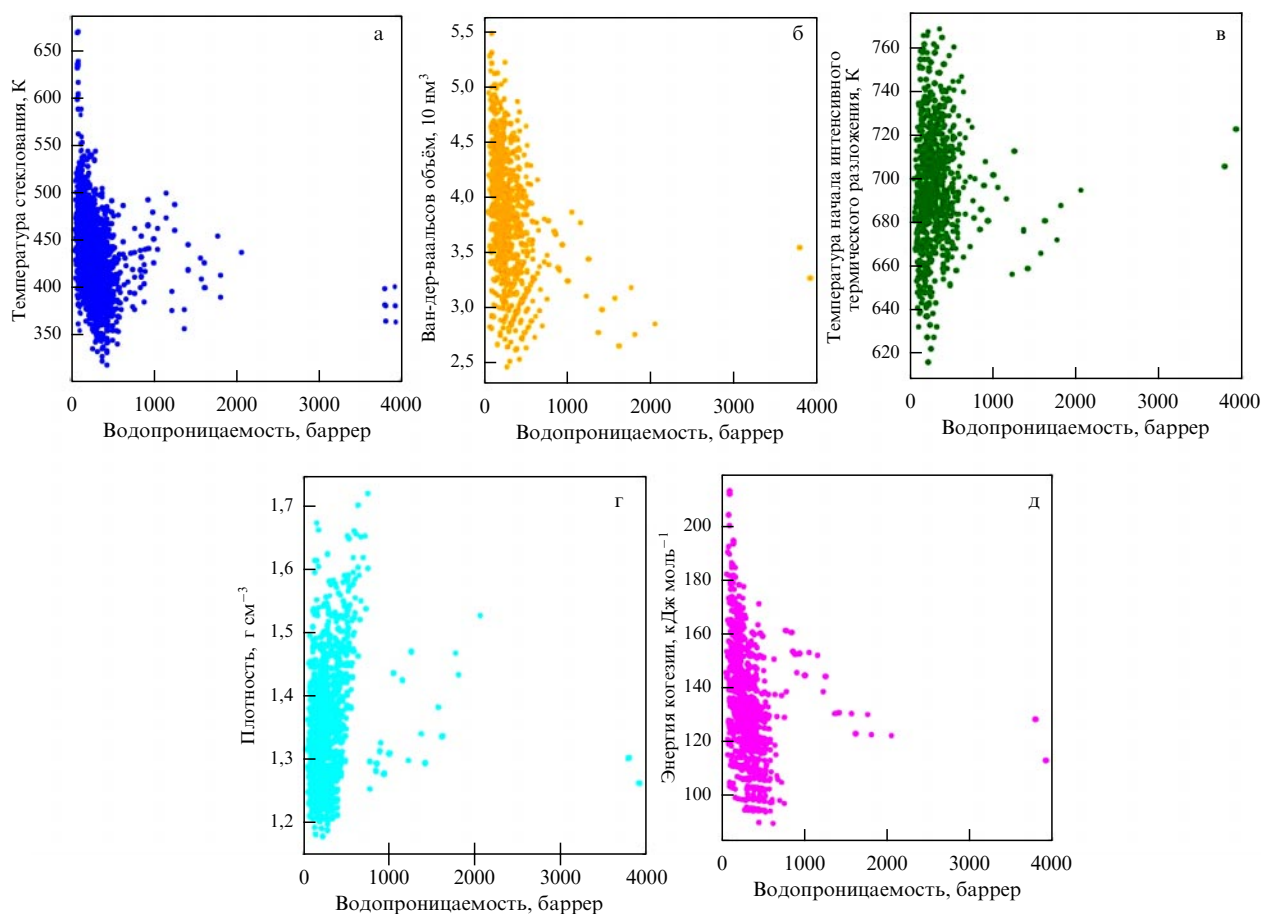


Рис. 3. Диаграммы сочетаемости (совместимости) водопроницаемости с рядом характеристик для поликарбонатов с шестью базовыми фрагментами [28, 29].

Таблица 1. Количество структур полимеров в разных интервалах водопопроницаемости

Класс полимеров	Интервалы водопопроницаемостей				
Сложные полиэфиры	0 – 6000	6000 – 12000	12000 – 18000	18000 – 24000	24000 – 30000
	Количество структур				
	24596	3368	979	476	81
Поликетоны, полиэфиркетоны	Интервалы водопопроницаемостей				
	0 – 5100	5100 – 10200	10200 – 15300	15300 – 20400	20400 – 25500
	Количество структур				
	23296	1552	372	200	80
Полиолефины, виниловые полимеры	Интервалы водопопроницаемостей				
	0 – 500	500 – 1000	1000 – 1500	1500 – 2000	2000 – 2570
	Количество структур				
	12	5	3	2	2
Полистиролы	Интервалы водопопроницаемостей				
	0 – 30	30 – 60	60 – 90	90 – 120	120 – 150
	Количество структур				
	7	14	1	3	0
Поликарбонаты	Интервалы водопопроницаемостей				
	0 – 800	800 – 1600	1600 – 2400	2400 – 3200	3200 – 4000
	Количество структур				
	1567	342	159	76	16

Android и iOS, программа может быть собрана для любой из перечисленных операционных систем.

На основании проведённых в работах [27–29] исследований можно сделать следующие выводы: метод построения "диаграмм совместимости" позволяет выбрать полимеры, имеющие заданные свойства, а именно водопопроницаемость, плотность, энергию когезии, температуру стеклования и температуру начала интенсивной термической деструкции. При расширении интервалов водопопроницаемости и увеличении числа базовых фрагментов в повторяющемся звене полимера количество структур достигает многих десятков тысяч. Из ряда полимеров (полиуретаны, полисульфоны, полисульфиды, простые и сложные полиэфиры, полиамиды, поликетоны и полиэфиркетоны) можно выбрать огромное число структур, обладающих сравнительно низкой водопопроницаемостью. Выбор структур с высокой водопопроницаемостью существенно ограничен. Для полиолефинов, виниловых полимеров, акриловых и метакриловых полимеров выбор структур с высокой и низкой водопопроницаемостью всегда ограничен. Причина, как отмечено выше, заключается в том, что повторяющиеся звенья полимеров этой группы синтезируются из двух базовых фрагментов, а для остальных полимеров — из пяти или шести базовых фрагментов.

В таблице 1 приведено попадающее в каждый из пяти интервалов водопопроницаемости количество структур, различающееся в зависимости от максимального значения водопопроницаемости для каждого класса полимеров [28, 29].

Из таблицы 1 видно, что наибольшее число структур повторяющихся полимерных звеньев приходится на самый низкий диапазон водопопроницаемости.

4. Компьютерный синтез сетчатых полимеров

В работах [30, 31] впервые были предложены модель и принцип построения соответствующей компьютерной программы для электронного синтеза полимерных сеток, обладающих заданным интервалом температур стеклования T_g . Повторяющийся фрагмент сетки синтезируется из мельчайших базовых фрагментов, которые соединяются друг с другом с помощью управляющей матрицы взаимодействий. Представлены 78 узлов сетки, 54 базовых фрагмента для построения межузловых цепей и повторяющиеся фрагменты сетчатых полимеров, температуры стеклования которых укладываются в заданный интервал.

Проблема предсказания температуры T_g и других физических свойств сетчатых полимеров на основе их химического строения детально рассматривалась в монографиях [2–5]. В монографиях [32, 33] такой подход отсутствует — там только делаются поправки к способам расчёта линейных полимеров, позволяющие оценивать величины T_g сетчатых полимеров.

Ранее в работах [2–5] были разработаны модель и компьютерная программа, позволяющая осуществлять компьютерный синтез *линейных* полимеров. Синтез проводится на основе мельчайших базовых фрагментов, которые не могут быть "разрезаны" вдоль оси макромолекулы. В таблице 2 приведён ряд таких фрагментов.

В таблице 2 приведено также химическое строение каждого базового фрагмента. Проставлены длины связей с соседними химически связанными атомами. Указаны метки, характеризующие возможность химического связывания с тем или иным атомом слева и справа при формировании полимерной цепи. Наконец, в послед-

Таблица 2. Таблица базовых фрагментов для построения межузловых цепей

Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объём, Å ³
		Левая	Правая	Левая	Правая	
1		1,48	1,48	1	1	17,1
		1,54	1,54			
		1,54	1,50	1	4	20,2
		1,50	1,50	4	4	23,3
2		1,48	1,48	1	1	18,6
		1,54	1,37	1	6	
		1,54	1,50	2	4	37,8
		1,50	1,50	4	4	23,3
3		1,48	1,48	2	2	51,3
		1,54	1,54	2	2	51,3
4		1,48	1,48	2	2	51,3
		1,54	1,54	2	2	51,3
5		1,48	1,48	2	2	43,9
		1,54	1,54	2	2	43,9
6		1,48	1,48	2	2	31,9
		1,54	1,54	2	2	31,9
7		1,48	1,48	2	2	46,8
		1,54	1,54	2	2	46,8
		1,54	1,54	2	2	46,8
8		1,48	1,48	2	2	92,6
		1,54	1,54	2	2	92,6
9		1,48	1,48	2	2	107,5
		1,54	1,54	2	2	107,5
10		1,48	1,48	2	2	109,8
		1,54	1,54	2	2	109,8
11		1,48	1,48	1	1	27,1
		1,54	1,54	1	1	27,1

Таблица 2. (продолжение)

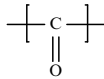
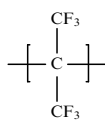
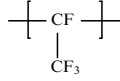
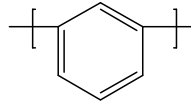
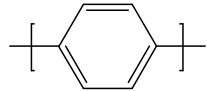
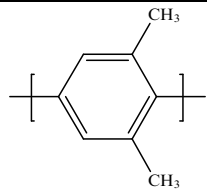
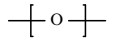
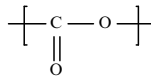
Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объём, Å ³
		Левая	Правая	Левая	Правая	
12		1,48	1,48	2	2	18,6
		1,54	1,54			
		1,54	1,37	2	6	20,1
		1,50	1,50	4	4	24,8
13		1,37	1,37	4	4	17,6
		1,48	1,48	2	2	81,1
		1,54	1,54			
14		1,48	1,48	2	2	55,0
		1,54	1,54			
15		1,48	1,48	3	3	75,6
		1,48	1,37	3	5	78,8
		1,37	1,37	5	5	82,1
		1,48	1,37	3	6	77,4
		1,37	1,37	5	6	80,6
		1,37	1,37	6	6	79,2
		1,76	1,48	7	3	76,8
		1,76	1,76	7	7	78,0
		1,76	1,37	7	6	78,6
		1,76	1,37	7	5	80,0
16		1,48	1,48	3	3	75,6
		1,48	1,37	3	5	78,8
		1,37	1,37	5	5	82,1
		1,48	1,37	3	6	77,4
		1,37	1,37	5	6	80,6
		1,37	1,37	6	6	79,2
		1,76	1,48	7	3	76,8
		1,76	1,76	7	7	78,0
		1,76	1,37	7	6	78,6
		1,76	1,37	7	5	80,0
17		1,37	1,37	5	5	115,5
18		1,50	1,50	8	8	3,4
		1,50	1,50	9	8	2,7
		1,50	1,50	9	9	2,1
		1,64	1,64	10	10	0,5
19		1,54	1,50	2	8	25,1
		1,54	1,37	2	9	24,4

Таблица 2. (продолжение)

Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объём, Å ³
		Левая	Правая	Левая	Правая	
20		1,37	1,48 1,54	11	14	28,4
21		1,37	1,37	11	11	8,5
22		1,76	1,76	12	12	16,5
23		1,76	1,76	12	12	26,1
24		1,37	1,37	11	11	144,6
25		1,37	1,37	11	11	190,2
26		1,37	1,37	5	11	113,4
		1,48	1,37	3	11	110,1
		1,76	1,37	7	11	111,3
27		1,37	1,48	3	5	103,4
		1,76	1,48	7	3	101,3
28		1,64	1,64	13	13	71,6
29		1,37	1,37	11	11	25,6
30		1,37	1,37	6	6	124,8
		1,48	1,48	3	3	121,3
31		1,37	1,37	11	9	39,7
32		1,37	1,37	11	11	38,8
33		1,54	1,54	2	2	43,1
34		1,54	1,54	2	2	47,2
35		1,54	1,54	2	2	37,0

Таблица 2. (продолжение)

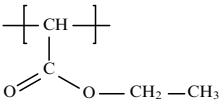
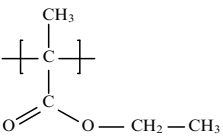
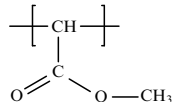
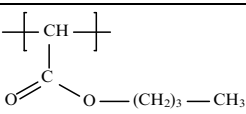
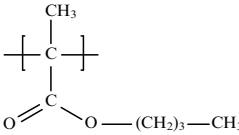
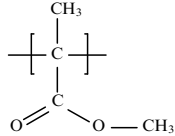
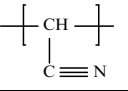
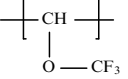
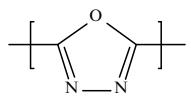
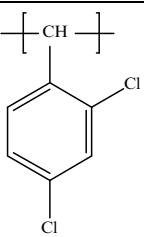
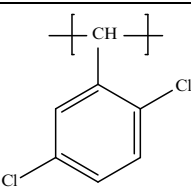
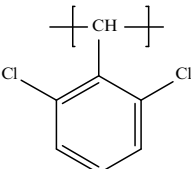
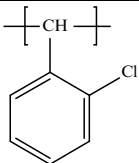
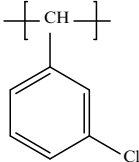
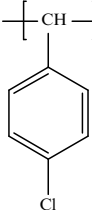
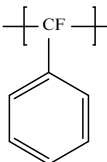
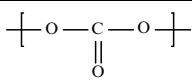
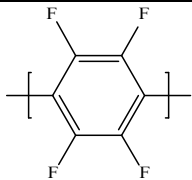
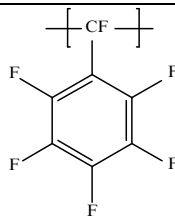
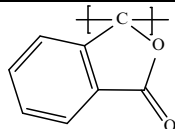
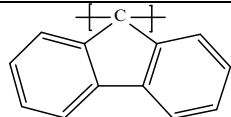
Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объём, Å ³
		Левая	Правая	Левая	Правая	
36		1,54	1,54	2	2	79,5
37		1,54	1,54	2	2	96,5
38		1,54	1,54	2	2	62,5
39		1,54	1,54	2	2	113,5
40		1,54	1,54	2	2	130,5
41		1,54	1,54	2	2	79,5
42		1,54	1,54	2	2	73,9
43		1,54	1,54	2	2	59,0
44		1,48	1,48	3	3	47,7
45		1,54	1,54	2	2	120,5
46		1,54	1,54	2	2	120,5
47		1,54	1,54	2	2	120,5

Таблица 2. (окончание)

Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объём, Å ³
		Левая	Правая	Левая	Правая	
48		1,54	1,54	2	2	106,5
49		1,54	1,54	2	2	106,5
50		1,54	1,54	2	2	106,5
51		1,54	1,54	2	2	98,0
52		1,37	1,37	9	9	30,25
		1,50	1,50	8	8	31,65
53		1,48	1,48	3	3	95,6
		1,37	1,37	6	6	100,25
54		1,48 1,54	1,48 1,54	2	2	121,1
55		1,48	1,48	3	3	108,5
		1,54	1,54	2	2	108,52
56		1,48	1,48	3	3	156,0

ней колонке таблицы дано численное значение ван-дер-ваальсова объёма базового фрагмента.

В работах [30, 31], посвящённых компьютерному синтезу сетчатых полимеров, линейные цепи представляют собой структурные элементы повторяющегося фрагмента сетки, связывающие узлы. Для часто-сетчатых полимеров разнообразие повторяющихся фрагментов сетки при

её компьютерном синтезе достигается заданием сравнительно большого числа базовых фрагментов. В работах [2–5] использовано 96 базовых фрагментов, часть из которых представлена в табл. 2. Остальные базовые фрагменты введены в настоящем обзоре, и для них проведены все упомянутые расчёты. Чем большее количество базовых фрагментов задаётся пользователем перед началом

Таблица 3. Матрица меток, управляющая компьютерным синтезом полимеров

Метки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

компьютерного синтеза, тем большее количество структур сетки может быть синтезировано.

Возможность присоединения того или иного атома к базовому фрагменту в процессе компьютерного синтеза

определяется так называемой матрицей связанности, представленной в табл. 3.

В работах [2–5] проведён, помимо отмеченного выше, анализ влияния однородного и неоднородного распределения числа повторяющихся звеньев в линейных цепях, соединяющих узлы сшивания. Также проведён анализ влияния неоднородностей структуры сеток (повешенных цепей и алифатических циклов) на T_g .

Перейдём непосредственно к рассмотрению принципов компьютерного синтеза сетчатых полимеров. В работах [2–5] детально проанализировано, как особенности химической структуры сетчатых полимеров влияют на их свойства, в частности на температуру стеклования T_g . Величина T_g рассчитывается по следующему уравнению:

$$T_g = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{\text{r.f.}}}{(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1 + (\sum_i K_i \Delta V_i)_{\text{c.p.}}}, \quad (15)$$

где $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{r.f.}}$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося фрагмента сетки; $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1$ — набор атомных констант a_i и инкрементов b_j для линейных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент сетки; $(\sum_i K_i \Delta V_i)_{\text{c.p.}}$ — набор атомных констант для узлов сетки.

Значения a_i , b_j и K_i имеются в работах [2–5], где также дано определение узла сетки (т.е. из каких атомов состоит узел). В таблице 4 приведён ряд атомов и атомных структур, от которых происходят разветвления цепей.

Таблица 4. Химическое строение узла сетки*

Фрагмент узла сетки	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объём, Å ³	$\sum K_i \Delta V_i$, К ⁻¹ Å ³
	Слева	Справа	Снизу	Сверху		
	1,54 (2)	1,54 (2)	1,54 (2)	—	11,0	15,00
	1,54 (14)	1,40 (6)	1,40 (6)	—	14,1	18,53
	1,40 (14)	1,40 (6)	1,40 (6)	—	17,6	20,25
	1,40 (11)	1,40 (11)	1,40 (11)	—	1,5	3,78
	1,54 (2)	1,54 (2)	1,50 (4)	—	14,2	15,00
	1,54 (2)	1,54 (2)	1,40 (11)	—	12,6	15,00
	1,54 (2)	1,54 (2)	1,54 (2)	1,54 (2)	5,0	5,75

Таблица 4. (продолжение)

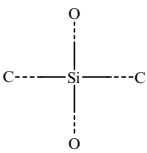
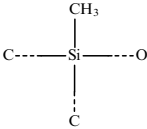
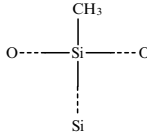
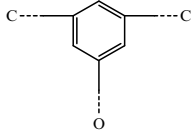
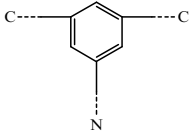
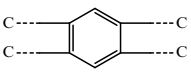
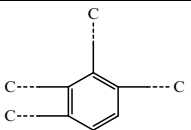
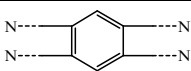
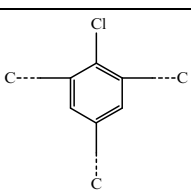
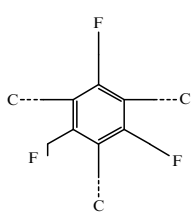
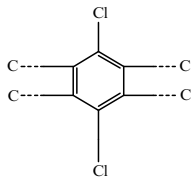
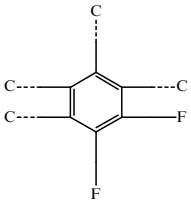
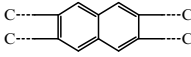
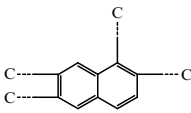
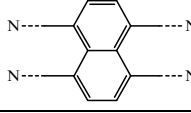
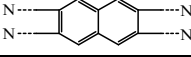
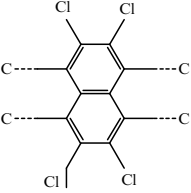
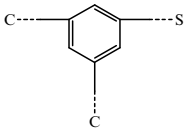
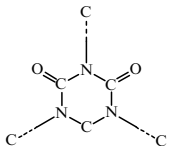
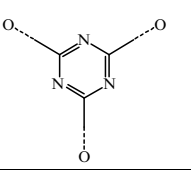
Фрагмент узла сетки	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объём, Å ³	$\sum K_i \Delta V_i$, К ⁻¹ Å ³
	Слева	Справа	Снизу	Сверху		
	1,8 (2)	1,88 (2)	1,64 (13)	1,64 (13)	27,6	24,84
	1,64 (13)	1,64 (13)	1,88 (2)	—	49,6	58,9
	1,64 (13)	1,64 (13)	2,32 (10)	—	49,6	58,9
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,37 (5)	—	72,5	90,32
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,37 (6)	—	71,1	88,71
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	63,1	77,08
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	63,1	77,08
	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	70,2	85,36
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	—	83,3	126,7
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	—	84,3	102,5
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	90,7	159,7

Таблица 4. (окончание)

Фрагмент узла сетки	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объём, Å ³	$\sum K_i \Delta V_i$, К ⁻¹ Å ³
	Слева	Справа	Снизу	Сверху		
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	73,1	87,86
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	108,6	134,15
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	108,6	134,15
	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	115,8	142,43
	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	1,37 (6)	115,8	142,43
	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	1,48 (3)	164,0	299,3
	1,48 (3)	1,76 (7)	1,48 (3)	—	70,5	88,02
	1,40 (11)	1,40 (11)	1,40 (11)	—	70,35	122,17
	1,37 (5)	1,37 (5)	1,37 (5)	—	65,7	98,52

* В таблице указаны длины связей с соседними, химически связанными атомами; метки, характеризующие возможность химического связывания с тем или иным атомом, и ван-дер-ваальсов объём узла сетки.

Всего в данном обзоре рассматривается 27 таких структур, образующих узлы полимерных сеток.

В качестве примера выберем интервал температур стеклования сетчатых полимеров от 450 до 480 К. Программа "синтезирует" множество повторяющихся фрагментов полимерных сеток, из которых для примера выберем только пять структур (табл. 5). Все значения T_g попадают в заданный интервал температур.

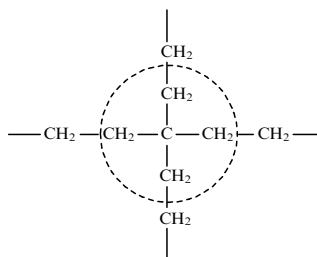
Таким образом, в работах [30, 31] показана принципиальная возможность проведения электронного синтеза не только линейных полимеров, что было разработано

нами ранее [2–5], но и сетчатых полимеров. Дальнейшая работа в данном направлении связана с учётом топологии сеток. Действительно, при одних и тех же химическом строении базовых фрагментов и их количестве, а также при одинаковых узлах полимерные сетки могут иметь разное химическое строение. Это зависит от того, в каких местах расположены сшивки цепей, не говоря уже о дефектах структуры (образование циклов, наличие разветвляющихся цепей, одним концом которых они не присоединяются к структуре сетки, и т.д.). Приведём пример такого влияния. Для радиационно-сшитых поли-

Таблица 5. Повторяющиеся фрагменты полимерных сеток и их температура стеклования

№	Химическое строение повторяющегося фрагмента	Температура стеклования T_g , К
1		474
2		479
3		457
4		473
5		465

мерных цепей полиэтилена возможна следующая структура:



Эта сетка является четырёхфункциональной, т.е. из её узла выходят четыре цепи. Для такой сетки температура стеклования рассчитывается согласно соотношению

$$T_g = \frac{2(m-2)(\sum_i \Delta V_i)_1 + 4(\sum_i \Delta V_i)_1^* + (\sum_i \Delta V_i)_{\text{cr.p}}}{2(m-2)(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1 + 4(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1^* + (\sum_i K_i \Delta V_i)_{\text{cr.p}}}, \quad (16)$$

где $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1$ — набор атомных констант и инкрементов для повторяющегося звена линейных межузловых цепей; $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_1^*$ — то же самое для крайних звеньев, непосредственно присоединённых к узлам; $(\sum_i K_i \Delta V_i)_{\text{cr.p}}$ — набор атомных констант для узлов сетки; m — число повторяющихся звеньев в межузловых цепях.

Используя предлагаемый подход и соответствующие ему уравнения, можно конструировать полимерные сетки самой разнообразной топологии при неизменном химическом строении.

5. Возможности предсказания коэффициента термического расширения материалов на основе поливинилхлорида

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из основных полимеров, используемых для получения самых разнообразных материалов. В настоящем обзоре рассмотрена задача снижения коэффициента термического расширения поливинилхлорида путём создания смесей с теплоустойчивыми полимерами, обладающими высокой температурой стеклования: полиимидами, сложными полиэфирами, полиэфиркетонами, полисульфидами, полифениленоксидами. Предсказание коэффициента термического расширения материалов на основе поливинилхлорида важно потому, что в ряде технических применений необходимо минимальное искажение размеров с изменением температуры. На основании работ [2–5] получим уравнение для расчёта коэффициента термического расширения полимеров:

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_j \beta_j)_k}{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k}, \quad (17)$$

где α_i — коэффициенты объёмного термического расширения, обусловленного слабым дисперсионным взаимодействием i -го атома с соседними атомами, β_j — параметры, характеризующие вклад каждого типа специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи) в коэффициент термического расширения, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной молекулярной сетки, α_k — мольная доля компонента k , n — число компонентов.

Термический коэффициент линейного расширения сополимера может быть выражен через величины аналогичных коэффициентов $\alpha_{G,k}$ для компонентов:

$$\alpha_L = \frac{1}{3} \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k \alpha_{G,k} (\sum_i \Delta V_i)_k}{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k}. \quad (18)$$

Для снижения коэффициента термического расширения ПВХ можно изготовить смеси ПВХ с другими полимерами. Это позволяет сделать критерий совместимости полимеров, детально описанный в работах [2–5]. Критерий основан на анализе поверхностных сил, возникающих при погружении полимерного тела в жидкость, а также на учёте специфических межмолекулярных взаимодействий между полимером и растворителем. Критерий выглядит следующим образом:

$$\mu \leq 1,374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}), \quad (19)$$

где $\mu = \delta_p^2 / \delta_s^2$, δ_p и δ_s — параметры растворимости полимера и растворителя соответственно, $a = \gamma_{sp} / \gamma_s$, γ_s — поверхностное натяжение растворителя, γ_{sp} — межфазное натяжение между полимером и растворителем.

Межфазное натяжение рассчитывается по соотношению

$$\gamma_{sp} = \gamma_s + \gamma_p - 2\Phi(\gamma_s \gamma_p)^{0,5}, \quad (20)$$

где γ_p — поверхностная энергия полимера,

$$\Phi = \frac{4(V_p V_s)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_p^{1/3})^2}, \quad (21)$$

V_p и V_s — молярные объёмы полимера и растворителя соответственно.

Подставляя формулу (20) в уравнение (19), получаем

$$\mu \leq 1,374\Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_p}{\gamma_s} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_p}{\gamma_s} \right)^{0,5}} \right). \quad (22)$$

При анализе совместимости двух полимеров возможны варианты. Если один полимер вводится в малых количествах в другой полимер, то первый из них рассматривается при использовании критерия (22) как "полимер", а второй — как "растворитель", и наоборот. Введём обозначения:

$$\beta_1 = \Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{p1}}{\gamma_{p2}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{p1}}{\gamma_{p2}} \right)^{0,5}} \right), \quad (23)$$

$$\beta_2 = \Phi \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_{p2}}{\gamma_{p1}} - 2\Phi \left(\frac{\gamma_{p2}}{\gamma_{p1}} \right)^{0,5}} \right), \quad (24)$$

где γ_{p1} и γ_{p2} — поверхностные энергии полимеров 1 и 2 соответственно,

$$\Phi = \frac{4(V_{p1} V_{p2})^{1/3}}{(V_{p1}^{1/3} + V_{p2}^{1/3})^2}, \quad (25)$$

V_{p1} и V_{p2} — молярные объёмы полимеров 1 и 2 соответственно.

Здесь возможны различные ситуации.

1. Если при использовании критерия (22) оказывается, что во всех случаях левая часть критерия больше правой части, то имеет место абсолютная несовместимость. Под "всеми случаями" подразумеваются такие случаи, в которых первый полимер вводится в небольших количествах во второй или, наоборот, второй полимер вводится в небольших количествах в первый. Тогда критерий совместимости принимает вид:

— при введении первого полимера во второй

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} > 1,374\beta_1, \quad (26)$$

— при введении второго полимера в первый

$$\mu_2 = \frac{\delta_{p2}^2}{\delta_{p1}^2} > 1,374\beta_2, \quad (27)$$

Здесь δ_{p1} и δ_{p2} — параметры растворимости полимеров 1 и 2 соответственно.

Поскольку левая часть критериев (26) и (27) больше правой части, это означает, что полимеры являются несовместимыми.

2. При введении небольших количеств первого полимера во второй критерий (22) показывает, что совместимость наблюдается, т.е.

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} < 1,374\beta_1. \quad (28)$$

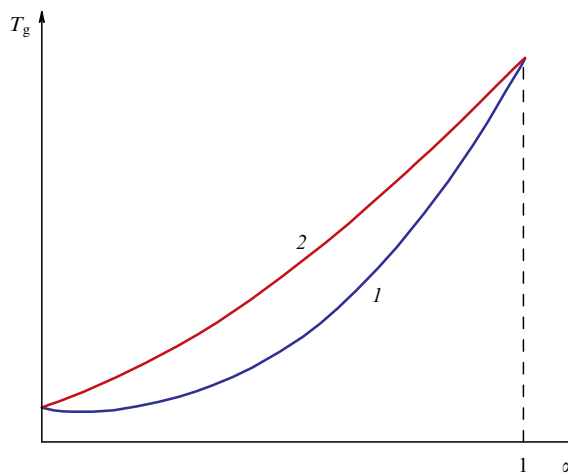


Рис. 4. Схематическое изображение зависимости температуры стеклования T_g от состава смеси (α — молярная доля одного из компонентов). 1 — частично совместимые полимеры, 2 — полностью совместимые полимеры [2].

Однако при введении второго полимера в первый может оказаться, что совместимость отсутствует, т.е.

$$\mu_2 = \frac{\delta_{p2}^2}{\delta_{p1}^2} > 1,374\beta_2. \quad (29)$$

Этот, на первый взгляд парадоксальный, вывод на самом деле имеет место, что продемонстрировано в работе [2]. Для рассматриваемого случая, когда первый полимер совмещается со вторым, а второй не совмещается с первым, зависимость температуры стеклования от состава имеет вид, схематически представленный на рис. 4 (кривая 1). Характер кривых на рис. 4 детально проанализирован в работе [2]; отличие кривой 1 от кривой 2 связано с межфазным расслоением и улучшением совместимости микрофаз при изменении содержания в них исходных полимеров.

3. Случай, соответствующий абсолютной совместимости полимеров, т.е. первый полимер "растворяется" во втором, а второй — в первом.

Критерий совместимости приобретает вид:

— при введении первого полимера во второй

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} < 1,374\beta_1, \quad (30)$$

— при введении второго полимера в первый

$$\mu_2 = \frac{\delta_{p2}^2}{\delta_{p1}^2} < 1,374\beta_2. \quad (31)$$

При такой ситуации проявляется одна температура стеклования T_g , а зависимость T_g от состава смеси имеет вид, схематически изображённый на рис. 4 (кривая 2).

Таким образом, критерий совместимости состоит из двух частей: μ и $1,374\beta$. Если левая часть критерия μ меньше правой части $1,374\beta$, то полимеры совместимы; если нет — то полимеры несовместимы. В таблице 6 приведены данные о совместимости ПВХ с рядом полимеров. Знаки — означают, что данные полимеры несовместимы с ПВХ, знаки —+ означают, что данный полимер частично совмещается с ПВХ, а знаки ++ означают, что данные полимеры полностью совместимы с ПВХ.

Таблица 6. Совместимость ПВХ с рядом полимеров

Структура	Данная структура вводится в ПВХ	ПВХ вводится в данную структуру	Межфазное натяжение, мН м ⁻¹	μ_1	1,374 β_1	μ_2	1,374 β_2
Поли-4-хлорстирол	+	+	1,52	1,02	1,28	0,98	1,29
Поли-2,6-дихлорстирол	+	+	2,12	1,11	1,18	0,90	1,26
Полиэфирэфиркетон	+	+	0,60	1,05	1,32	0,95	1,34
Полиэфиркетон	+	+	0,69	1,09	1,28	0,91	1,31
Полифениленсульфид	–	+	7,12	1,16	0,76	0,86	0,96
Ultem	+	+	1,12	1,13	1,25	0,89	1,29
2,6-диметилфениленоксид	+	+	2,94	0,89	1,03	1,12	1,12
Поликарбонат	+	+	0,40	1,00	1,34	1,00	1,32
Полисульфон	+	+	1,15	1,17	1,23	0,85	1,27

Таблица 7. Расчётные свойства полимеров*

Структура	V_m , см ³ моль ⁻¹	δ , (Дж см ³) ^{0,5}	γ , мН м ⁻¹	T_g , К	T_d , К	α_G , 10 ⁴ К ⁻¹	α_L , 10 ⁴ К ⁻¹
ПВХ	43,3	19,4	34,2	340	530	2,81	0,94
Поли-4-хлорстирол	109	19,6	34,4	410	550	2,34	0,78
Поли-2,6-дихлорстирол	121	20,4	38,4	405	515	2,37	0,79
Поликарбонат	211	19,4	33,0	431	717	2,23	0,74
Полиимид ULTEM	460	20,6	37,4	500	730	1,91	0,64
Полиэфирэфиркетон	232	19,9	35,3	420	780	2,31	0,77
Полиэфиркетон	157	20,3	36,9	430	760	2,23	0,74
Полисульфон	353	21,0	38,8	467	679	2,05	0,68
Полифениленсульфид	83,5	20,9	69,0	363	726	2,64	0,88
Поли-2,6-диметилфениленоксид	104	18,3	48,9	442	703	2,17	0,72
Полиарилат Ф-2	345	21,0	39,6	578	683	1,67	0,56

* V_m — мольный объём, δ — параметр растворимости, γ — поверхностная энергия, α_G — коэффициент объёмного термического расширения, α_L — коэффициент линейного термического расширения.

Расчётные свойства всех анализируемых полимеров приведены в табл. 7.

Расчётные значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) представлены в табл. 8.

Из таблицы 8 видно, что изготовление смеси ПВХ с рядом промышленных полимеров приводит к существенному снижению КЛТР. Зависимости КЛТР от содержания второго полимера в смеси с ПВХ представлены на рис. 5.

Таким образом, показана возможность прогнозирования коэффициента термического расширения материалов на основе смесей полимеров с ПВХ. Проведённые расчёты показали, что имеется много полимерных структур, которые совмещаются с ПВХ или образуют технологические смеси. Все эти системы обладают пониженной величиной КЛТР по сравнению с таковой исходного ПВХ. Понижение достигает от 6 до 52 %. Чем выше температура стеклования полимера, вводимого в смесь с ПВХ, тем больше снижение КЛТР. Введение минерального наполнителя в состав смесей также понижает, в зависимости от его содержания, величину КЛТР. Эксперименты показали хорошее согласие расчётных и экспериментальных данных [34].

Таблица 8. Структуры, ван-дер-ваальсовы объёмы повторяющихся звеньев $\sum_i \Delta V_i$ и α_L

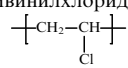
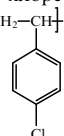
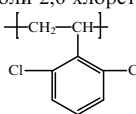
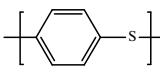
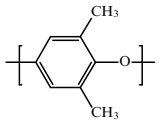
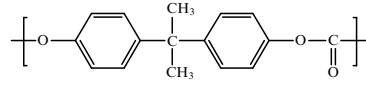
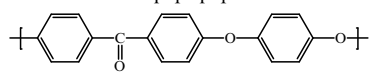
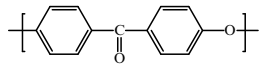
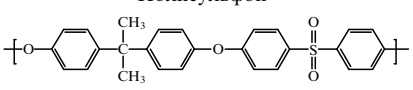
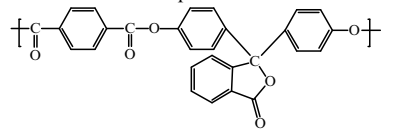
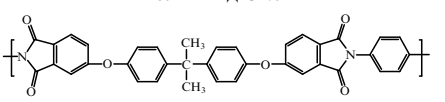
Структура	$\sum_i \Delta V_i$, Å ³	α_L , 10 ⁴ К ⁻¹
Поливинилхлорид (ПВХ) 	48,9	0,94
Поли-4-хлорстирол 	96,4	0,78
Поли-2,6-хлорстирол 	107	0,79
Полифениленсульфид 	73,8	0,88

Таблица 8. (окончание)

Структура	$\sum_i \Delta V_{i,}$ $\text{\AA}^3$	$\alpha_L,$ 10^4 K^{-1}
Поли-2,6-диметилфениленоксид 	92	0,72
Поликарбонат 	239	0,74
Полиэфирэфиркетон 	262	0,77
Полиэфиркетон 	178	0,74
Полисульфон 	399	0,68
Полиарилат Ф-2 	390	0,56
Полиимид Ultem 	520	0,64

6. Прогнозирование модуля упругости композитов на основе смесей поливинилхлорида с рядом ароматических полимеров

Рассмотрим способы прогнозирования модуля упругости материалов на основе смесей совместимых и несовместимых полимеров. Эти материалы содержат тонкие дисперсии одного из полимеров в полимерной матрице другого полимера. Проанализируем варианты: дисперсия твёрдого аморфного полимера определённого химического строения в твёрдой аморфной матрице полимера другого химического строения; дисперсия частиц минерального наполнителя в матрице композита на основе смеси органических полимеров. Зависимости модулей упругости от мольной, весовой и объёмной долей определяются ван-дер-ваальсовым объёмом компонентов, молекулярной массой повторяющихся звеньев, плотностью компонентов. Построим зависимости модуля упругости смесей поливинилхлорида с рядом полимеров, включая ароматические полиэфиры, полиэфиркетоны, полисульфон, поликарбонат. Наибольшее увеличение модуля упругости, от 2400 до 3980 МПа, даёт полипиромеллитимид анилинфталейна.

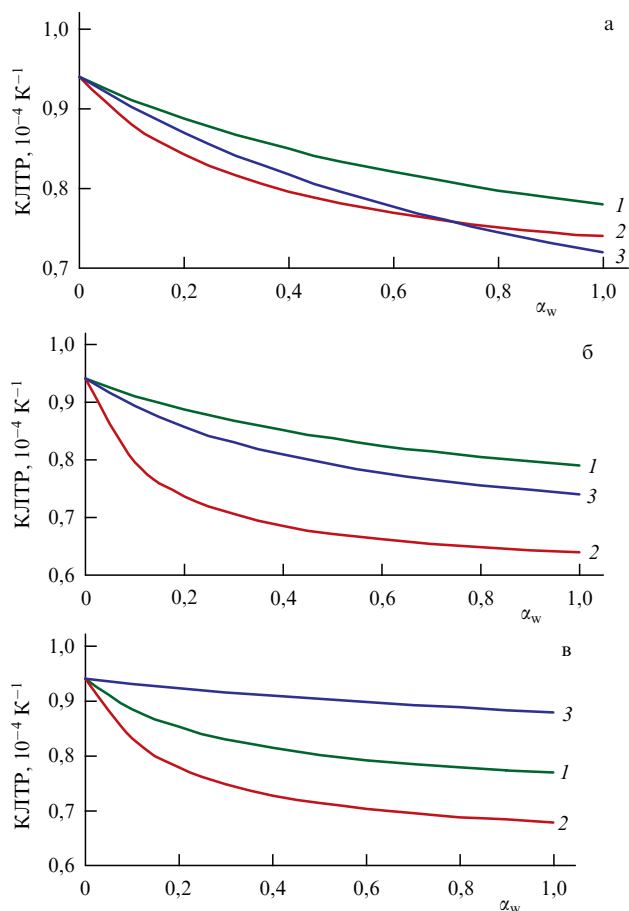


Рис. 5. Зависимости КЛТР от весовой доли второго полимера в смеси с ПВХ. (а) 1 — поли-4-хлорстирол, 2 — поликарбонат, 3 — поли-2,6-диметилфениленоксид, (б) 1 — поли-2,6-дихлорстирол, 2 — Ultem, 3 — полиэфиркетон, (в) 1 — полиэфирэфиркетон, 2 — полисульфон, 3 — полифениленсульфид [34].

Сейчас новые полимерные материалы разрабатываются, как правило, посредством создания смесей известных полимеров. К настоящему времени изучены механические свойства (прочность, модуль упругости и др.) большого количества смесей полимеров, но лишь некоторые исследования связаны с расчётными методами прогнозирования. Кратко рассмотрим эти работы. Для смесей полистирола и АБС-пластика найдено, что их механические свойства лучше, чем аналогичные свойства составляющих компонентов [35]. Авторы объясняют это хорошей совместимостью данных полимеров. В работе [36] рассмотрены различные расчётные методы оценки зависимостей модуля упругости от состава смесей. Эти зависимости часто являются экстремальными и обладают максимумами, т.е. модули упругости смесей могут превосходить средние значения для различных составов.

Исследовали морфологию и свойства смесей полистирола с сополимером стирола и акрилонитрила. Измеренные модули упругости смесей сравнивали с расчётными значениями, которые описывали с помощью теории Дои [37]. Найдено, что основную роль играет увеличение размера частиц, связанное с изменением межфазного натяжения и вязкости смесей. Влияние межфазного натяжения в несовместимых смесях полимеров изучалось в ряде работ [38–42]. Большое внимание уделяется

морфологии смесей, размерам частиц, попыткам приготвления тонкодисперсных смесей и влиянию всех этих факторов на модуль упругости и другие механические свойства [43–46].

Несмотря на наличие большого числа работ, посвящённых структуре и механическим свойствам смесей, анализируемые в настоящем обзоре вопросы не всегда находят адекватное рассмотрение. Прежде всего это относится к возможности предсказания совместимости полимеров на основе их химического строения и фазового состояния, оценке модуля упругости смеси с учётом фазового и физического состояния смешиваемых полимеров (дисперсия твёрдого полимера в эластомере, дисперсия двух твёрдых, стеклообразных или кристаллических полимеров). При этом возможно химическое взаимодействие между микрофазами. Всё перечисленное влияет на модуль упругости материалов на основе смесей полимеров. В данном обзоре рассмотрена дисперсия твёрдого полимера 1 в твёрдом полимере 2.

Для проведения анализа модуля упругости E смеси полимеров используем формулу, полученную в работе [4], и преобразуем её:

$$E = \frac{\alpha_{m,1} (\sum_i \Delta V_i)_{p1} + \alpha_{m,2} (\sum_i \Delta V_i)_{p2} + \dots + \alpha_{m,pn} (\sum_i \Delta V_i)_{pn}}{\alpha_{m,1} (\sum_i \Delta V_i)_{p1}/E_1 + \alpha_{m,2} (\sum_i \Delta V_i)_{p2}/E_2 + \dots + \alpha_{m,pn} (\sum_i \Delta V_i)_{pn}/E_n}. \quad (32)$$

В формуле (32) $(\sum_i \Delta V_i)_{p1}$, $(\sum_i \Delta V_i)_{p2}$, $(\sum_i \Delta V_i)_{pn}$ — ван-дер-ваальсовы объёмы повторяющихся звеньев (или повторяющихся фрагментов сетки) полимеров 1, 2 и n ; $\alpha_{m,1}$, $\alpha_{m,2}$ и $\alpha_{m,n}$ — мольные доли полимеров 1, 2 и n ; E_1 , E_2 и E_n — модули упругости полимеров 1, 2 и n соответственно.

В более компактной форме уравнение (32) записывается в виде

$$E = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k}{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (\sum_i \Delta V_i)_k / E_k}, \quad (33)$$

где α_k — мольная доля k -го компонента, $(\sum_i \Delta V_i)_k$ — ван-дер-ваальсов объём k -го компонента, E_k — модуль упругости k -го компонента.

Учитывая, что для двухкомпонентной системы $\alpha_{m1} + \alpha_{m2} = 1$, уравнение (33) можно представить в виде

$$E = \frac{1 + \alpha_{m2} [(\sum_i \Delta V_i)_2 / (\sum_i \Delta V_i)_1 - 1]}{1/E_1 + \alpha_{m2} [(\sum_i \Delta V_i)_2 / ((\sum_i \Delta V_i)_1 E_2) - 1/E_1]}. \quad (34)$$

В уравнении (34) $(\sum_i \Delta V_i)_1$ и $(\sum_i \Delta V_i)_2$ — ван-дер-ваальсовы объёмы повторяющихся звеньев (или повторяющихся фрагментов сетки) полимеров 1 и 2; α_{m1} и α_{m2} — мольные доли полимеров 1 и 2; E_1 и E_2 — модули упругости полимеров 1 и 2 соответственно.

Для того чтобы получить зависимость модуля упругости от весовой доли полимеров α_w , используем связь между мольной и весовой долями:

$$\alpha_{m2} = \frac{1}{1 + M_{p2}/M_{p1} (1/\alpha_{w2} - 1)}, \quad (35)$$

где M_{p1} и M_{p2} — молекулярные массы повторяющихся звеньев полимеров 1 и 2.

Тогда зависимость модуля упругости от весовой доли второго полимера α_{w2} запишется в виде

$$E = \frac{1 + \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{p2} / (\sum_i \Delta V_i)_{p1} - 1}{1 + (M_{p2}/M_{p1})(1/\alpha_{w2} - 1)}}{\frac{1}{E_1} + \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{p2} / ((\sum_i \Delta V_i)_{p1} E_2) - 1/E_1}{1 + (M_{p2}/M_{p1})(1/\alpha_{w2} - 1)}}. \quad (36)$$

Проведём оценки зависимостей модуля упругости от мольной доли второго полимера, вводимого в смесь с поливинилхлоридом. Оценки сделаны по уравнению (34), в которое входит ряд физических параметров. Эти параметры представлены в табл. 9 для полимеров разных классов, совместимых, по данным работы [34], с поливинилхлоридом. Поскольку тема обзора — прогнозирование модулей упругости для смесей полимеров, оценим все физические параметры полимеров расчётным путём. Модуль упругости при растяжении рассчитывается методом Дж. Бицерано [32] с помощью компьютерной программы DTW PDtools. Ван-дер-ваальсов объём $(\sum_i \Delta V_i)$ и плотность ρ полимеров рассчитываются с помощью программы "Каскад".

Полученные зависимости модуля упругости от мольной доли второго полимера показаны на рис. 6. Из рисунка видно, что ряд полимеров (№№ 1, 2, 3, 5, 6) несколько снижает модуль упругости поливинилхлорида при введении его в состав смеси. Другие полимеры (№№ 4, 7) повышают модуль упругости, причём при сравнительно небольших концентрациях модуль упругости быстро возрастает с увеличением концентрации добавляемого полимера, а затем возрастание замедляется.

Теперь проанализируем зависимости E от объёмной доли полимера 2. Молярная доля связана с объёмной долей следующим соотношением:

$$\alpha_{m,2} = \frac{1}{1 + (M_{p2}/M_{p1}) (\rho_{p1}/\rho_{p2}) (1/\beta_2 - 1)}, \quad (37)$$

где M_{p1} и M_{p2} — молекулярные массы повторяющихся звеньев полимеров 1 и 2, ρ_{p1} и ρ_{p2} — их плотности, β_2 — объёмная доля полимера 2.

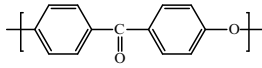
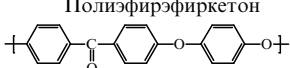
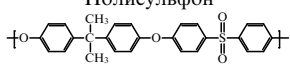
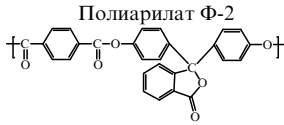
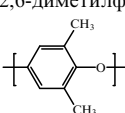
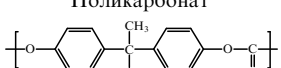
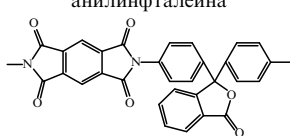
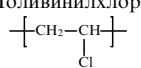
Подстановка (37) в (34) позволяет провести описание зависимости модуля упругости от объёмной доли полимера 2:

$$E = \frac{1 + \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{p2} / (\sum_i \Delta V_i)_{p1} - 1}{1 + (M_{p2}/M_{p1}) (\rho_{p1}/\rho_{p2}) (1/\beta_2 - 1)}}{\frac{1}{E_1} + \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{p2} / ((\sum_i \Delta V_i)_{p1} E_2) - 1/E_1}{1 + (M_{p2}/M_{p1}) (\rho_{p1}/\rho_{p2}) (1/\beta_2 - 1)}}. \quad (38)$$

Рисунок 7 демонстрирует зависимости E от β_2 . Эти зависимости качественно такие же, как и зависимости модуля упругости от мольной доли второго полимера. Из них видно, что модуль упругости может повыситься на сравнительно небольшую величину, но в большинстве случаев он снижается при введении в смесь второго полимера.

В работе [34] также рассчитан модуль упругости по уравнению (36) для всех концентраций минерального наполнителя и проведено сравнение с экспериментальными данными. В результате получается зависимость модуля упругости от концентрации CaCO_3 , показанная на

Таблица 9. Модули упругости ряда полимеров*

№	Полимер	Модули упругости E , МПа	Ван-дер-ваальсов объём, $(\sum_i \Delta V_i)_2$, Å ³	$\frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{(\sum_i \Delta V_i)_1}$	$\frac{M_{p2}}{M_{p1}} \frac{\rho_{p1}}{\rho_{p2}}$
1	Полиэфиркетон 	2350	178	3,574	3,613
2	Полиэфирэфиркетон 	2110	205	4,192	5,351
3	Полисульфон 	2280	312	6,380	8,165
4	Полиарилат Ф-2 	2790	390	7,975	7,940
5	Поли-2,6-диметилфениленоксид 	1890	92	1,881	2,383
6	Поликарбонат 	1780	187	3,824	4,877
7	Полипиромеллитимид анилинфталейна 	3980	409	8,364	8,314
8	Повинилхлорид 	2400	48,9	1,000	

* ρ_{p1} и ρ_{p2} — плотности полимеров 1 и 2 соответственно.

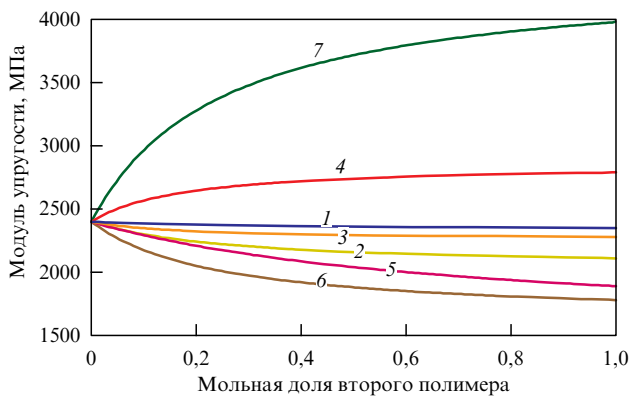


Рис. 6. Зависимости модуля упругости от мольной доли второго полимера. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 9 [34].

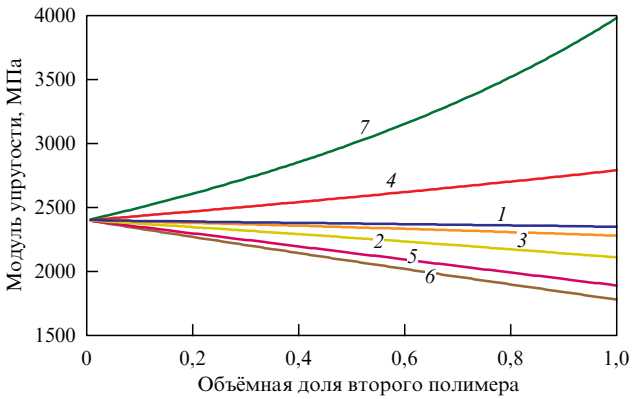


Рис. 7. Зависимости модуля упругости от объёмной доли второго полимера. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 9 [34].

рис. 8. Можно заключить, что экспериментальные значения модулей упругости совпадают с расчётными значениями.

Таким образом, возможность расчёта модулей упругости материалов на основе смесей полимеров продемонстрирована на примере дисперсии твёрдого полиме-

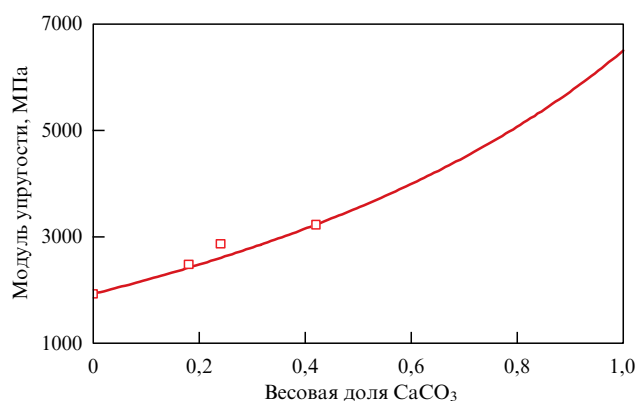


Рис. 8. Зависимость модуля упругости от весовой доли CaCO_3 по отношению к древесному наполнителю. Кривая — результат расчёта, квадраты — результаты эксперимента [34].

ра 1 в твёрдом полимере 2, а также на примере дисперсии минерального наполнителя в твёрдой полимерной матрице. Зависимости модулей упругости от мольной и объёмной доли обладают различной формой, связанной с ван-дер-ваальсовым объёмом компонентов, молекулярной массой повторяющихся звеньев, плотностью компонентов. Установлено, что модуль упругости возрастает с увеличением концентрации полимеров в смеси с ПВХ, имеющими высокую температуру стеклования. Добавление минерального наполнителя в смесь ПВХ с природными полимерами способствует возрастанию модуля упругости.

7. Влияние растворителя (пластификатора) на предел вынужденной эластичности и вязкость

В работе [47] проведён анализ влияния химического состава и концентрации компонентов смеси полимер – растворитель (пластификатор) на предел вынужденной эластичности и вязкость и развита соответствующая расчётная схема. Учтены химическое строение полимера и растворителя, межмолекулярное взаимодействие между полимером и растворителем, ван-дер-ваальсов объём и молекулярная масса повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя, концентрация растворителя. Получены температурные зависимости вязкости. Расчётная схема компьютеризована и включена в отдельную опцию программы "Каскад".

Реологические свойства растворов полимеров важны как для теории, так и для практики. Последнее связано с тем, что ряд процессов переработки полимеров связан с использованием их растворов. Некоторые полимерные материалы, такие как поливинилхлорид, практически всегда используются в пластифицированном виде. Поэтому вопросы, связанные с разработкой расчётных схем, позволяющих предсказывать такие свойства полимеров, как предел вынужденной эластичности и вязкость в зависимости от химического строения полимера и растворителя (пластификатора), остаются актуальными.

Сначала рассмотрим анализ предела вынужденной эластичности. Термин *вынужденная эластичность* применим к стеклообразному состоянию полимеров. Поэтому прежде всего надо определить интервал концентраций растворителя (или пластификатора), обеспечивающий стеклообразное состояние пластифицированного

Таблица 10. Физические параметры системы ПММА – ДБФ

Параметр	ПММА	ДБФ
Ван-дер-ваальсов объём, $\text{\AA}^3$	96,4	280
Предел вынужденной эластичности, МПа	62,3 (при 40 °С)	—
Молекулярная масса, M_0	100 (для повторяющегося звена)	278

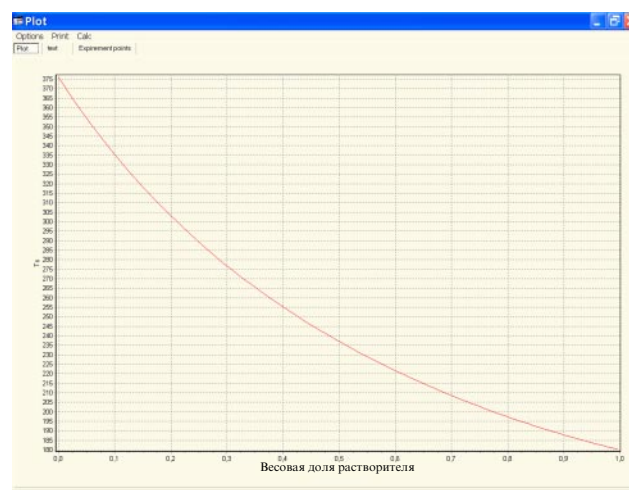


Рис. 9. Зависимость температуры размягчения ПММА T_g от весовой доли ДБФ [4].

полимера. В качестве примера рассмотрим систему полиметилметакрилат (ПММА)–дибутилфталат (ДБФ). Для этой системы имеем приведённые в табл. 10 параметры, позволяющие определить зависимость температуры стеклования от концентрации пластификатора. Расчёты проведены с помощью программы "Каскад".

Зависимость температуры размягчения T_g от весовой доли ДБФ показана на рис. 9 (получена сканированием с экрана дисплея). Можно увидеть, что введение весовой доли 0,23 ДБФ в ПММА приводит к появлению высокоэластического состояния при комнатной температуре, поскольку при такой концентрации ДБФ температура стеклования $T_g = 293 \text{ K}$.

Следующий шаг расчёта состоит в оценке предела вынужденной эластичности $\sigma_{e,T}$ как при данной температуре, так и при температуре стеклообразного состояния, близкой к температуре стеклования полимера. Такая оценка может быть получена с помощью упрощённого выражения [32], согласно которому

$$\sigma_{e,T} = 0,028 E_T, \quad (39)$$

где E_T — модуль Юнга стеклообразного полимера при температуре T , рассчитываемый по формуле

$$E_T = 2(1 + \nu_T) G_T = 3(1 - 2\nu_T) B_T. \quad (40)$$

Здесь G_T — модуль сдвига стеклообразного полимера при температуре T ,

$$G_T = \frac{3(1 - 2\nu_T)}{2(1 + \nu_T)} B_T, \quad (41)$$

B_T — объёмный модуль, зависящий от T ,

$$B_T = 8,23333 E_{\text{coh}} \left(\frac{5V_{M,0}^4}{V_{M,T}^5} - \frac{3V_{M,0}^2}{V_{M,T}^3} \right), \quad (42)$$

где $V_{M,0}$ — молярный объём при $T = 0$, $V_{M,T}$ — молярный объём при температуре T , E_{coh} — молярная энергия когезии (которая может быть рассчитана с помощью программы "Каскад"), v_T — коэффициент Пуассона (стеклообразного состояния), зависящий от T :

$$v_T = v_0 + \frac{50T}{T_g} \{0,00163 + \exp[0,459(T - T_g - 13)]\}, \quad (43)$$

$$v_0 = v_{298\text{ K}} - \frac{14900}{T_g} \{0,00163 + \exp[0,459(285 - T_g)]\}, \quad (44)$$

$$v_{298\text{ K}} = 0,513 - 3,054 \times 10^{-6} \frac{V_w}{I_m},$$

V_w — ван-дер-ваальсов объём, I_m — длина повторяющегося звена полимера в полностью вытянутой конформации.

Оценка показывает, что предел вынужденной эластичности при $T = 40^\circ\text{C}$ равен 63 МПа, а при $T = 75^\circ\text{C}$ (близкой к температуре стеклования ПММА) он составляет 10,6 МПа. Согласно принципу, изложенному в [48–50], предел вынужденной эластичности определяется из следующего уравнения:

$$\sigma_e = \frac{(1 - \alpha_{m,s})(\sum_i \Delta V_i)_p + \alpha_{m,s}(\sum_i \Delta V_i)_s}{(1 - \alpha_{m,s})(\sum_i \Delta V_i)_p / \sigma_{e,p} + \alpha_{m,s}(\sum_i \Delta V_i)_s / \sigma_{e,s}}, \quad (45)$$

где $\alpha_{m,s}$ — молярная доля растворителя, $(\sum_i \Delta V_i)_p$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, $(\sum_i \Delta V_i)_s$ — ван-дер-ваальсов объём молекулы растворителя, $\sigma_{e,p}$ — предел вынужденной эластичности полимера при данной температуре, $\sigma_{e,s}$ — "предел вынужденной эластичности" растворителя.

Так как величина предела вынужденной эластичности измеряется в стеклообразном состоянии системы (в нашем случае в системе полимер–растворитель), соотношение (45) действует только в фиксированном интервале концентраций растворителя, и оно должно быть трансформировано в следующую формулу:

$$\sigma_e = \frac{(1 - \alpha_{m,s+p})(\sum_i \Delta V_i)_p + \alpha_{m,s+p}(\sum_i \Delta V_i)_{s+p}}{(1 - \alpha_{m,s+p})(\sum_i \Delta V_i)_p / \sigma_{e,p} + \alpha_{m,s+p}(\sum_i \Delta V_i)_{s+p} / \sigma_{e,s+p}}, \quad (46)$$

где $\alpha_{m,s+p}$ — молярная доля смеси полимер–растворитель, $(\sum_i \Delta V_i)_{s+p}$ — ван-дер-ваальсов объём упомянутой выше смеси, которая является критической, т.е. если концентрация растворителя превышает критическую, то смесь переходит в высокоэластическое состояние; $\sigma_{e,s+p}$ — предел вынужденной эластичности для системы полимер–растворитель, обладающей критической концентрацией растворителя.

В нашем случае критическая весовая доля растворителя равна 0,23, как можно увидеть из рис. 9. Молярная концентрация α_m связана с весовой концентрацией α_w формулой (35). Получаем, что критическая молярная концентрация растворителя $\alpha_m = 0,097$.

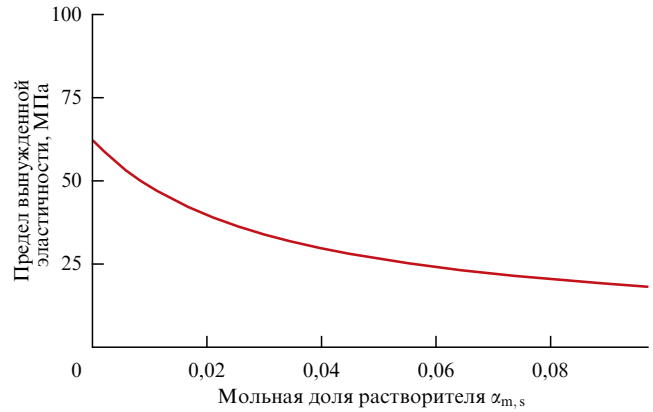


Рис. 10. Зависимость предела вынужденной эластичности от молярной доли ДБФ. $T = 40^\circ\text{C}$ [4].

Формула (46) справедлива внутри интервала $\alpha_{e,s+p}$ от 0 до 1, и при $\alpha_m = 0,097$ ван-дер-ваальсов объём рассчитывается как

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{s+p} = (1 - 0,097) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_p + 0,097 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s = 114,2 \text{ \AA}^3. \quad (47)$$

Согласно формуле (46) следует записать (принимая во внимание все физические параметры, рассчитанные выше)

$$\sigma_e = \frac{96,4 + 183,5\alpha_{m,s}}{1,547 + 48,3\alpha_{m,s}}. \quad (48)$$

Соотношение (48) справедливо в интервале $\alpha_{m,s}$ от 0 до 0,097. Зависимость предела вынужденной эластичности от молярной доли растворителя (пластификатора) показана на рис. 10.

Если требуется выразить (48) через весовую долю растворителя $\alpha_{w,s}$, то надо подставить формулу (35) в соотношение (48):

$$\sigma_e = \frac{96,4 + \frac{183,5}{1 + (M_s/M_p)(1/\alpha_{w,s} - 1)}}{1,547 + \frac{48,3}{1 + (M_{p2}/M_{p1})(1/\alpha_{w,s} - 1)}}. \quad (49)$$

Соотношение (49) справедливо внутри интервала $\alpha_{w,s}$ от 0 до 0,23 для рассматриваемой системы ПММА + ДБФ. Учитывая, что в рассматриваемом примере $M_s = 278$ и $M_p = 100$, получаем

$$\sigma_e = \frac{96,4 + 183,5/(2,78/\alpha_{w,s} - 1,78)}{1,547 + (48,3/2,78/\alpha_{w,s} - 1,78)}. \quad (50)$$

Зависимость предела вынужденной эластичности от весовой доли растворителя показана на рис. 11. Подобные зависимости могут быть получены в любом температурном интервале стеклообразного состояния для систем полимер–растворитель (пластификатор).

В случае ПММА и ДБФ уравнение (46) трансформируется в следующее:

$$\sigma_e = \frac{96,4 + 183,5\alpha_{w,s}}{(\sum_i \Delta V_i)_p / \sigma_e + 48,3\alpha_{w,s}}, \quad (51)$$

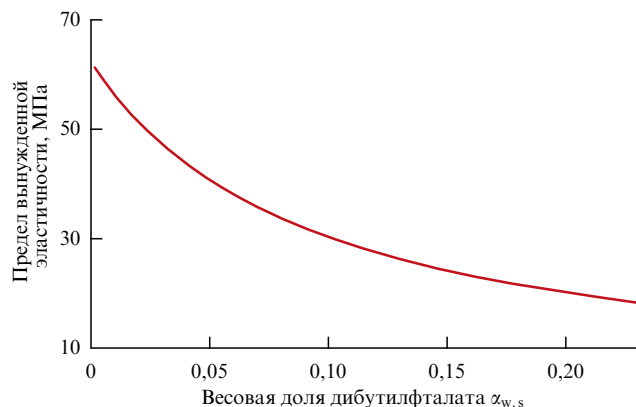


Рис. 11. Зависимость предела вынужденной эластичности от весовой доли ДБФ. $T = 40^\circ\text{C}$ [4].

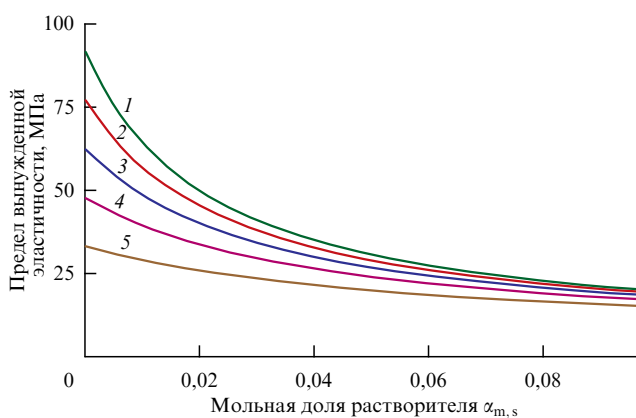


Рис. 12. Зависимости предела вынужденной эластичности от молярной доли ДБФ. Числа у кривых обозначают температуру: 1 — 20°C , 2 — 30°C , 3 — 40°C , 4 — 50°C , 5 — 60°C [4].

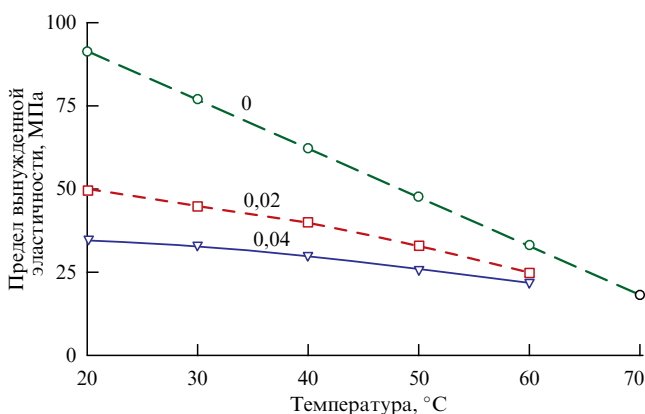


Рис. 13. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности. Числа у кривых обозначают молярную долю пластификатора ДБФ [4].

где $(\sum_i \Delta V_i)_p$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, σ_e — предел вынужденной эластичности полимера, $\alpha_{m,s}$ — молярная доля растворителя.

Формула (51) справедлива в интервале $\alpha_{m,s}$ от 0 до 0,097. Величина σ_e зависит от температуры и может быть рассчитана по ЭВМ-программе PDTools с использованием метода Дж. Бицерано [32]. Величины предела вынужденной эластичности для ПММА при различных температурах приведены в табл. 11.

Таблица 11. Расчётные величины σ_e при различных температурах для ПММА

Температура $^\circ\text{C}$	Предел вынужденной эластичности, МПа
20	91,6
30	77,0
40	62,3
50	47,6
60	33,0
70	18,3

Используя значения, приведённые в табл. 11, можно рассчитать величины предела вынужденной эластичности в зависимости от концентрации пластификатора ДБФ. Эти зависимости показаны на рис. 12. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности представлены на рис. 13.

Таким образом, анализ влияния температуры, химического строения компонентов смеси полимера и пластификатора и их концентрации на предел вынужденной эластичности вполне возможен.

8. Вязкость пластифицированных полимеров

Теперь рассмотрим анализ вязкости в зависимости от концентрации растворителя (пластификатора). Согласно работе [51] зависимость вязкости от объёмной доли растворителя описывается соотношением

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho + \{ \alpha_{v,p} [0,025 + \Delta \alpha (T - T_{g,p})] + (1 - \alpha_{v,p}) [0,025 + \alpha_s (T - T_{g,s})] \}^{-1}, \quad (52)$$

где B — комбинированная константа, включающая молекулярную массу, ρ — концентрация полимера, $\alpha_{v,p}$ — объёмная доля полимера, $\Delta \alpha$ — разность между термическими коэффициентами расширения при температурах T , меньших и больших температуры стеклования полимера T_g , α_s — коэффициент термического расширения растворителя (пластификатора), $T_{g,s}$ — температура стеклования растворителя, $\Delta \alpha = \alpha_L - \alpha_G$, α_L и α_G — коэффициенты термического расширения полимера в высокоэластическом и стеклообразном состоянии соответственно.

Величина ρ определяется формулой

$$\rho = \frac{g_p}{v_p + v_s} = \frac{g_p}{g_p/\rho_p + g_s/\rho_s} = \frac{1}{1/\rho_p + g_s/(\rho_s g_p)}, \quad (53)$$

где g_p — вес полимера в растворе, g_s — вес растворителя, ρ_p — плотность полимера, ρ_s — плотность растворителя, v_p — объём полимера, v_s — объём растворителя.

Выразим величину ρ через объёмную долю полимера

$$\alpha_{v,p} = \frac{v_p}{v_p + v_s} = \frac{1}{1 + v_s/v_p} = \frac{1}{1 + g_s \rho_p / (\rho_s g_p)}. \quad (54)$$

Из формулы (54) имеем

$$\frac{g_s}{g_p} = \frac{(1/\alpha_{v,p} - 1)\rho_s}{\rho_p}. \quad (55)$$

Подставляя (55) в (54), получаем

$$\rho = \rho_p \alpha_{v,p} \cdot \quad (56)$$

Величина B может быть определена из уравнения (52), если известна вязкость η при данной температуре T для исходного полимера, не содержащего растворитель. В этом случае $\alpha_{v,p} = 1$ и уравнение (52) трансформируется в следующее соотношение:

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho_p + [0,025 + \Delta \alpha (T - T_{g,p})]^{-1}. \quad (57)$$

Вязкость η может быть рассчитана с помощью уравнения Бицерано [32]; для интервала $T_g < T < 1,2T_g$ используется следующее уравнение для расчёта нулевой вязкости сдвига $\eta_{cr,T}$ в зависимости от T :

$$\log_{10} \frac{\eta_{cr,T}}{\eta_{cr,1,2T_g}} = 26,32 \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 - 11,11 \frac{T_g}{T} - 9,02. \quad (58)$$

Для $T > 1,2T_g$ используется следующее соотношение:

$$\log_{10} \frac{\eta_{cr,T}}{\eta_{cr,1,2T_g}} = \frac{(T_g - T)E_\eta}{2,3RT_g}, \quad (59)$$

где $\eta_{cr,1,2T_g}$ — нулевая вязкость сдвига при $1,2T_g$, E_η — энергия активации вязкого течения,

$$E_\eta = \left(\frac{H_\eta}{M} \right)^3, \quad (60)$$

$H_\eta = H_\eta^{\text{sum}} + H_\eta^{\text{str}}$ — температурная функция вязкости, $H_\eta^{\text{sum}} = 177,7J + 2,2N_{H_\eta}$ — сумма групповых вкладов в молярную температурную функцию вязкости, $N_{H_\eta} = 5N$ (сложноэфирная группа в акриловых полимерах) — N (все другие типы сложноэфирных групп) — $20N$ (карбонатная группа) — $7N$ (амидная группа) + $6N$ (простая эфирная группа) — $3N_{Cl} - N_{Br} + 5N$ (сульфоновая группа) — $10N_{Si} + 3N$ (шестичленные неконцевые ароматические кольца) + $8N_{C=C} + 4N$ (углеродные атомы, связанные с четырьмя неводородными атомами, т.е. с $\delta = \delta^v = 4$) + $2N$ (атомы углерода, связанные с тремя неводородными атомами и с одним атомом водорода, т.е. с $\delta = \delta^v = 3$),

$$J = 1,474N - 0,929N_H + 4,1128^0\chi^v + 0,9778N_k,$$

$N_k = 5N$ (амидная группа) + $7N$ (цианидная группа) + $15N$ (карбонатная группа) + $5N_{Cl} + 13N_{Br} + 4N$ (гидроксильная группа) — $3N$ (простая эфирная группа) — $5N_{C=C} + 3N$ (сульфоновая группа) — $3N$ (сложноэфирная группа в акриловых полимерах) — $5N$ (изолированный насыщенный алифатический углеводородный цикл, т.е. циклогексил или цикlopентил); $^0\chi^v$ — индекс связности валентности n -го порядка. (См. детально в [32].)

Окончательное уравнение для расчёта вязкости в зависимости от объёмной доли полимера выглядит так:

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho_p \alpha_{v,p} + \{ \alpha_{v,p} [0,025 + (\alpha_L - \alpha_G)(T - T_{g,p})] + (1 - \alpha_{v,p}) [0,025 + \alpha_s (T - T_{g,p})] \}^{-1}. \quad (61)$$

Параметры полимера ρ_p , $T_{g,p}$, α_L и α_G рассчитываются с помощью программы "Каскад". Величина вязкости η при данной температуре T рассчитывается методом Бицерано [32]; величина α_s берётся из эксперимента или принимается равной $\alpha_s \approx 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Приведём пример расчётов системы полистирол (ПС) — толуол. Для этой системы при $T = 410 \text{ K}$ величина

Таблица 12. Величины вязкости ПС

Температура, К	Вязкость, $\ln(\eta [\text{H c м}^{-2}])$
390	19,69
400	17,45
410	15,39
420	13,48
430	11,72
440	10,09
450	8,58
460	4,06

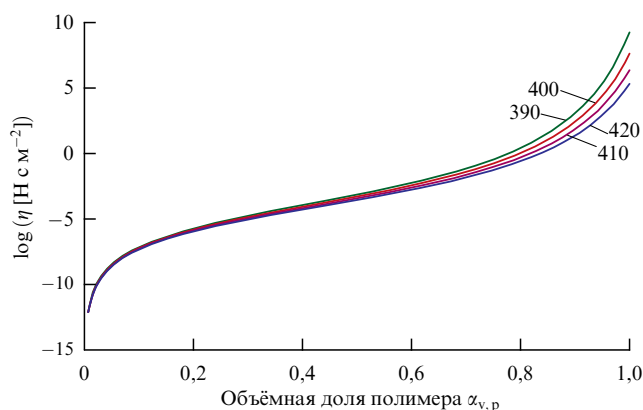


Рис. 14. Зависимость вязкости ПС от объёмной доли полимера. Числа у кривых обозначают температуру в кельвинах [4].

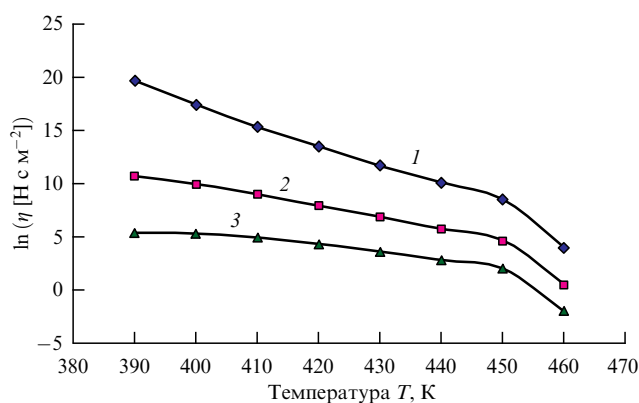


Рис. 15. Температурные зависимости сдвиговой вязкости. Числа у кривых обозначают объёмную долю $\alpha_{v,p}$ полимера: 1 — 1,0, 2 — 0,95, 3 — 0,90 [4].

на $\ln(\eta [\text{H c м}^{-2}]) = 15,386$, $\ln B = 11,1$, $\rho_p = 1,06 \text{ г см}^{-3}$, $T_{g,p} = 376 \text{ K}$, $T_{g,s} = 178 \text{ K}$, $\alpha_L = 6,41 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_G = 2,55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_s = 1,07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Зависимость $\log \eta$ от объёмной доли $\alpha_{v,p}$ ПС показана на рис. 14.

Параметр B в уравнении (52) может быть рассчитан по формуле (57), если величина вязкости η_0 для исходного полимера известна. Величины вязкости η , определённые при разных температурах, приведены в табл. 12. Результаты расчётов для системы ПС — толуол показаны на рис. 15.

Таким образом, анализ влияния температуры, химического состава и содержания обоих компонентов на предел вынужденной эластичности и вязкость может быть проведён для различных смесей полимер–растворитель. Компьютеризованный процесс расчёта позволяет проводить анализ в автоматическом режиме после изображения химического строения полимера и растворителя.

9. Об использовании автоколебаний, возбуждающихся при деформации полимерных плёнок, в актюаторах наномеханических устройств

В работе [52] проанализированы полимеры, которые могут быть использованы в актюаторах наномеханических устройств. Рассмотрены пути повышения длительности их работы и тепловые эффекты при возбуждении автоколебаний в диапазоне частот 200–250 Гц. Существует целый ряд задач, для решения которых требуется создание исполнительных микро- или наномеханических устройств, позволяющих преобразовывать один тип механического движения (допустим, перемещение) в другой (например, в колебания). Такого рода устройства, преобразующие энергию входного сигнала (электрического, оптического, механического или др.) в выходной сигнал (например, в управляемое движение), получили название актюаторов [53].

К числу распространённых типов микро- и наноэлектромеханических устройств относятся пьезоэлектрические актюаторы [54], широко используемые в акустике. Обычно в макроскопических устройствах применяют керамические пьезоэлектрики (цирконат-титанат свинца — ЦТС), для работы которых требуется высокое напряжение (~150 В). Типичные примеры актюаторов такого рода рассмотрены в [55].

В случае автономных наноустройств, исключающих использование высокого напряжения, требуются иные решения. Один из таких путей — разработка полимерных систем, в которых автоколебания будут непрерывно возбуждаться в диапазоне частот 200–250 Гц. Ниже на основании экспериментального материала по исследованию автоколебаний в различных полимерах будут сформулированы требования к их температурам стеклования, рассмотрены пути реализации систем для поддержания этих колебаний с минимальными затратами энергии.

В работе [56] приведены результаты исследований автоколебаний ряда полимеров: полиамида (ПА-6), поливинилхлорида (ПВХ), аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Выбор полимеров определялся тем, что использовались результаты экспериментов, в которых не применялись металлические пружины при растяжении образцов (комментарий об использовании пружин см. в примечании к табл. 13). Исключение составляет ПА-6, для которого результаты эксперимента корректировались по данным для ПВХ и ПЭТФ. Поскольку авторов исследований перечисленных полимеров интересовали свои задачи, постараемся привести эти данные к критической скорости растяжения v_{str} , при которой возбуждаются автоколебания, и соответствующей ей частоте ω .

Для определения ω и v_{str} воспользуемся данными работы [57], в которой на основании нелинейной модели, состоящей из двух элементов Александрова–Лазуркина, соединённых под определённым углом [58], получены аналитические выражения для v_{str} и ω в стационарном

режиме (когда амплитуда и частота колебаний не меняются во времени).

Согласно [57] выражения для ω и v_{str} имеют следующий вид:

$$\omega \cong \frac{0,3}{4\tau_1} \left(3 + \frac{K_3}{K_1} \right) \left(\frac{v}{v_{\text{str}}} \right)^2, \quad (62)$$

$$v_{\text{str}} = \frac{3l_0}{8\tau_1} \left[3 \left(1 + 3 \frac{K_1}{K_3} \right) \right]^{0,5} \frac{K_1}{K_3}, \quad (63)$$

где τ_1 — время релаксации полимера, K_3 и K_1 — коэффициенты упругости, связанные с деформацией упругих связей как внутри макромолекулы, так и между макромолекулами соответственно; v и v_{str} — скорость растяжения полимера и скорость растяжения, при которой начинают возбуждаться автоколебания, соответственно, l_0 — линейный размер области, в которой возбуждаются автоколебания.

Выполним некоторые оценки. Пусть коэффициент упругости K_3 связан с деформацией химических связей, а K_1 — с деформацией ван-дер-ваальсовых связей, тогда $K_1/K_3 \ll 1$ и выражения (62) и (63) можно упростить:

$$\omega \cong \frac{0,075}{\tau_1} \frac{K_3}{K_1} \left(\frac{v}{v_{\text{str}}} \right)^2, \quad (64)$$

$$v_{\text{str}} = \frac{0,65l_0}{\tau_1} \frac{K_1}{K_3}. \quad (65)$$

Из выражений (64), (65) можно получить следующее соотношение для оценки v_{str} как функции от скорости растяжения образца v , частоты автоколебаний ω и начальной длины образца l_0 :

$$v_{\text{str}} = \frac{0,115v^2}{l_0\omega} \left(\frac{K_3}{K_1} \right)^2. \quad (66)$$

Полагая, что при дальнейших оценках у полимеров K_1/K_3 одного порядка, из уравнения (66) оценим значение K_1/K_3 при $v/v_{\text{str}} = 1$. При $l_0 = 10$ мм (длина рабочей части образца), $v_{\text{str}} = 12,4$ мм мин⁻¹ = 0,207 мм с⁻¹, $\omega_{\text{str}} = 2\pi/T_{\text{str}}$, $T_{\text{str}} \sim 1$ с, согласно [59] для ПЭТФ, получим $K_1/K_3 = 0,0195$, а выражение (66) примет следующий вид:

$$v_{\text{str}} = \frac{302v^2}{l_0\omega}. \quad (67)$$

В таблице 13 приведены результаты оценок v_{str} и частот колебаний, возбуждающихся при v_{str} для рассмотренных полимерных систем.

Оценки показывают, что с возрастанием температуры стеклования полимера T_g критическая скорость возбуждения автоколебаний уменьшается. Последнее означает, что для привода актюаторов должны быть использованы полимеры, у которых $T_g > 355$ К. К категории таких полимеров можно отнести полиметилстирол ($T_g = 436$ К), поликарбонат ($T_g = 422$ К).

Определим, при какой скорости растяжения v возбуждаются автоколебания с частотой 250 Гц в образцах из полиметилстирола (ПМС) и поликарбоната (ПК). Соответствующее выражение, которое можно получить из уравнения (67), будет иметь следующий вид:

$$17,65 \left(\frac{l_0}{v_{\text{str}}} \right)^{0,5} = \frac{v}{v_{\text{str}}}, \quad (68)$$

Таблица 13. Параметры автоколебаний некоторых полимеров по данным работы [60]

Полимер	T_g , К	Начальная длина образца l_0 , мм	Толщина образца, δ , мм	Критическая скорость растяжения**, мм мин ⁻¹	Частота автоколебаний, Гц
ПА-6 (с дополнительной пружиной)*	335	20	0,2	22,8 (50)	0,2
ПВХ (без пружины)	355	30	0,9	15,8 (40)	2,7
ПЭТФ (без пружины)	353	50	0,25	14,4 (30)	~ 1
* Так как возбуждения автоколебаний при очень большой податливости образца не происходит, последовательно с образцом устанавливали мягкую пружину [59].					
** В скобках указана скорость растяжения образца.					

Таблица 14. Зависимости скорости растяжения образца для возбуждения автоколебаний с частотой 250 Гц от температуры стеклования полимеров

Полимер	T_g , К	Время релаксации τ_1 , мин	Критическая скорость растяжения, мм мин ⁻¹	Скорость растяжения, мм мин ⁻¹	Начальная длина образца, l_0 , мм
ПЭТФ	353	0,044	14,4	474	50
ПК	422	8,93	0,014	6,6	10
ПМС	436	26,24	0,0048	3,87	10

где скорости имеют размерность [мм мин⁻¹], l_0 измеряется в миллиметрах.

Для оценки v из выражения (68) должна быть известна v_{str} , которую в общем случае можно определить из выражения (65). Но если в случае полимеров, приведённых в табл. 13, все необходимые параметры можно получить из экспериментальных данных, то для ПМС и ПК нам известны только их T_g . Поэтому для оценки времён релаксации τ_1 ПМС и ПК воспользуемся теорией абсолютных скоростей реакций, зависимостью энергии активации от T_g [61] и экспериментальными данными по ПА-6 и ПЭТФ. Вычисления по формуле (65) дают: $\tau_1^{PA-6} = 0,011$ мин, $\tau_1^{PET} = 0,044$ мин, а в общем случае

$$\ln \frac{\tau_1^{new}}{\tau_1^{PET}} = 0,077 (T_g^{new} - T_g^{PET}), \quad (69)$$

где τ_1^{new} — время релаксации нового полимера.

В таблице 14 приведены времена релаксации, вычисленные по формуле (69), и скорости растяжения образца для возбуждения автоколебаний с частотой 250 Гц. В случае ПМС при растяжении образца в 1,5 раза можно добиться возбуждения автоколебаний в течение 1,3 мин.

Для определения температуры образца T , соответствующей найденным временам релаксации (см. табл. 14) для ПЭТФ и ПМС, воспользуемся уравнением Вильямса – Лэндела – Ферри

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{C_2 + T - T_g}, \quad (70)$$

где $a_T = \tau(T)/\tau(T_g)$, T_g — температура стеклования исследуемого полимера, C_1 и C_2 — константы материала.

В дальнейшем при определении T в качестве C_1 и C_2 возьмём их средние значения $\langle C_1 \rangle$ и $\langle C_2 \rangle$, вычисленные по данным работы [60] для полимеров. В (70) $C_1 = 39$, а $C_2 = 52$ К. При определении a_T в качестве $\tau(T_g)$ возьмём его среднее значение $\langle \tau(T_g) \rangle$ по данным [62] для аморфных полимеров, т.е. $\langle \tau(T_g) \rangle = 40$ с.

Вычисления с помощью уравнения (69) при принятых выше допущениях дают для ПЭТФ $T = 381$ К (нагрев до температуры 108 °С, почти как в работе [59], когда полимер переходит в высокоэластическое состояние), а для ПМС $T = 437$ К = 164 °С, т.е. происходит разогрев образца при возбуждении автоколебаний.

Таким образом, рассмотренный выше механизм возбуждения автоколебаний при растяжении полимеров вполне адекватно описывает соответствующие процессы. Подобрав полимерный материал, в котором возбуждаются автоколебания в полимерной плёнке с заданными геометрическими размерами, можно обеспечить работу актюатора с минимальными затратами энергии. В случае ПВХ, где наблюдаются колебания двух типов [60], предпочтение было отдано более высокой частоте, так как низкой частоте соответствует критическая скорость, превышающая скорость растяжения. При оценке критической скорости растяжения ПА-6 был использован следующий приём. Так как частоте автоколебаний, полученной при испытании образца с пружиной, соответствует критическая скорость растяжения v_{str} , превосходящая скорость растяжения образца, v_{str} определили через среднее значение $\langle v/v_{str} \rangle \sim 2,3$, найденное по данным для ПВХ и ПЭТФ и скорость растяжения образца ПА-6.

10. Расчёт вязкости дисперсий сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем в расплаве полимера и в низкомолекулярной жидкости

В работе [63] получены выражения для динамической вязкости расплава полимера в присутствии сферических наночастиц с адсорбционным полимерным слоем и без него. Также получено выражение для относительной вязкости дисперсий сферических наночастиц с адсорбционным слоем амфифильного сополимера-стабилизатора в водной среде. Эти выражения связывают вязкость дисперсных систем с молекулярной массой и химическим

строением полимера, а также с концентрацией и величиной радиуса наночастиц с учётом наличия адсорбционного полимерного слоя. Рассчитана средняя величина радиуса наноразмерных частиц серебра с адсорбционным слоем амфифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты в водной среде. Расчётные значения радиусов сравнили с экспериментальными величинами, полученными методом динамического рассеяния света, и нашли хорошее согласие между ними.

При получении нанокомпозитных конструкционных полимерных материалов и тонких плёнок с заданным комплексом свойств большое значение имеют такие параметры, как вязкость расплавов и растворов полимеров, молекулярная масса полимеров, а также концентрация, форма, размеры и адгезионные свойства наночастиц, их распределение в объёме дисперсионной среды.

Известен эффект снижения вязкости растворов и расплавов полимеров в присутствии небольшого количества наночастиц вследствие адсорбции полимеров в поверхностном слое, сопровождающийся нарушением структуры раствора полимера [64–67]. Наличие сил притяжения или отталкивания между полимером и наночастицами увеличивает или уменьшает время релаксации полимера в поверхностном слое, что отражается на температуре стеклования и прочностных свойствах композиционного материала [68, 69]. Размер наночастиц металла оказывает влияние на их диффузию в расплаве полимера [69]. Диаметр частиц дисперсного наполнителя в расплаве влияет на процесс образования цепочечных дисперсных структур, значительно меняющих реологические свойства нанокомпозитных систем: уменьшение размера дисперсных частиц приводит к возрастанию вероятности образования цепочечных структур, при этом возрастание вязкости системы увеличивает время, в течение которого указанные структуры образуются [70]. На примере добавок низких концентраций фуллерена и углеродных нанотрубок (объёмная концентрация $\sim 0,05$) установлено влияние формы наночастиц на вязкость и поверхностное натяжение расплава полимерных нанокомпозитов [71].

Большое внимание уделяется совместному изучению теплопроводности и вязкости наножидкостей — дисперсий химически устойчивых металлов, оксидов металлов, углеродных трубок наноразмерного диапазона в теплопроводящих жидкостях (например, в воде, этиленгликоле и их смесях или в полимерных растворах). Интерес к таким системам связан с тем, что даже малые концентрации наночастиц могут существенно изменять теплофизические свойства базовых жидкостей. При этом повышение теплопроводности наножидкостей зависит от температуры — с возрастанием температуры увеличивается коэффициент теплопроводности. Использование наножидкостей на практике связано с возможностью создания жидкого теплоносителя, позволяющего эффективно охлаждать различные электронные системы (например, серверы) при комнатной температуре охлаждающей жидкости, в отличие от традиционных низкотемпературных охладителей. Однако наряду с изменением теплопроводности при внесении наночастиц в жидкость изменяются и другие теплофизические свойства. Наиболее важной характеристикой является вязкость, так как выигрыш, полученный благодаря увеличению теплопроводности, может быть потерян из-за повышения энергетических затрат при протекании вязких наножидкостей в охлаждающей системе [72].

Вязкость дисперсии, содержащей сферические частицы, неоднократно описывалась в литературе. Предложены самые разнообразные модели и полученные на их основе уравнения, связывающие вязкость дисперсионной системы с объёмной долей дисперсных частиц. Рассмотрим кратко эти модели.

Одним из уравнений, описывающих зависимость вязкости дисперсии, содержащей сферические частицы, является уравнение Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (71)$$

где η — вязкость суспензии, η_0 — вязкость чистой жидкости, φ — объём дисперсной фазы, 2,5 — параметр, применяемый только для сферических частиц.

Другое наиболее популярное удобное полуэмпирическое уравнение для концентрационной зависимости вязкости дисперсий было предложено Муни [73]:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{2,5\varphi}{1 - (\varphi/\varphi^*)} \right], \quad (72)$$

где φ^* — так называемая критическая концентрация. Физический смысл величины φ^* — предельная величина степени наполнения твёрдыми частицами. Эта величина зависит от формы частиц и способа упаковки, т.е. от коэффициента упаковки. Например, $\varphi^* = 0,74$ в случае гексагональной упаковки твёрдых сферических частиц. Среди других популярных моделей и соответствующих уравнений можно отметить модель Кригера – Догерти [74]

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{2,5\varphi^*} \quad (73)$$

и модель Куемады [75]

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{1}{2} K\varphi \right)^{-2}, \quad (74)$$

где K принимает значения от 2,54 до 3,71.

Концентрированные суспензии [76–78] и эмульсии [78–81] исследованы Р. Палом (R. Pal). В цитируемых работах приведено большое количество экспериментальных данных, которые могут быть использованы для проверки работоспособности различных моделей, описывающих зависимости относительной вязкости суспензий и эмульсий в широком диапазоне концентраций.

Остановимся более подробно на современных моделях. В работе [82] рассмотрена роль нормальных напряжений в криволинейных потоках суспензий. Результирующее уравнение для описания относительной вязкости в зависимости от объёмной доли дисперсной фазы имеет вид

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5\varphi \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{-1} + 0,1 \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^2 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{-2} \right]. \quad (75)$$

Модель Зарага (Zarraga) и др. [83] посвящена концентрированным суспензиям, содержащим сферические частицы. Уравнение для зависимости вязкости суспензий от объёмной доли диспергированных частиц выглядит так:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[k\varphi \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{-3} \right]. \quad (76)$$

В обзоре [84] анализируется природа дивергенции в условиях низкой вязкости сдвига коллоидных дисперсий твёрдых сфер. В более поздних обзорах [85, 86] проведён анализ вязкости концентрированных суспензий жёстких моноразмерных частиц, а также бимодальных сфер. Предложено соотношение

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1 - \varphi}{1 - \varphi/\varphi^*} \right)^{2,5\varphi^*/(1-\varphi^*)}. \quad (77)$$

В работе [87] рассматриваются эффективные вязкости концентрированных суспензий мягких частиц в условиях статического и высокочастотного воздействия. Получено соотношение

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{1}{1 + 1/\varphi - 1/\varphi^*} \right)^{-2,5}. \quad (78)$$

В работах последних лет обсуждаются многочисленные модели для описания относительной вязкости суспензий [87, 88], причём в работе Фаруги (Faroughi) [88] предложено и обосновано обобщённое уравнение для суспензий и эмульсий, испытывающих устойчивое течение при низких числах Рейнольдса. Для суспензий, содержащих твёрдые частицы, уравнение записывается так:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\varphi^* - \varphi}{\varphi^*(1 - \varphi)} \right)^{2,5\varphi^*/(1-\varphi^*)}. \quad (79)$$

В работе Дёра (Dörr) с сотрудниками [89] рассматривается дискретная модель для описания относительной вязкости полидисперсных суспензий, при этом существенное внимание уделяется максимальной величине коэффициента упаковки.

В обзорных работах, посвящённых исследованию вязкостных свойств наноразмерных дисперсных систем [90–92], показано, что наножидкости обладают рядом особенностей. Их коэффициенты вязкости зависят не только от плотности упаковки (объёмной доли φ) наночастиц в соответствии с уравнением Эйнштейна и его модификациями, применимыми для высоких φ , но и от формы [93], размера [94, 95], уровня агрегации [96], температуры [97], величины pH среды [98] и даже природы частиц [99]. Эти параметры были введены в ряд уравнений, описывающих вязкость наножидкостей.

В соответствии с уравнением Грэхема [100], учитывая диаметр частиц (d_p) и расстояние между частицами (h) при малых φ , вязкость наножидкостей может быть представлена как

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5\varphi + 4,5 \left[\frac{1}{(h/d_p)(2 + h/d_p)(1 + h/d_p)^2} \right] \right). \quad (80)$$

Чен с соавторами [101] модифицировали уравнение Кригера–Догерти, учитывая влияние фракции агрегатов дисперсных частиц на упаковку:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi_a}{\varphi_m} \right)^{-2,5\varphi_m}, \quad (81)$$

где $\varphi_a = \varphi(a_a/a)^{3-D}$, a_a и a — размеры агрегатов и первичных частиц соответственно, $D = 1,8$ — фрактальный индекс для наножидкости, φ_m — максимальный объём фракции частиц, определённый экспериментально.

Масуми (Masoumi) с сотрудниками [102] предложили новую теоретическую модель для определения вязкости наножидкостей, основанную на броуновском движении наночастиц в дисперсионной среде:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{\rho_N V_b d_N^2}{72C\delta\eta_0} \right), \quad (82)$$

где ρ_N — плотность, d_N — диаметр частиц, δ — расстояние между наночастицами, C — коррекционный фактор, связанный с диаметром частиц, V_b — броуновская скорость, связанная с температурой: $V_b = (1/d_p)[18k_B T/(\pi\rho_p d_p)]^{1/2}$, где k_B — константа Больцмана, d_p — диаметр частиц, ρ_p — плотность частицы.

Эта модель может использоваться для расчёта эффективной вязкости с учётом диаметра, плотности и объёма фракции частиц.

Однако классические теоретические модели не могут предсказать вязкость наножидкостей с достаточно высокой точностью. Как показывают Рудяк с соавторами, последнее связано с диапазоном размеров наночастиц от 1 до 100 нм [103, 104]. Наименьшие частицы этого диапазона лишь в 2–3 раза превышают размеры обычных неорганических молекул. Поэтому их перемещение в дисперсионной среде может описываться системой кинетических уравнений Больцмана. В то же время процесс переноса наиболее крупных наночастиц указанного диапазона подчиняется законам броуновского движения. Различие в механизме движения частиц определяет влияние их размера на вязкость, а также эффект возрастания коэффициента вязкости с уменьшением размера частиц. Все наножидкости проявляют неньютоновские свойства при некоторой пороговой концентрации тем раньше, чем выше объёмные концентрации частиц и меньше их размер. При этом предполагается, что с ростом диаметра наночастиц снижается зависимость вязкости наножидкости от размеров частиц.

Характер зависимости коэффициента вязкости неньютоновских наножидкостей с наночастицами среднего размера при объёмных концентрациях не выше 10–15 % хорошо аппроксимируется квадратичной зависимостью от φ :

$$\eta = \eta_0 (1 + k_1(D)\varphi + k_2(D)\varphi^2), \quad (83)$$

где D — диаметр наночастиц. Константы k_1 и k_2 не только являются функциями плотности дисперсионной среды, но и зависят от соотношения масс и размеров наночастиц и молекул жидкости [105].

Некоторые уравнения для расчёта коэффициента вязкости наноразмерных дисперсных систем учитывают не только объёмную долю и диаметр наночастиц, но и толщину слоя дисперсионной среды, адсорбированной на поверхности частиц. Хосейни (Hosseini) с сотрудниками [90] предложили эмпирическое уравнение для расчёта относительной вязкости не стабилизированных полимером наночастиц оксида алюминия в воде с учётом объёмной концентрации, размера наночастиц, температуры и толщины покрывающего частицы слоя:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[m + \alpha \left(\frac{T}{T_0} \right) + \beta(\varphi_h) + \gamma \left(\frac{d}{1-r} \right) \right], \quad (84)$$

где φ_h — гидродинамический объём фракции наночастиц, d — диаметр наночастиц, r — толщина покрывающего слоя дисперсионной среды, T_0 — эталонная темпе-

ратура, T — измеряемая температура наножидкости, m — фактор, зависящий от свойств системы (жёсткости наночастиц, плотности дисперсионной среды и взаимодействия между ними), α , β , γ — константы, определяемые экспериментально.

В работе Сызранцева с соавторами [106] было модифицировано известное уравнение Бэтчелора [107], описывающее зависимость относительной вязкости суспензий микрометрового размера от объёмной концентрации частиц. В модифицированном виде, пригодном для расчёта относительной вязкости наножидкостей, оно имеет вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi(1 + K) + 6,25\varphi^2(1 + K)^2, \quad (85)$$

где

$$K = \delta\sigma_p S_{sp} + \frac{\pi}{8}(\delta\sigma_p S_{sp})^2 + \frac{\pi}{48}(\delta\sigma_p S_{sp})^3.$$

В уравнении (85) используется параметр $\varphi_{\text{eff}} = \varphi(1 + K)$ — эффективная объёмная концентрация наночастиц с учётом адсорбционного слоя дисперсионной среды толщиной δ (соизмеримой с диаметром частиц D), плотностью ρ_p и распределением частиц по размерам $f(D)$. Предполагается, что δ и ρ_p не зависят от размеров частиц. В случае частиц суспензий микрометрового размера уменьшаются удельная поверхность S_{sp} и величина адсорбционного слоя δ . При $\delta \ll D$ величина K стремится к нулю и уравнение (85) приобретает традиционный вид. Данная модификация расширяет применимость классической модели Бэтчелора для наноразмерной области дисперсных частиц, когда K стремится к единице, а присоединённый объём дисперсионной среды сопоставим с объёмом дисперсной фазы.

Рассмотренные модели описывают зависимость относительной вязкости дисперсных систем в различных интервалах концентраций и при различных размерах диспергированных частиц в зависимости от их объёмной доли. Однако эти модели не позволяют проводить расчёт относительной вязкости дисперсных систем, в которых диспергированные частицы стабилизированы полимерными покрытиями (с известным химическим строением и молекулярной массой), адсорбированными на поверхности частиц. Могут рассматриваться два варианта. В одном из них диспергированные частицы являются инертными, а в другом — обладают сильным межмолекулярным взаимодействием с молекулами дисперсионной среды. В связи с этим целью работы [64] являлась разработка расчётной схемы, которая позволяет определять характер зависимости относительной вязкости дисперсной системы от объёмной доли сферических наночастиц с учётом адсорбированного полимерного слоя. Рассматривались наночастицы серебра, стабилизированные амфифильным сополимером этилена и малеиновой кислоты.

В цитируемой работе представлены расчётные схемы, которые связывают параметры вязкости дисперсных систем с концентрацией и радиусом наночастиц с учётом химического строения и молекулярной массы адсорбционного полимерного слоя. При этом решаются две задачи:

1) прямая задача — расчёт величины относительной вязкости дисперсной системы с учётом концентрации наночастиц в адсорбированном полимерном слое, их раз-

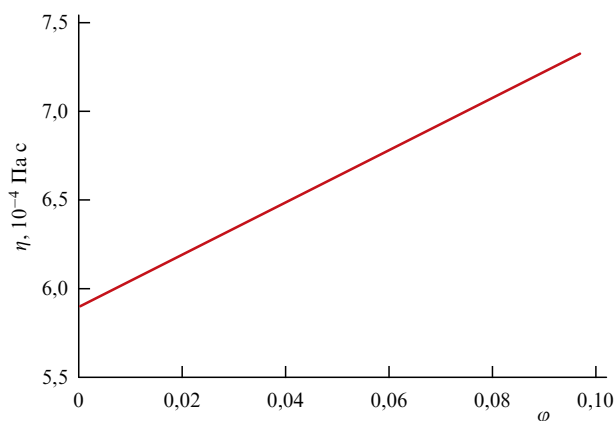


Рис. 16. Зависимость вязкости от объёмной доли наночастиц при их низкой концентрации. Зависимость рассчитана по уравнению (71) Эйнштейна [63].

мера и молекулярной массы. Такой расчёт может проводиться с помощью любого из представленных выше уравнений, в которые входит объёмная доля диспергированных частиц φ ;

2) обратная задача — расчёт размера наночастиц с адсорбционным слоем полимера на основе измерений относительной вязкости дисперсной системы. При этом для нанокомпозитных полимерных расплавов и низкомолекулярных жидкостей оценивали однослойные и многослойные полимерные покрытия наночастиц.

Для анализа использованы классические уравнения Эйнштейна (71) и Муни (72). Сразу заметим, что уравнение (71), так же как и уравнение (72), становится неприемлемым, когда в результате сильного межмолекулярного взаимодействия между молекулами жидкости и дисперсными частицами формируется стабильный адсорбционный слой.

Прежде всего рассмотрим зависимость вязкости η от φ для инертных твёрдых наночастиц. Если мы имеем расплав полимера, то вязкость η_0 рассчитывается методом Бигерано [32]. Например, для полиэтилена вязкость $\eta_0 = 5,9 \times 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $T = 430 \text{ К}$. Зависимость вязкости от объёмной доли сферических наночастиц показана на рис. 16.

Предельная концентрация $\varphi = 0,1$ введена потому, что уравнение Эйнштейна справедливо при небольшой концентрации наночастиц. Уравнение Муни справедливо в более широком интервале концентраций. Для полистирола зависимости вязкости от объёмной доли сферических наночастиц показаны на рис. 17.

Как можно увидеть, внутри узкого интервала концентраций ($< 0,1$) обе зависимости близки друг к другу, однако они резко расходятся в широком интервале концентраций наночастиц. Примеры, рассмотренные выше, демонстрируют ситуацию, когда сильное межмолекулярное взаимодействие между полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц, и молекулами растворителя или расплава отсутствует.

Теперь рассмотрим расчёт зависимости вязкости от весовой доли наночастиц, когда имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между полярными группами, находящимися на поверхности наночастиц, и молекулами растворителя или расплава. В этом случае адсорбционный слой формируется вокруг наночастицы.

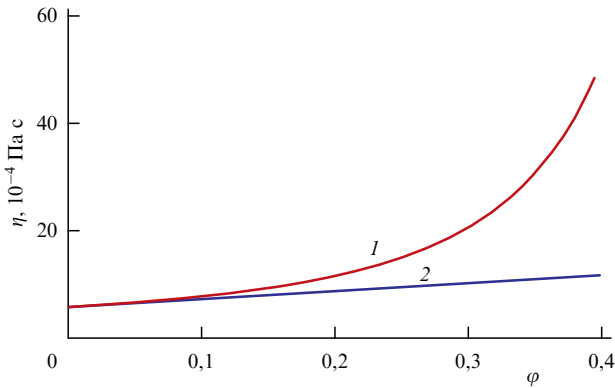


Рис. 17. Зависимость вязкости от объёмной доли наночастиц внутри широкого интервала концентраций: 1 — зависимость, рассчитанная по уравнению Муни (72), 2 — зависимость, рассчитанная по уравнению Эйнштейна (71) [63].

Поверхность одной наночастицы

$$S_{np} = 4\pi R_{np}^2, \quad (86)$$

где R_{np} — радиус наночастицы.

Объём одной сферической наночастицы

$$v_{np} = \frac{4}{3} \pi R_{np}^3. \quad (87)$$

Число наночастиц в системе

$$n_{np} = \frac{c_{np}}{g_{np}}, \quad (88)$$

где c_{np} — вес наночастиц, g_{np} — вес одной наночастицы,

$$g_{np} = \rho_{np} v_{np}, \quad (89)$$

ρ_{np} — плотность наночастицы, v_{np} — её объём.

Рассмотрим 1 г системы, содержащей полимерный расплав и наночастицы. В этой композиции c_{np} — масса наночастиц и $(1 - c_{np})$ — масса расплава. Тогда число повторяющихся звеньев полимера в композиции

$$N_c = \frac{1 - c_{np}}{M_0} N_A, \quad (90)$$

где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена.

Число повторяющихся звеньев на одну макромолекулу

$$N = \frac{M}{M_0}, \quad (91)$$

где M — молекулярная масса полимера.

Если структура расплава глобулярная, то объём глобулы имеет вид

$$V_g = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_p N}{k}, \quad (92)$$

где $(\sum_i \Delta V_i)_p$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, k — коэффициент молекулярной упаковки. Обычно для полимерных расплавов $k = 0,64$.

Радиус глобулы может быть вычислен по следующей формуле:

$$R_g = \sqrt[3]{\frac{3V_g}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3(\sum_i \Delta V_i)_p N}{4\pi k}}. \quad (93)$$

Площадь, занимаемая одной глобулой на поверхности наночастицы,

$$S_g = \pi R_g^2 = \pi \sqrt[2/3]{\frac{3(\sum_i \Delta V_i)_p N}{4\pi k}}. \quad (94)$$

Общая поверхность одной наночастицы рассчитывается с помощью формулы (86). Предельное количество глобул, которые могут быть распределены на поверхности одной наночастицы, определяется соотношением

$$\begin{aligned} n_{gl} &= \frac{S_{np}}{S_g} = \frac{4\pi R_{np}^2}{\pi \sqrt[2/3]{\frac{3(\sum_i \Delta V_i)_p N}{4\pi k}}} = \\ &= \frac{4R_{np}^2}{0,518 \sqrt[2/3]{(\sum_i \Delta V_i)_p N}} \end{aligned} \quad (95)$$

при $k = 0,64$. Принимая во внимание формулу (91), можем записать

$$n_{gl} = \frac{7,72 R_{np}^2}{\sqrt[2/3]{(\sum_i \Delta V_i)_p} \frac{M}{M_0}}. \quad (96)$$

В качестве примера рассмотрим нанокомпозитную полимерную систему на основе полиамида, параметры для которой приведены в табл. 15.

Если радиус наночастицы равен $50 \text{ \AA}$ (5 нм) и молекулярная масса полимера $M = 14000$, то величина n_{gl} , рассчитанная по формуле (91), составляет 32,6 единиц. Очевидно, что радиус одной наночастицы совместно с адсорбционным слоем полимера равен

$$\begin{aligned} R_{np+ad.1} &= R_{np} + 2R_{gl} = R_{np} + 2\sqrt[3]{\frac{3(\sum_i \Delta V_i)_p N}{4\pi k}} = \\ &= R_{np} + 1,44 \sqrt[3]{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_p \frac{M}{M_0}}. \end{aligned} \quad (97)$$

Объём одной наночастицы вместе с адсорбционным слоем:

$$v_{np+ad.1} = \frac{4}{3} \pi \left(R_{np} + 1,44 \sqrt[3]{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_p \frac{M}{M_0}} \right)^3. \quad (98)$$

Объёмная доля наночастиц, не содержащих адсорбционных слоёв, может быть рассчитана по формуле

$$\varphi = \frac{v_{np} n_{np}}{v_{np} n_{np} + V_p}, \quad (99)$$

где V_p — объём полимера в композиции.

Объёмная доля наночастиц, содержащих адсорбционные слои, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\varphi_{np+ad.1} = \frac{v_{np+ad.1} n_{np}}{v_{np+ad.1} n_{np} + V_p - v_{ad.1} n_{np}}, \quad (100)$$

Таблица 15. Параметры для нанокompозитной системы расплава полиамида-6 с наночастицами

Параметры	Величина
Молекулярная масса повторяющегося звена, M_0	113
Молекулярный вес полимера, M	14000
Ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера $(\sum_i \Delta V_i)_p, \text{\AA}^3$	116
Коэффициент молекулярной упаковки расплава, k	0,64
Вес наночастиц в 1 грамме композиции $c_{np}, \text{г}$	0,10
Радиус наночастиц $R_{np}, \text{\AA}$	50
Плотность наночастиц $\rho_{np}, \text{г см}^{-3}$	1,54
Нулевая вязкость сдвига полиамида-6 (при $T = 463 \text{ К}$) $\eta, 10^{-4} \text{ Па с}$	15,20

где $v_{ad.l}$ — объём адсорбционного слоя, приходящийся на одну наночастицу,

$$V_p = \frac{G_p}{\rho_p}, \quad (101)$$

G_p — вес полимера в композиции, ρ_p — плотность полимера.

Если мы анализируем 1 г композиции, то $G_p = 1 - c_{np}$, где c_{np} — масса наночастиц в 1 г композиции. Плотность полимера рассчитывается по формуле [2, 3]

$$\rho_p = \frac{kM_0}{N_A (\sum_i \Delta V_i)_p}. \quad (102)$$

Таким образом, получаем

$$V_p = \frac{(1 - c_{np}) N_A (\sum_i \Delta V_i)_p}{kM_0}. \quad (103)$$

Объём адсорбционного слоя выражается как

$$V_{ad.l} = n_{gl} V_{gl}. \quad (104)$$

Подставляя соотношения (92) и (96) в формулу (104), находим

$$v_{ad.l} = \frac{7,72 R_{np}^2 \sqrt[3]{(\sum_i \Delta V_i)_p}}{k}. \quad (105)$$

Подставляя формулы (88), (89), (98) и (105) в соотношение (100), можно найти выражение для объёмной доли наночастиц с адсорбционным полимерным слоем:

$$\begin{aligned} \varphi_{np+ad.l} = & \left[\left(R_{np} + 1,44 \sqrt[3]{\frac{M}{M_0} (\sum_i \Delta V_i)_p} \right)^3 \frac{c_{np}}{\rho_{np} R_{np}^3} \right] \times \\ & \times \left[\left(R_{np} + 1,44 \sqrt[3]{\frac{M}{M_0} (\sum_i \Delta V_i)_p} \right)^3 \frac{c_{np}}{\rho_{np} R_{np}^3} + \right. \\ & + \frac{(1 - c_{np}) N_A (\sum_i \Delta V_i)_p}{kM_0} - \\ & \left. - \frac{7,72 \sqrt[3]{(\sum_i \Delta V_i)_p} 3c_{np}}{4\pi \rho_{np} R_{np}} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (106)$$

Рассмотрим примеры расчётов.

Исходный полимер — полиамид-6. Параметры этого полимера приведены в табл. 15. Если адсорбированный слой отсутствует, то объёмная доля наночастиц рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{c_{np}/\rho_{np}}{c_{np}/\rho_{np} + (1 - c_{np})/\rho_p} = \\ &= \frac{c_{np}/\rho_{np}}{c_{np}/\rho_{np} + [(1 - c_{np}) N_A (\sum_i \Delta V_i)_p / (kM_0)]}. \end{aligned} \quad (107)$$

Подставляя параметры, имеющиеся в табл. 15, в формулу (107), получаем $\varphi = 0,0695$. Если на поверхности частицы сформировался адсорбционный слой, то, используя все параметры из табл. 15 и формулу (106), получим $\varphi_{np+ad.l} = 0,2226$.

Теперь найдём зависимость вязкости от весовой доли наночастиц. Тип этой зависимости определяется возможностью образования полимерного адсорбционного слоя на поверхности наночастицы.

1. Отсутствует сильное межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц. Тогда, подставляя все параметры системы из табл. 15 в уравнение (71), получаем

$$\eta = 15,2 \left(1 + \frac{1,6225c_{np}}{0,966 - 0,317c_{np}} \right). \quad (108)$$

2. Имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, локализованными на поверхности наночастиц. Тогда получаем следующую формулу:

$$\eta = 15,2 \left(1 + \frac{7,9763c_{np}}{2,0419c_{np} + 0,9661} \right). \quad (109)$$

Рисунок 18 демонстрирует зависимости вязкости от массы наночастиц, содержащихся в 1 г композиции. Все расчёты выполнены с помощью формул (108) и (109).

Далее рассчитаем подобные зависимости с помощью уравнения Муни (72). Когда отсутствует сильное межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц, получаем при подстановке параметров из табл. 15 в уравнение (72) при $\varphi^* = 0,74$ (гегсагональная упаковка):

$$\eta = 15,2 \exp \left(\frac{1,6225c_{np}}{0,966 - 1,194c_{np}} \right). \quad (110)$$

Когда проявляется сильное межмолекулярное взаимодействие, получаем следующую формулу:

$$\eta = 15,2 \exp \left(\frac{7,9763c_{np}}{0,966 - 2,2695c_{np}} \right). \quad (111)$$

Зависимости вязкости от концентрации наночастиц, рассчитанные по уравнению Эйнштейна (71), показаны на рис. 18. Зависимости вязкости от концентрации наночастиц, рассчитанные по уравнению (72) Муни, приведены на рис. 19.

Теперь рассчитаем зависимость вязкости от молекулярной массы полимера. Подставляя все параметры,

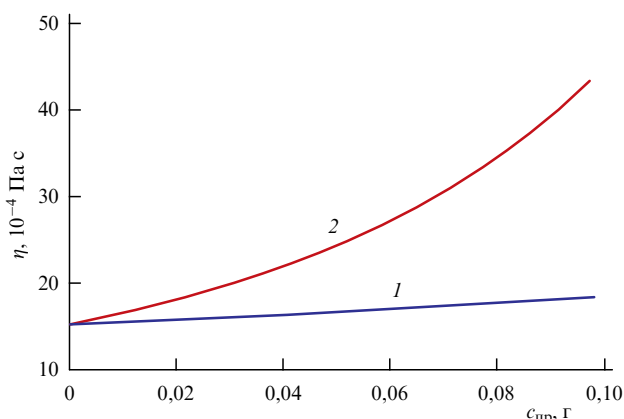


Рис. 18. Зависимость вязкости от массы наночастиц в 1 г композита, содержащего полиамид-6 и наночастицы: 1 — отсутствует сильное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц; 2 — имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц. Расчёты выполнены с помощью уравнения Эйнштейна (71) [63].

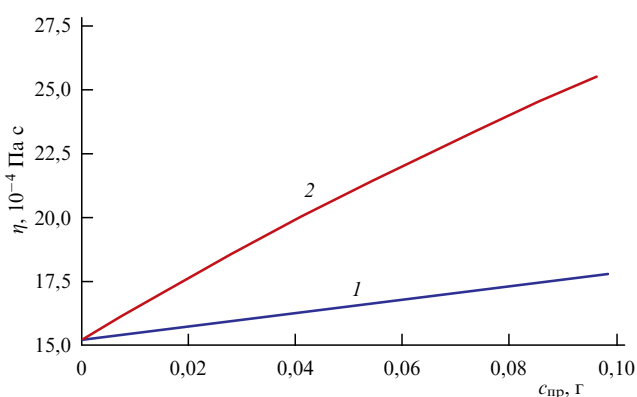


Рис. 19. Зависимость вязкости от массы наночастиц в 1 г композита, содержащего полиамид-6 и наночастицы: 1 — отсутствует сильное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц; 2 — имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями и полярными группами, расположенными на поверхности наночастиц. Расчёты выполнены с помощью уравнения Муни (72) [63].

имеющиеся в табл. 15, кроме M , в уравнение (71), получаем

$$\eta = 15,2 \left(1 + \frac{1,2975 \times 10^{-6} (50 + 1,453 \sqrt[3]{M})^3}{0,519 \times 10^{-6} (50 + 1,453 \sqrt[3]{M})^3 + 0,8513} \right). \quad (112)$$

Подстановка всех параметров, кроме M , в уравнение (72) даёт

$$\eta = 15,2 \exp \left(\frac{1,2975 \times 10^{-6} (50 + 1,453 \sqrt[3]{M})^3}{0,8513 - 0,1823 \times 10^{-6} (50 + 1,453 \sqrt[3]{M})^3} \right). \quad (113)$$

Зависимости вязкости от молекулярной массы полиамида-6, рассчитанные по уравнениям (71) и (72), показаны на рис. 20.

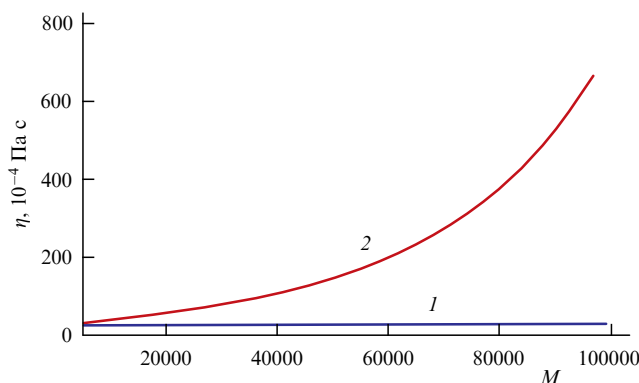


Рис. 20. Зависимость вязкости от молекулярного веса полиамида-6: 1 — рассчитано по уравнению Эйнштейна (71), 2 — рассчитано по уравнению Муни (72) [63].

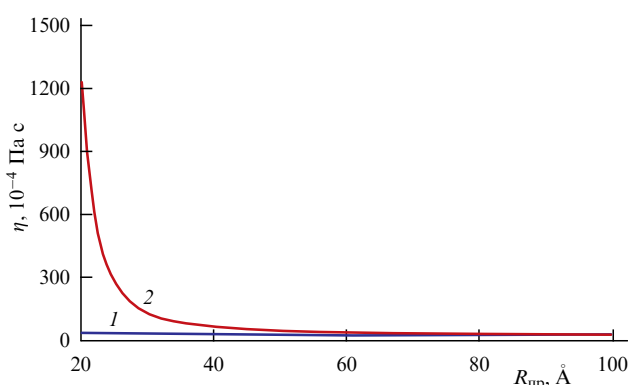


Рис. 21. Зависимость вязкости от радиуса наночастиц с адсорбированным полимерным слоем: 1 — рассчитано по уравнению Эйнштейна (71), 2 — рассчитано по уравнению Муни (72) [63].

Рассчитаем зависимости вязкости от радиуса сферических наночастиц. Когда адсорбционный слой отсутствует, величина вязкости не зависит от размера наночастиц. Если адсорбционный слой образован, то формулы для описания зависимости вязкости от радиуса наночастиц (с учётом величин всех параметров, имеющих в табл. 15) принимают следующий вид:

$$\eta = 15,2 \left(1 + \frac{0,16225 [(R_{нр} + 35)/R_{нр}]^3}{0,0649 [(R_{нр} + 35)/R_{нр}]^3 + 0,8685 - 0,912/R_{нр}} \right) \quad (114)$$

по уравнению Эйнштейна,

$$\eta = 15,2 \exp \left(\frac{0,16225 [(R_{нр} + 35)/R_{нр}]^3}{0,8685 - 0,912/R_{нр} - 0,0228 [(R_{нр} + 35)/R_{нр}]^3} \right) \quad (115)$$

по уравнению Муни.

Зависимости вязкости от радиуса наночастиц показаны на рис. 21. Можно увидеть, что в согласии с уравнением Муни вязкость резко увеличивается, когда размер наночастиц уменьшается.

В работе [64] также рассмотрена дисперсная система, состоящая из низкомолекулярной жидкости и наночастиц, поверхность которых содержит модифицирующий полимерный слой, выполняющий функцию стабилиза-

тора частиц в дисперсионной среде. Площадь S_m одной макромолекулы полимерного модификатора выражается как

$$S_m = 2R_m n l_0 = 2R_m \frac{M}{M_0} l_0, \quad (116)$$

где R_m — радиус поперечного сечения макромолекулы, n — число повторяющихся звеньев, M — молекулярный вес модификатора, M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена, l_0 — длина повторяющегося звена. В первом приближении $l_0 = 2R_m$. Тогда из выражения (116) следует

$$S_m = 4R_m^2 \frac{M}{M_0}. \quad (117)$$

Радиус макромолекулы полимера-модификатора

$$R_m = \sqrt[3]{\frac{3 \sum_i \Delta V_i}{4\pi}}, \quad (118)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена макромолекулы полимера. Тогда

$$S_m = 4 \left(\frac{3 \sum_i \Delta V_i}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{M}{M_0}. \quad (119)$$

Предельное количество n_m макромолекул, которые могут быть распределены на поверхности одной наночастицы, выражается как

$$n_m = \frac{S_{np}}{S_m} = \frac{\pi^{5/3} R_{np}^2 M_0}{M (0,75 \sum_i \Delta V_i)^{2/3}}, \quad (120)$$

где S_{np} — площадь поверхности наночастицы, R_{np} — радиус наночастицы.

Радиус наночастицы с адсорбционным слоем модификатора имеет вид

$$R_{np+ad.l} = R_{np} + 2R_m = R_{np} + 1,241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3}. \quad (121)$$

Объём наночастицы с адсорбционным слоем выражается как

$$v_{np+ad.l} = \frac{4}{3} \pi \left[R_{np} + 1,241 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \right]^3. \quad (122)$$

Объёмная доля φ_{np} наночастиц без адсорбционного слоя

$$\varphi_{np} = \frac{v_{np} n_{np}}{v_{np} n_{np} + V_s}, \quad (123)$$

где v_{np} — объём немодифицированной наночастицы, n_{np} — число наночастиц в системе, V_s — объём жидкости.

Объёмная доля $\varphi_{np+ad.l}$ наночастиц с адсорбционным слоем имеет вид

$$\varphi_{np+ad.l} = \frac{v_{np+ad.l} n_{np}}{v_{np+ad.l} n_{np} + V_s}, \quad (124)$$

Объём жидкости определяется обычным образом:

$$V_s = \frac{G_s}{\rho_s}, \quad (125)$$

где G_s — вес жидкости, ρ_s — её плотность.

Число наночастиц выражается как

$$n_{np} = \frac{G_{np}}{g_{np}} = \frac{G_{np}}{\rho_{np} v_{np}}, \quad (126)$$

где G_{np} — вес наночастиц, ρ_{np} — плотность наночастицы.

Из соотношения (111) следует

$$\varphi_{np+ad.l} = \frac{1}{1 + V_s / (v_{np+ad.l} n_{np})}. \quad (127)$$

С учётом соотношений (122), (123), (126) формула (127) записывается в виде

$$\varphi_{np+ad.l} = \left\{ 1 + \frac{0,239 G_s \rho_{np} v_{np}}{\rho_s [R_{np} + 1,241 (\sum_i \Delta V_i)^{1/3}]^3 G_{np}} - \frac{1}{0,74} \right\}^{-1}. \quad (128)$$

Подставляя выражение (128) в уравнение (72), получаем

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp \left\{ 2,5 \times \left(1 + \frac{0,239 G_s \rho_{np} v_{np}}{\rho_s G_{np} [R_{np} + 1,241 (\sum_i \Delta V_i)^{1/3}]^3} - \frac{1}{0,74} \right)^{-1} \right\}, \quad (129)$$

где η и η_0 — вязкость золя наночастиц и исходного растворителя соответственно, G_s и G_{np} — вес дисперсионной среды и наночастиц, v_{np} — средний объём одной наночастицы, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена макромолекулы полимера, ρ_s и ρ_{np} — плотности дисперсионной среды и наночастицы соответственно. Выражение (129) позволяет оценивать радиус наночастицы с адсорбционным полимерным слоем по экспериментально полученной величине относительной вязкости дисперсной системы.

Если подставить указанные величины из табл. 16 в формулу (129), то можно рассчитать радиусы дисперсных наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера этилена и малеиновой кислоты при разных концентрациях Ag-ЭМК в водном растворе в интервале 0,1–1,0 г дл⁻¹ (рис. 22, кривая 2). При более низких концентрациях величины относительной вязкости отклоня-

Таблица 16. Параметры для дисперсной системы Ag-сополимер этилена и малеиновой кислоты (ЭМК)*

Параметры	Величина
Молекулярная масса повторяющегося звена, M_0	144
Молекулярная масса полимера, M	25000
Ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера $(\sum_i \Delta V_i)_p$, Å ³	120
Вес растворителя G_s , г	99,00
Вес наночастиц Ag в 1 г композиции G_{np} , г	0,429
Вес адсорбционного слоя ЭМК в 1 г композиции, г	0,571
Радиус наночастиц серебра по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) R_{np} , Å	10,00
Плотность наночастиц серебра ρ_{np} , г см ⁻³	10,50
Плотность растворителя ρ_s , г см ⁻³	1,002
Объём одной наночастицы серебра v_{np} , Å ³	4187
Относительная вязкость η/η_0	3,93
* $c = 1$ г дл ⁻¹ , 0,1 М-глициновый буфер, pH = 9, $T = 25^\circ\text{C}$.	

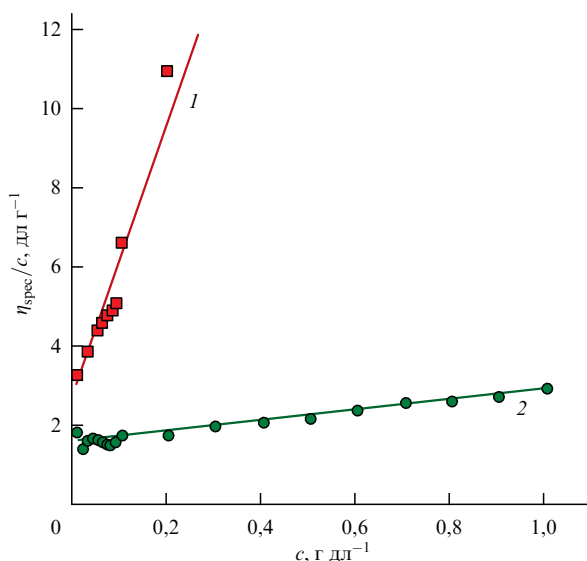


Рис. 22. Зависимости относительной вязкости от концентрации: 1 — ЭМК, 2 — Ag-ЭМК в 0,1М-глициновом буфере, pH = 9, T = 25°C. Уравнения, описывающие эти зависимости, соответственно имеют вид $y = 34,538x + 2,6756$ ($R^2 = 0,9565$) для ЭМК и $y = 1,3624x + 1,5704$ ($R^2 = 0,9521$) для Ag-ЭМК [63].

ются от линейной зависимости, по-видимому, вследствие эффекта полиэлектролитного набухания макромолекул сополимера. Такой эффект был, например, установлен для разбавленных водных растворов гибкоцепных сополимеров при ионной силе 0,1М [108].

Из рисунка 22 видно, что относительная вязкость раствора ЭМК (кривая 1) значительно превосходит вязкость наночастиц с адсорбционным полимерным слоем Ag-ЭМК в аналогичных условиях (кривая 2) вследствие адсорбции гибкоцепных макромолекул амфифильного сополимера на поверхности сферических наночастиц серебра.

Из параметров, приведённых в табл. 17, следует, что рассчитанный средний радиус наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера-стабилизатора (R_{np}) составляет 103 ± 6 Å.

Средняя величина $R_{Ag-EMA} = 103 \pm 6$ Å отличается от значения, экспериментально установленного методом динамического рассеяния света (ДРС) для основной фрак-

ции наночастиц $R_{np} = 74 \pm 4$ Å в 0,05М-глициновом буфере (pH = 9, T = 25°C). Различие в радиусах наночастиц может быть связано с присутствием в дисперсной системе второй фракции более крупных частиц, представляющих собой ассоциаты наночастиц, имеющие R_{np} около 830 Å (установлено методом ДРС [109]).

Поскольку известно, что $R_{Ag} = 10$ Å, толщина полимерного адсорбционного слоя Ag-ЭМК в данных экспериментальных условиях составляет около 90 Å. Эта величина сильно зависит от значения pH и ионной силы растворителя вследствие полиэлектролитной природы амфифильного сополимера-стабилизатора наночастиц. Так, ранее было показано [109], что в нейтральной среде (в 0,05 М-растворе $NaNO_3$), когда уменьшается степень ионизации карбоксильных групп остатков малеиновой кислоты, радиус основной фракции дисперсных частиц Ag-ЭМК снижается вдвое, до величины 54 ± 2 Å, при этом толщина адсорбционного полимерного слоя составляет около 46 Å (при $R_{Ag} = 10$ Å).

Таким образом, в отличие от адсорбционного слоя жидкости на поверхности нестабилизированных наночастиц в наножидкостях, адсорбционный полимерный слой частиц, стабилизированных афифильными полиэлектролитами, значительно превышает размеры наночастиц. На толщину этого слоя сильно влияет ионный состав дисперсионной среды.

Обратная задача — нахождение коэффициента относительной вязкости стабилизированных полимером наночастиц известного радиуса. Например, для Ag-ЭМК со средним значением $R_{np} = 103 \pm 6$ Å при $c = 0,5$ г/дл⁻¹ вычисленная величина относительной вязкости составляет $1,95 \pm 0,11$ при экспериментально полученной величине 2,12 (см. табл. 17). При увеличении концентрации наночастиц в системе до 1 г/дл⁻¹ расчётная величина относительной вязкости (5,23) сильнее отклоняется от экспериментального значения (3,93). Данное расхождение может быть следствием увеличения доли крупных агрегатов наночастиц ($R_{np} = 830$ Å) [109] при возрастании исходной концентрации наночастиц в системе. Расчёт по формуле (129) показывает, что при концентрации дисперсной фазы 1 г/дл⁻¹ с содержанием, например, 10 % фракции агрегатов наночастиц и, следовательно, 90 % основной фракции Ag-ЭМК с $R_{np} = 103$ Å с $G_{Ag} = 0,3861$ г (см. табл. 17) относительная вязкость η_{rel} снижается до

Таблица 17. Расчёт средней величины радиуса наночастиц серебра с адсорбционным слоем сополимера ЭМК (ЕМА)* из данных вискозиметрии

$c_{Ag-EMA}, \text{ г/дл}^{-1}$	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = 1,3624x + 1,5704$	$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = \eta_{red} c + 1$	$\ln \eta_{rel}$	$G_{Ag}, \text{ г в 1 дл}$	$G_s, \text{ г в 1 дл}$	$R_{Ag-EMA}, \text{ Å}$
0,1	1,7064	1,1706	0,1576	0,0429	99,9	108,5
0,2	1,8344	1,3669	0,3125	0,0858	99,8	107,1
0,3	1,9784	1,5935	0,4659	0,1287	99,7	106,3
0,4	2,1144	1,8458	0,6129	0,1716	99,6	105,1
0,5	2,2504	2,1252	0,7539	0,2145	99,5	103,8
0,6	2,3874	2,4324	0,8889	0,2574	99,4	102,5
0,7	2,5224	2,7657	1,0173	0,3003	99,3	101,2
0,8	2,6584	3,1267	1,1400	0,3432	99,2	99,9
0,9	2,8214	3,5393	1,2639	0,3861	99,1	98,8
1,0	2,9304	3,9304	1,3687	0,4290	99,0	97,5

* 0,1 М — глициновый буфер, pH = 9, T = 25°C.

значения 4,28, приближаясь к экспериментально полученному значению. При этом вклад расчётной величины относительной вязкости фракции агрегатов с $R_{np} = 830 \text{ \AA}$ в общую величину вязкости незначителен.

Таким образом, представлены теоретические расчёты, основанные на классических реологических уравнениях, которые связывают величину относительной вязкости с концентрацией и радиусом сферических наночастиц с адсорбированным на их поверхности полимером с известными химическим строением и молекулярной массой. Полученная зависимость позволяет рассчитать относительную вязкость нанокомпозитной дисперсной системы в расплаве полимера или в растворе низкомолекулярной жидкости при известных параметрах дисперсных частиц (величине радиуса частиц и их концентрации), а также решить обратную задачу — по экспериментальной величине относительной вязкости рассчитать радиус частиц с полимерным адсорбционным слоем.

11. Анализ коэффициентов молекулярной упаковки аморфно-кристаллических полимеров и их растворителей

Анализ коэффициентов молекулярной упаковки важен для прогнозирования многих физических свойств полимерных систем. Коэффициент молекулярной упаковки представляет собой отношение ван-дер-ваальсова объёма $\sum_i \Delta V_i$ повторяющегося звена полимера или молекулы жидкости к мольному объёму:

$$k = \frac{\sum_i \Delta V_i}{M/d}, \quad (130)$$

где M — молекулярная масса повторяющегося звена полимера или молекулы жидкости, d — плотность.

В работе [110] рассмотрено влияние аморфно-кристаллического состояния на коэффициенты упаковки полимеров. Уточнена структура аморфно-кристаллического состояния полимеров и определены границы изменения кристаллической и аморфной составляющих. Получено выражение для коэффициента упаковки растворителей. Его анализ показал, что жидкости состоят из плотной (dense) и рыхлой (loose) фракций с коэффициентами упаковки соответственно k_{de} и k_{lo} , которые меняются в следующих пределах: $0,558 < k_{de} < 0,6$; $0,364 < k_{lo} < 0,539$.

Ранее в работе [110] было показано, что при учёте флуктуаций коэффициентов упаковки полимеров в аморфном состоянии можно описать изменение отношения температуры стеклования T_g к температуре плавления T_m полимеров (T_g/T_m) во всём реальном диапазоне изменения коэффициента упаковки в кристаллическом состоянии $k_{0,cr}$. Дальнейшие исследования, проведённые в работе [110], показали, что полученное в [111] выражение для $\langle T_g/T_m \rangle$ позволяет оценить вклады коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 составляющих в аморфно-кристаллическом состоянии полимеров, оценить их степень кристалличности ξ , а после соответствующего преобразования установить связь между T_g/T_m и коэффициентами упаковки растворителей.

Известно, что величина T_g/T_m зависит от стереоизомерного состава полимера. Кроме того, сами условия полимеризации (температура, давление) влияют на T_g и T_m . Отдельное место занимают сополимеры, состоящие

из двух и более различных структурных звеньев. В качестве таковых в работе [109] проанализированы белки, молекулы которых состоят из 20 аминокислотных остатков. Специфика этих белков заключается в том, что их молекулы в зависимости от последовательности аминокислотных остатков образуют различные структуры (глобулярные или в виде связанных стержней).

Исследования последних лет показали, что низкочастотные спектры комбинационного рассеяния полиметилметакрилата (ПММА) и поликарбоната (ПК) обладают интересным свойством — наличием бозонных пиков [112] (избыточной плотностью колебательных состояний [113], превышающей дебаевскую плотность в несколько раз в зависимости от материала). В стёклах [114] бозонные пики проявляют себя в области температур 3–15 К. Избыточная плотность колебательных состояний проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния (от 0,6 до 800 ГГц), дальнего инфракрасного поглощения, а также в низкотемпературных теплоёмкости и теплопроводности. В аналогичной области температур ($T_0 = 6 \text{ К}$) находится точка пересечения температурных зависимостей коэффициентов упаковки полимеров [2, 3].

Далее на примере ряда наиболее характерных полимеров и жидкостей рассмотрено влияние перечисленных выше факторов на их коэффициенты упаковки. Учёт этих факторов необходим при оценке условия растворимости полимеров, плотности, показателя преломления и др. Прежде всего рассмотрим определение коэффициентов упаковки плотной и рыхлой составляющих полимера в аморфно-кристаллическом состоянии. Предложенная в работе [111] зависимость $\langle T_g/T_m \rangle$ во всём реальном диапазоне изменения коэффициента упаковки в кристаллическом состоянии $k_{0,cr}$ может быть использована для анализа коэффициентов упаковки плотных и рыхлых структур полимеров. Запишем её в следующем виде:

$$\left\langle \frac{T_g}{T_m} \right\rangle = \frac{k^* - 0,732}{15,625(k^* - 0,7313)(k^* - 0,6025)}, \quad (131)$$

где k^* — коэффициент упаковки аморфно-кристаллического полимера, смысл которого будет пояснён ниже.

Кратко остановимся на природе аморфно-кристаллического состояния полимеров. Согласно [115, 116] полимерная молекула в зависимости от степени полимеризации может образовать глобулу, состоящую из плотного ядра (аналог кристаллического состояния) и "опушки" (аналог клубкообразного состояния). Такая глобула при изменении температуры будет претерпевать два перехода: переход опушки из стеклообразного состояния в высокоэластическое при температуре T_g , а с дальнейшим возрастанием температуры плавление ядра глобулы при T_m . Полимер в блочном состоянии, образованный такими глобулами, будет характеризоваться определённой степенью кристалличности.

Оценим влияние степени кристалличности ξ и степени полимеризации N на коэффициент упаковки аморфно-кристаллического полимера. Объём макромолекулы складывается из объёма плотного ядра и объёма опушки. Рассматривая аморфно-кристаллический полимер как гомогенную смесь аморфной и кристаллической части, коэффициент упаковки аморфно-кристаллического по-

Таблица 18. Значения коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 составляющих и k^* для ряда аморфно-кристаллических полимеров

Полимер	Виды полимеров	T_g , К	T_m , К	T_g/T_m	k_1	k_2	ξ_{exp}	k^*
Полиэтилен (ПЭ)	ПЭНД (высокой плотности)	253	393–408	0,644–0,62	0,73	0,705–0,709	0,7–0,85	0,723–0,727
	ПЭВД (низкой плотности)	248	376–388	0,66–0,64	0,73	0,702–0,705	0,5–0,65	0,716–0,721
Полистирол (ПС)	Изотактический	378	513	0,737	0,73	0,691	0,3–0,35	0,703–0,705
Полиметил- метакрилат (ПММА)	Изотактический	323	433	0,746	0,73	0,69	—	—
	Синдиотактический	388	473	0,82	0,73	0,682	—	—
Лизоцим	Белок	331	346	0,957	0,73	0,67	0,49	0,699

лимера k^* можно записать, согласно [2, 3], как

$$k^* = \frac{\left[\xi (\sum_i \Delta V_i)_{\text{cr}} + (1 - \xi) (\sum_i \Delta V_i)_a \right] N_A}{\left[\xi M_{\text{cr}} + (1 - \xi) M_a \right] / d}, \quad (132)$$

где ξ и $(1 - \xi)$ — мольные доли кристаллической (степень кристалличности) и аморфной части в аморфно-кристаллическом полимере соответственно, $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{cr}}$ и $(\sum_i \Delta V_i)_a$ — ван-дер-ваальсовы объёмы повторяющегося звена кристаллической и аморфной части полимера, M_{cr} и M_a — молекулярные массы этих компонентов соответственно, d — плотность их смеси.

Так как $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{cr}} = (\sum_i \Delta V_i)_a$, $d = \xi d_{\text{cr}} + (1 - \xi) d_a$, где d_{cr} и d_a — плотности полимера в кристаллическом и аморфном состояниях, а $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{cr}} N_A / (M_{\text{cr}} / d_{\text{cr}}) = k_1$, выражение (132) можно привести к виду

$$k^* = k_1 \left[\xi + (1 - \xi) \frac{d_a}{d_{\text{cr}}} \right] = \xi k_1 + (1 - \xi) k_2, \quad (133)$$

где $k_2 = k_1 (d_a / d_{\text{cr}})$, k_1 и k_2 — коэффициенты упаковки плотного и рыхлого компонентов полимера соответственно. Обычно $0,3 \leq \xi \leq 0,7$ [117].

С помощью выражения (133) можно оценить k^* полимеров, находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии, на основании экспериментальных данных T_g , T_m и ξ_{exp} и значений k_1 и k_2 , вычисленных с помощью выражения (131). В таблице 18 приводятся эти значения для ряда полимеров.

В случае ПММА (табл. 19), для которого ξ_{exp} неизвестна, значения k^* были вычислены для степени кристалличности $0,3 \leq \xi \leq 0,7$ [117].

Разброс значений k^* у приведённых в табл. 18 аморфно-кристаллических полимеров, возможно, связан со способами приготовления образцов и степенью полимеризации молекул (с уменьшением степени полимеризации размер аморфной области убывает [115, 116]). Так, например, в случае ПММА в зависимости от стереоизомерного состава полимера происходят значительные изменения k^* в зависимости от величины ξ (см. табл. 19).

Выполненные выше оценки были сделаны для синтетических полимеров. У биополимеров, например, глобулярного белка лизоцима плотное ядро состоит из α -спиралей, β -складок и поворотов. Для вычисления k_1 и k_2 воспользуемся данными работы [118] по T_g , T_m ($T_m = T_{\text{dn}}$ — температура денатурации белка). При оценке ξ будем полагать, что $\xi \sim N_{\text{nuc}} / (N_{\text{nuc}} + N_{\text{marge}})$, где N_{nuc} и N_{marge} — числа звеньев ядра и опушки (marge) глобулы

Таблица 19. Изменение коэффициента упаковки аморфно-кристаллического ПММА k^* в зависимости от степени кристалличности ξ

Полимер	Виды полимера	ξ	k^*
ПММА	Изотактический	0,3–0,7	0,715–0,723
	Синдиотактический	0,3–0,7	0,696–0,715

лизоцима соответственно. Эти данные возьмём из работы [118]. Тогда $\xi = 0,49$ и $k^* = 0,699$ (см. табл. 18); последнее близко к значению коэффициента упаковки лизоцима, полученному в работе [58] ($k_{[58]}^* = 0,691$). На практике ξ оценивают по данным спектроскопии (по отношению площадей пиков кристаллической части к суммарной площади пиков аморфной и кристаллической составляющих). Так как ядро глобулы состоит из аминокислотных остатков разного строения, реальное значение ξ будет отличаться от экспериментального ξ_{exp} . Как показывают оценки, для получения $k^* = 0,691$ величина ξ должна составлять $\xi = 0,35$.

Приведённые в табл. 18 значения k_1 и k_2 показывают, что в приближении Лифшица – Розенцвейга максимальное значение $\langle k_1 \rangle^{\text{max}} = 0,73$, а минимальное значение $\langle k_2 \rangle^{\text{min}} = 0,67$. Учитывая, что максимальное значение коэффициента упаковки кристаллических полимеров $\langle k_1 \rangle^{\text{max}} = 0,745$ [58], можно определить разницу δ между реальными предельными значениями коэффициента упаковки и максимальным его значением, определяемым соответствующим приближением, т.е. $\delta = k_1^{\text{max}} - \langle k_1 \rangle^{\text{max}} = 0,015$. Отсюда можно уточнить минимальное значение коэффициента упаковки полимеров в аморфном состоянии $k_2^{\text{min}} = \langle k_2 \rangle^{\text{min}} - \delta = 0,655$, которое реализуется в сополимерах типа белков.

Перейдём к анализу коэффициентов упаковки органических жидкостей и воды. Выражение (131) может быть использовано для уточнения коэффициентов упаковки органических жидкостей и воды k_{liq} . При этом мы будем руководствоваться следующими соображениями. Так как константа 0,6025 в знаменателе выражения (131) определяет верхнюю границу коэффициентов упаковки несферических молекул жидкости [119, 120], мы оставим её в модифицированном выражении (131).

Представим модифицированное выражение (131) в виде

$$\left\langle \frac{T_g}{T_m} \right\rangle = \frac{k_{\text{liq}} - a}{A (k_{\text{liq}} - b) (k_{\text{liq}} - 0,6025)}. \quad (134)$$

Таблица 20. Зависимость k_{lq}^{de} и k_{lq}^{lo} от T_g/T_m жидкостей

№	Жидкости	T_g , К	T_m , К	T_g/T_m	k_{lq}^{de}	k_{lq}^{lo}
1	Вода	134	273	0,491	0,596	0,364
2	Пиридин	116	231,4	0,503	0,594	0,386
3	Уксусная кислота	150	290	0,517	0,587	0,426
4	Хлороформ	111	209,5	0,531	0,581	0,483
5	Этиловый спирт	96	159	0,604	0,558	0,539
6	Изобутилхлорид	88	142	0,620	0,569	0,519
7	Этилбензол	111	178	0,624	0,570	0,515
8	Толуол	113	178	0,635	0,574	0,507
9	Глицерин	186	291	0,639	0,575	0,504
10	Н-пентилбензол	128	198	0,646	0,577	0,499
11	Изоамилбромид	105	161	0,652	0,578	0,495
12	Н-пропанол	98	146	0,671	0,581	0,484
13	Изопропилбензол	125	177	0,706	0,585	0,466
14	3-бромпентал	108	147	0,735	0,587	0,453
15	Пропиленгликоль	167	213	0,782	0,589	0,434

Для определения коэффициентов A , a и b воспользуемся данными по T_g/T_m и k_{lq} , взятыми для толуола, этилбензола и этанола (табл. 20).

В результате получим $a = 0,6113$, $b = 0,172$, $A = 5,1334$, и выражение (134) примет следующий вид:

$$\left\langle \frac{T_g}{T_m} \right\rangle = \frac{k_{lq} - 0,6113}{5,1334(k_{lq} - 0,172)(k_{lq} - 0,6025)}. \quad (135)$$

Анализ выражения (135) показывает, что физический смысл имеет только условие $T_g/T_m < 1$, которое выполняется при $0,36 < k_{lq} < 0,6$. Кроме того, выражение (135) при рассмотренных параметрах a , b и A имеет минимум при $k_{lq} = 0,549$.

В таблице 20 приведены значения k_{lq} для органических жидкостей, вычисленные по данным T_g/T_m . Значения T_g взяты из работ [121–123], T_m — из справочных данных.

Как показывают вычисления с помощью уравнения (135), каждому значению T_g/T_m жидкости соответствуют два коэффициента упаковки: k_{lq}^{de} — коэффициент упаковки плотной составляющей (dense packing) и k_{lq}^{lo} — коэффициент упаковки рыхлой составляющей (loose packing). В области $0,604 \leq T_g/T_m \leq 0,782$ выражение (135) хорошо описывает изменение k_{lq} [3]. Однако в области, где T_g/T_m меняется от 0,531 до 0,491, выражение (135) не работает. Чтобы выражение (135) описывало и этот участок изменения k_{lq} , необходимо скорректировать коэффициент A . Так как для описания k_{lq} воды A в выражении (135) должно равняться 11, этот факт можно учесть введением следующей зависимости A от T_g/T_m :

$$A = 11 \left[1 - 10,23 \left(\frac{T_g}{T_m} - 0,491 \right) \right]. \quad (136)$$

Далее при $T_g/T_m \geq 0,604$ величина $A = 5,1334$.

При аппроксимации зависимости (136) в качестве опорной точки был использован коэффициент упаковки рыхлой составляющей воды $k_{sl}^{lo} = 0,364$, полученный в результате компьютерного моделирования воды методами молекулярной динамики (МД) и статистической геометрии [124].

Метод МД позволяет изучить строение воды с точки зрения пространственной укладки определённых структурных элементов системы (симплексов Делоне — тетраэдров, формируемых четвёркой ближайших атомов, образующих элементарную полость в исследуемой системе), форма которых существенно искажается под действием водородных связей.

В результате в воде образуются плотная фракция, формируемая вследствие объединения правильных тетраэдров в агрегаты по смежным граням, и рыхлая фракция, образованная неправильными, искажёнными тетраэдрами. Таким образом, воду можно рассматривать как совокупность двух подсистем (плотной, в виде разветвлённых цепей, базисным элементом которых является совершенная тетраэдрическая конфигурация, и рыхлой, с разупорядоченным расположением атомов).

В качестве параметра плотности использовался коэффициент упаковки фракции $k_f = V_p/V_f$, где V_p — объём, занимаемый сферическими частицами внутри фракции, V_f — объём фракции.

Поскольку фракции состоят из симплексов Делоне, объёмы V_p и V_f , выраженные через соответствующие параметры симплексов, имеют следующий вид:

$$V_f = \sum_i V_i,$$

$$V_p = \frac{1}{3} R_0^3 \sum_i \omega_i,$$

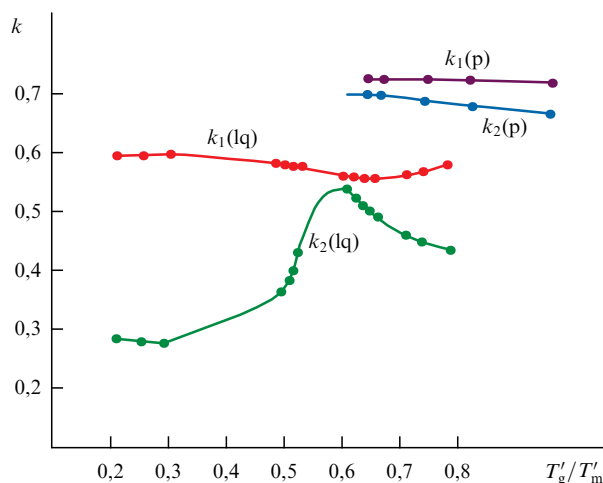


Рис. 23. Зависимость коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 фракций полимеров (р) и жидкостей (lq) от T_g'/T_m' [117].

где V_i — объём i -го симплекса рассматриваемой фракции, V_0 и R_0 — соответственно объём и радиус одной сферической частицы, ω_i — сумма трёхгранных телесных углов при вершинах i -го симплекса фракции, коэффициент упаковки фракции

$$k_f = \frac{1}{3} R_0^3 \frac{\sum_i \omega_i}{\sum_i V_i}.$$

В работе [124] молекулы воды аппроксимировали сферой с эффективным радиусом $R_0 = 1,4 \text{ \AA}$ (атомом кислорода). В результате были обнаружены следующие топологические особенности микроструктуры моделируемой жидкой воды [124]: вода состоит из плотной и рыхлой фракций с коэффициентами упаковки соответственно $k_{de} = 0,5049$ и $k_{lo} = 0,3640$. Следует заметить, что, согласно нашим расчётам (см. табл. 20), $k_{de} = 0,596$. Однако ввиду того, что в коэффициент упаковки воды основной вклад вносит рыхлая фракция, погрешность определения коэффициента упаковки воды составит всего 2,8 %. Более того, обнаруженное расхождение в k_{de} может помочь скорректировать критерии отбора симплексов плотной фракции.

На рисунке 23 изображены зависимости коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 фракций полимеров и жидкостей от T_g/T_m , построенные по данным табл. 18 и 19. Видно, что у полимеров в диапазоне $0,62 < T_g/T_m < 0,957$ величина k_1 практически не меняется ($k_1 \sim 0,73$), тогда как k_2 в этом же диапазоне T_g/T_m уменьшается от 0,709 до 0,67. В случае жидкостей мы имеем: во-первых, меньшие значения коэффициентов $k_1 = k_{lq}^{de} = k_{de}$ и $k_2 = k_{lq}^{lo} = k_{lo}$, а во-вторых, ярко выраженный минимум k_1 и максимум k_2 в области $T_g/T_m = 0,6$. Кроме того, если в полимерах при определении плотности и k^* основной вклад вносит упорядоченная часть с $\xi \sim 0,7$, то в жидкостях — неупорядоченная часть с $\xi \sim 0,1$ [124].

Обратимся к поведению полимеров и жидкостей в случае малых T_g'/T_m' и появлению бозонного пика. Предварительно заметим, что в общем случае в уравнении (135), согласно [125], левая часть имела следующий вид: T_g'/T_m' , где $T_g' = T_g - T_0$, $T_m' = T_m - T_0$, $T_0 = 6 \text{ К}$. Но, поскольку в работе [110] нас интересовали значения $T_g \gg T_0$ и $T_m \gg T_0$, величиной T_0 мы пренебрегали и использо-

вали уравнения типа (131), (135), (136). В данном разделе нас будет интересовать область малых характерных температур, когда величиной T_0 пренебречь нельзя. Поэтому при использовании уравнений (135) и (136) мы всюду вместо T_g/T_m будем брать T_g'/T_m' . В этом случае уравнения (135) и (136) с учётом вводимых поправок могут быть применены для исследования коэффициентов упаковки полимеров и жидкостей в области малых значений T_g'/T_m' . В таблице 21 представлены зависимости T_g'/T_m' от k при $0,21 \leq T_g'/T_m' \leq 0,491$.

Ниже попробуем выяснить физический смысл новых точек в табл. 21 (на примере $T_g'/T_m' = 0,25$) в рамках работ по бозонным пикам. Как показывают экспериментальные исследования, в области температур от 3 до 15 К в стёклах имеется избыточная плотность колебательных состояний (по сравнению с дебаевской), которая проявляется в виде бозонного пика при спектральных измерениях. Подобные пики наблюдают при исследованиях ПММА и полиизобутилена (ПИБ), а также силикатных стёкол.

Выполним ряд оценок для синдиотактического ПММА при

$$\frac{T_g'}{T_m'} = 0,25. \quad (137)$$

Для этого приведём выражение (137) к следующему виду:

$$T_0 = \frac{T_m}{3} \left(\frac{4T_g}{T_m} - 1 \right). \quad (138)$$

Так как у синдиотактического ПММА $T_g/T_m = 0,82$, а $T_0 = 6 \text{ К}$, то $T_m = 7,89 \text{ К}$, т.е. получается величина, значительно меньшая температуры плавления ПММА (см. табл. 18), но близкая к температуре релаксационного перехода, связанного с переориентацией метильных групп в ПММА [128] — 13,8 К. Последнее означает, что метильные группы ПММА образуют поворотно-изомерную подсистему внутри цепи ПММА, в которой происходят перестроения при колебаниях остальных атомов цепи. Такая подсистема характеризуется своей температурой стеклования. И если у низкотемпературного перехода $T_g = 13,8 \text{ К}$, то его $T_m = 16,83 \text{ К}$ (при этом предполагается, что у ПММА отношение T_g/T_m сохраняется для всех переходов).

Оценка энергии активации низкотемпературного перехода ΔE^* по данным работы [127],

$$\Delta E^* = 26kT_g, \quad (139)$$

при $T_g = 13,8 \text{ К}$ даёт величину $\Delta E^* = 0,115 \text{ кДж моль}^{-1}$, которой соответствует частота перехода через потенциальный барьер $f^* = 7,6 \text{ ТГц}$. Действительно, при перестроении поворотно-изомерной подсистемы, образованной метильными группами, происходят их переходы из транс-состояния в гош-состояние и обратно, которые будут определяться разностью энергий поворотных изомеров ΔE . Так как в этих состояниях CH_3 -группы имеют разные поляризуемости, согласно [128], происходит возбуждение комбинационных частот переходов $f_{\max}$, которые регистрируются методом комбинационного рассеяния, т.е. $\Delta E = hf_{\max}$. И если в случае ПММА максимум спектра комбинационного рассеяния $f_{\max} =$

Таблица 21. Коэффициенты k_1 и k_2 в области малых значений* T_g/T_m

№	T_g , К	T_m , К	T'_g/T'_m	T_g/T_m	A	k_1	k_2
1	134	273	0,491	0,491	11	0,596	0,364
2	—	—	0,29		33,62	0,599	0,277
3	4,2	5,12	0,25	0,82	38,12	0,599	0,279
4	—	—	0,21		42,62	0,599	0,287

* В случае воды (№ 1) вместо T'_g/T'_m было взято T_g/T_m . Во всех остальных случаях (№ 2–4) T'_g/T'_m имело тот смысл, который был отмечен выше.

= 400 ГГц [128], то $\Delta E/\Delta E^* = f_{\max}/f^* = 0,053$ (что близко к соответствующему соотношению для γ -перехода [58]).

Таким образом, выполненные в работе [111] оценки коэффициентов упаковки полимеров и жидкостей с помощью предложенного в [111] соотношения $\langle T_g/T_m \rangle = f(k)$ и данных компьютерных экспериментов позволили описать зависимость коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 фракций от $(T_g - T_0)/(T_m - T_0)$ во всём диапазоне их изменения ($0 < (T_g - T_0)/(T_m - T_0) < 0,734$). Это отражено на рис. 23. Показано, что коэффициенты упаковки k_1 и k_2 полимеров и жидкостей меняются в ограниченных пределах в широком диапазоне изменения температур, вплоть до температуры вакуума. У полимеров: $0,745 < k_1 < 0,71$, $0,655 < k_2 < 0,7$, у жидкостей: $0,558 < k_1 < 0,6$, $0,364 < k_2 < 0,539$. Проведённый анализ важен при уточнении условий растворимости полимеров, расчёте диэлектрических свойств и коэффициентов поверхностного натяжения полимеров и растворителей.

12. Влияние химического строения термостойких термопластов на трение по стали

В настоящее время синтезирован ряд новых термостойких термопластов различного химического строения. Эти термопласты, в частности, использованы как связующие наполненных композитов в узлах трения. Речь идёт о кристаллических полиэфирэфиркетонах (ПЭЭК) [130–132], полифениленсульфиде (ПФС) [133, 134] и аморфных термостойких полимерах — полисульфонах (ПСФ) [135] и синтезированных в последние годы полиарилэфиркетонах (ПАЭК) [136].

В статье [130] показано преимущество использования в узлах трения ПЭЭК более высокой молекулярной массы в случае одинаковой кристалличности. Не меньшее значение имеет вывод о возможном несимбатном изменении коэффициента трения ПЭЭК при повышении износостойкости. В работе [132] установлена корреляция между молекулярной массой полимера и трибологическими свойствами ПЭЭК. Важно отметить, что это сделано при сопоставлении трёх величин: молекулярной массы, прочностных показателей и трибологических свойств.

Полисульфон различной молекулярной массы был применён в качестве полимерного связующего углеродопластов [135]. В статье делается вывод, что молекулярная масса является решающим фактором при эксплуатации изделий из полисульфона.

При термообработке аморфного ПЭЭК при $T = 180 - 300^\circ\text{C}$ была установлена зависимость физико-механических и трибологических свойств от степени кристаллиза-

ции полученных покрытий [137]. Разработанные полукристаллические покрытия имеют повышенную твёрдость и пониженное значение износа; коэффициент трения достигает величины $f = 0,33$.

Следует отметить, что повышение молекулярной массы как способ достижения лучших трибологических показателей не является универсальным средством для полимеров различного химического строения. В статье [138], посвящённой исследованию трения алифатического полиамида-66, показана обратно пропорциональная зависимость между показателем молекулярной массы и трибологическими свойствами исследованного полимера. В то же время во всех статьях, касающихся трибологических свойств полимера другого химического строения — ПЭЭК, доказывається, что повышение молекулярной массы и кристалличности этого полимера является способом улучшения его трибологических показателей.

Причины отсутствия подобной корреляции у полимеров различного химического строения ранее были показаны в статье [139]. На примере многочисленных представителей различных классов полимеров была предложена систематизация по трибохимическому поведению с делением на трибохимически активные, к которым среди термопластов были отнесены алифатические полиамиды, и трибостабильные, включающие полиимиды, полифенилхиноксалины, полифениленоксид, полиоксадиазолы и др.

В работе [140] сделана попытка использовать расчётный метод компьютерного моделирования для объяснения трибологического поведения армирующих полиарамидных (Кевлар — полипарафенилентерефталамид, Номекс — полиметафениленизофталамид) и полиоксадиазольных (ПОД) волокон. Показано, что, несмотря на высокую жёсткость и стабильность при истирании, полиарамиды сохраняют высокую трибохимическую активность и не могут быть применены в условиях сухого трения как антифрикционные материалы.

Целью работы [141] являлось установление влияния химического строения и физического состояния (структуры) ряда термостойких термопластов, как аморфных, так и кристаллических, на их трение по стали в рамках единого подхода. В работе [141] применён расчётный метод компьютерного материаловедения, достаточно широко используемый в полимерной химии для определения целого ряда функциональных свойств, таких как температура стеклования, текучесть, термостойкость, коэффициент объёмного расширения и др. Получены значения энергии межмолекулярного взаимодействия (E_{IM}) термопластов и её составляющих — энергии диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей ($E_{\text{dip-dip}}$ и Н-связи), а также энергии дисперсионного взаимодействия (E_{disp}) (табл. 22).

Таблица 22. Значения энергии межмолекулярного взаимодействия термостойких полимеров

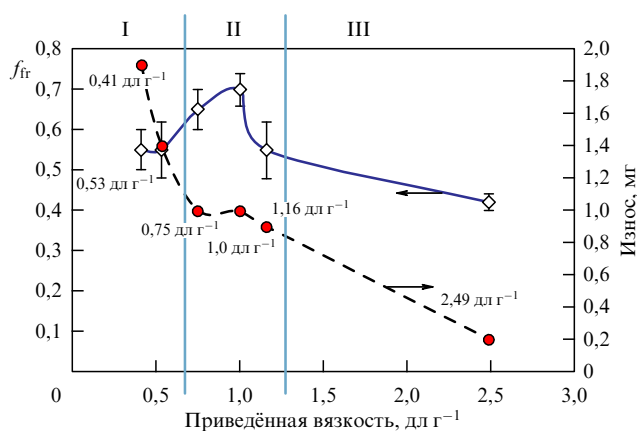
Параметр	Аморфные			Кристаллические				
	ПАЭК	ПАЭК-F	ПСФ	ПЭЭК	ПФС	Кевлар	Номекс	ПОД
	Блоки			Армирующие волокна				
Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж моль ⁻¹	421	444	461	258	73	308	249	144
Отношение энергии диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей к общей энергии, %	18	25	32	9	9	45	45	37
Отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии, %	82	75	68	91	91	55	55	63
Коэффициент трения (средний), $P = 10 \text{ МПа}, v = 0,5 \text{ м с}^{-1}$	0,4	0,75	0,8	0,6	0,45	0,35	0,45	0,25

13. Исследование влияния молекулярной массы аморфного полиариленэфиркетона на трение и износ

При изучении влияния энергии межмолекулярного взаимодействия на трение полимеров исходили из предположения [141], что в условиях сдвига высокое значение слабого дисперсионного взаимодействия E_{disp} по сравнению с сильным диполь-дипольным взаимодействием $E_{\text{dip-dip}}$ должно облегчать сдвиговые усилия. Очевидным является и тот факт, что при трении E_{disp} должна коррелировать с молекулярной составляющей силы трения F_{mol} . Для исследованных термопластов полученные зависимости высокого значения E_{disp} по сравнению с $E_{\text{dip-dip}}$ свидетельствуют о возможности получения на их основе материалов с пониженным коэффициентом трения.

Однако речь идёт лишь о возможности, но не о гарантии получения антифрикционного износостойкого материала. Это связано с тем, что сила трения является суммой механической и молекулярной составляющих ($F_{\text{fr}} = F_{\text{mech}} + F_{\text{mol}}$). При сухом трении, когда сам полимерный материал является опорной поверхностью и смазывающим элементом, высокое значение E_{disp} приводит к резкому возрастанию F_{mech} . В процессе трения в связи с низкой поверхностной твёрдостью увеличивается глубина деформированного слоя, что приводит к возрастанию общего значения силы трения F_{fr} с увеличением как F_{mech} , так и F_{mol} . В связи с этим задача создания материала с пониженным коэффициентом трения в случае ПАЭК сводится к поиску способа понижения F_{mech} без изменения химической структуры и введения дополнительных компонентов. В случае термостойких термопластов для получения искомого эффекта целесообразно исследовать один из двух способов изменения физического состояния: попытаться либо закристаллизовать полимер, либо максимально повысить его молекулярную массу.

Экспериментально на машине трения типа И-47 с шаровым контртелом диаметром 5 мм при давлении 10 МПа при трении полимера по стали в работе [141] были проведены испытания образцов ПАЭК с приведёнными (reduced) вязкостями $\eta_{\text{red}} = 0,75$ и $0,53 \text{ дл г}^{-1}$. Результаты нескольких экспериментов были неудовлетворительными (рис. 24). Коэффициент трения повысился до 0,7 у образца с более высокой, а не с пониженной молекулярной массой. Отрицательные результаты, полученные при повышении молекулярной массы, могли свиде-

Рис. 24. Зависимость коэффициента трения и износа от η_{red} прессованных образцов ПАЭК [141].

тельствовать либо о сложной зависимости между двумя взаимосвязанными переменными силы трения F_{mech} и F_{mol} , либо о принципиальной невозможности получить образцы ПАЭК с более низким, чем $f = 0,5$, коэффициентом трения и одновременно с повышенной износостойкостью. В связи с этим финальные эксперименты по трению были проведены с привлечением широкого круга объектов, на шести образцах, в которых η_{red} изменялась в интервале от 0,4 до $2,49 \text{ дл г}^{-1}$ (см. рис. 24).

Полученные в результате эксперимента зависимости трибологических свойств (износ, коэффициент трения) от показателя η_{red} целесообразно разделить на три участка по мере возрастания η_{red} .

На первом участке, при трении ПАЭК в интервале η_{red} от 0,4 до $0,53 \text{ дл г}^{-1}$, происходит заметное понижение износа при сохранении значения коэффициента трения $f = 0,55$, что объясняется некоторым повышением физико-механических показателей: возрастанием значения относительного удлинения и прочности при разрыве полимера.

На втором участке, в интервале η_{red} от $0,75$ до $1,0 \text{ дл г}^{-1}$, изменение трибологических показателей сопровождается повышением коэффициента трения и понижением износа. Подобное поведение указанных коэффициентов достаточно часто встречается в полимерных трибологических материалах и, вероятно, объясняется несимбатным изменением механической и молекулярной составляющих силы трения.

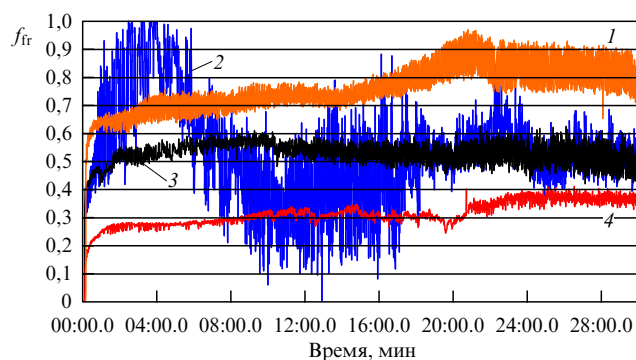


Рис. 25. Зависимость коэффициента трения от продолжительности испытаний: 1 — ПАЭК-F с $\eta_{\text{red}} = 0,5$ дл г^{-1} , 2 — ПСФ с $\eta_{\text{red}} = 0,5$ дл г^{-1} , 3 — ПАЭК с $\eta_{\text{red}} = 0,5$ дл г^{-1} , 4 — ПАЭК с $\eta_{\text{red}} = 2,49$ дл г^{-1} [141].

На третьем участке, при высоких значениях η_{red} , наиболее значимые результаты получены при повышении молекулярной массы ПАЭК до 200×10^3 Да ($\eta_{\text{red}} = 2,49$ дл г^{-1}), где происходит значительное понижение значения коэффициента трения до 0,4 и одновременно обеспечивается минимальный износ.

Проведённые эксперименты показали, что при трении термостойких аморфных термопластов ПАЭК существуют два опорных фактора, связывающих химическое строение с трибологическими свойствами. Характер поведения термопластов при трении определяют энергия межмолекулярного взаимодействия и физическое состояние полимера, в данном случае молекулярная масса ПАЭК.

Исходя из установленной зависимости можно предположить, что коэффициент трения полисульфона (ПСФ) по стали при сопоставимом значении приведённой вязкости с ПАЭК должен показывать более высокое значение коэффициента трения в связи с пониженным значением E_{disp} (см. табл. 22). Экспериментальные данные трения ПАЭК и ПСФ с одинаковой приведённой вязкостью ($\eta_{\text{red}} = 0,5$ дл г^{-1}) подтвердили это предположение (рис. 25).

Интересным представляется рассмотрение трибологических свойств аморфного ПАЭК, содержащего в структуре атомы F и имеющего значение приведённой вязкости, как у аналога. Обычно у полимеров-аналогов по химическому строению, отличающихся только замещением атомов H атомами F, наблюдается понижение коэффициента трения, как это имеет место для полиэтилена. При исследовании трения ПАЭК на основе бисфенола A, имеющего пропильную группу (полимер 3), и ПАЭК на основе бисфенола AF с гексафторпропильной группой (полимер 1) видно, что коэффициент трения полимера 1 повышается до $f = 0,8$, в то время как у полимера 3 $f = 0,55$ (см. рис. 25).

Причины подобного поведения связаны, вероятно, с резким изменением одного из наиболее важных физико-механических показателей, влияющего на антифрикционные свойства полимеров, — относительного удлинения при растяжении (ε %). У ПАЭК на основе бисфенола AF с гексафторпропильной группой ε % снижается в зависимости от значения η_{red} до 25–80 % по сравнению с 200 % у аналога. Это приводит к тому, что при трении резкое понижение деформируемости способствует значительному повышению износа и коэффициента трения.

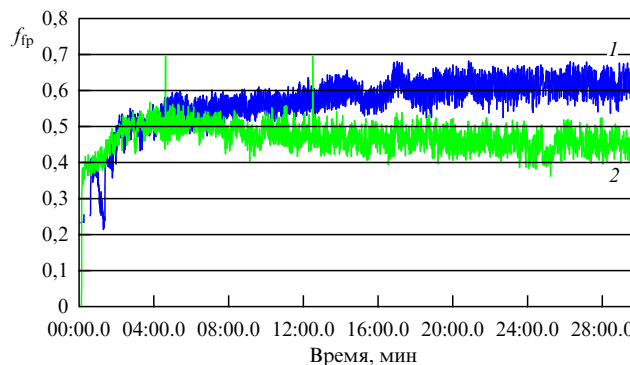


Рис. 26. Зависимость коэффициента трения от продолжительности испытаний: 1 — ПЭЭК, 2 — ПФС [141].

14. Частично-кристаллические полимеры

Группа трибостабильных полимеров включает в себя как аморфных, так и частично-кристаллических представителей: полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полифениленсульфид (ПФС). Для понимания природы трения кристаллических термопластов использовали те же подходы, что и к аморфным (см. табл. 22).

Как можно увидеть, в этих полимерах отношение энергии дисперсионного взаимодействия к общей энергии межмолекулярного взаимодействия выше (> 90 % для полиарилэфиркетона), чем в случае аморфных (70–80 %), что свидетельствует о потенциальной возможности создания на их основе антифрикционных материалов с низким коэффициентом трения.

Однако экспериментальные результаты (рис. 26) свидетельствуют о том, что коэффициенты трения обоих кристаллических полимеров выше, чем у высокомолекулярного аморфного ПАЭК, и примерно совпадают с коэффициентом трения ПАЭК, имеющим меньшую приведённую вязкость ($\sim 0,5$ – $0,75$ дл г^{-1}). Подобное трибологическое поведение частично-кристаллических термопластов (ПЭЭК, ПФС) связано, вероятно, с наличием в составе этих полимеров значительного количества (до ~ 70 %) аморфной структуры, состоящей из полимера с пониженной молекулярной массой. Это подтверждается термомеханическими исследованиями — оба кристаллических полимера имеют пониженные значения температур стеклования: 140 – 143 °C у ПЭЭК и 90 – 100 °C у ПФС.

Строение частично-кристаллических термопластов даёт основание полагать, что природа трения этих полимеров, как и аморфных, основывается на одном и том же факторе химического строения, определяющем значение E_{disp} энергии межмолекулярного взаимодействия, а также показатели молекулярной массы аморфно-кристаллической структуры термопластов. Можно предположить, что при повышении молекулярной массы полимера с последующей кристаллизацией могут быть получены более трибостабильные кристаллические термопласты, чем исследуемые в эксперименте.

15. Специфическое трибохимическое поведение полимеров

Методами компьютерного моделирования, как было показано выше, возможно получить сведения о химиче-

ском строении полимеров. Тем не менее данный подход в настоящее время не в состоянии дать исчерпывающую информацию о специфических трибологических свойствах полимеров. Ряд полимеров, например ПЭЭК и ПФС, полностью совпадающих по показателям химического строения и кристалличности, имеют различное трибологическое поведение. Так, они заметно различаются по значению коэффициентов трения: 0,6 у ПЭЭК и 0,45 у ПФС (см. рис. 26).

Вероятно, в данном случае различное трибологическое поведение ПЭЭК и ПФС объясняется некоторыми специфическими трибологическими свойствами, касающимися в первую очередь ПФС. Несмотря на высокое значение термостойкости, в процессе трения этот полимер даже при комнатной температуре может проявлять слабо выраженные свойства самосмазывания [142]. Даже при трении порошка ПФС между двумя стальными контртелами происходит налипание плёнок переноса на стальные поверхности.

Материал статьи [141] не является претензией на разработку полумпирического метода расчёта коэффициента трения полимеров. В статье лишь приводятся результаты использования показателей энергии межмолекулярного взаимодействия, полученные методом компьютерного моделирования, для создания общего подхода к пониманию сложной природы трения термостойких трибостабильных термопластов. Данный подход позволил выявить два основных фактора, определяющих характер трения термостойких термопластов по стали, — это дисперсионная составляющая энергии межмолекулярного взаимодействия и молекулярная масса полимера. Кристалличность лишь повышает температурные границы эксплуатации полимеров с пониженной молекулярной массой, но не обеспечивает низкотемпературную стабильность.

Выводы базируются на исследовании 14 образцов полимеров с различными химическим строением и молекулярной массой. Разработанный единый формализованный подход не может описать весь сложный процесс сухого трения некоторых полимеров, проявляющих при трении эффекты самосмазывания, трибохимической смазки, резкого ухудшения ряда физико-механических показателей и др. Подобное специфическое поведение рассмотрено на примере введения в повторяющееся звено термопластов атомов S, F.

16. Заключение

Итак, в обзоре рассмотрены модели и компьютерная программа, позволяющая в автоматическом режиме строить диаграммы сочетаемости водопороницаемости с ван-дер-ваальсовым объёмом, плотностью, энергией когезии, температурой стеклования, температурой начала интенсивной термической деструкции. Диаграммы сочетаемости водопороницаемости с рядом физических характеристик построены для полиолефинов, поликарбонатов, полистиролов, сложных полиэфинов, полиэфиркетонов, полиамидов, полиимидов и др. Всё это находится в русле цифровых методов прогнозирования свойств полимеров, поскольку они упрощают работу химиков-синтетиков. Получены соотношения, связывающие водопороницаемость с перечисленными выше характеристиками.

Большое внимание уделено сетчатым полимерам, которые широко используются в технике. Предложены мо-

дель и принцип построения соответствующей компьютерной программы для электронного синтеза полимерных сеток, обладающих заданным интервалом температур стеклования T_g . Представлены химическое строение 78 узлов сетки и 122 базовых фрагмента для построения межузловых цепей. Такой подход к прогнозированию свойств сетчатых полимеров впервые применён в научных исследованиях.

Рассмотрена задача снижения коэффициента термического расширения поливинилхлорида посредством создания смесей с теплостойкими полимерами, обладающими высокой температурой стеклования. Предсказание коэффициента термического расширения материалов на основе поливинилхлорида важно потому, что этот полимер очень широко используется в целом ряде технических применений, причём необходимо минимальное искажение размеров изделий из поливинилхлорида с изменением температуры. Продemonстрировано, что коэффициент расширения поливинилхлорида может быть снижен на 52 % путём создания смесей с теплостойкими полимерами. Другая задача, связанная с поливинилхлоридом, заключается в возможности предсказания совместимости этого полимера с другими и оценке модуля упругости смеси с учётом фазового и физического состояния смешиваемых полимеров. При этом учитывается химическое взаимодействие между микрофазами.

Существенное внимание уделено влиянию пластификации на прочность и вязкость пластифицированных полимеров, и развита соответствующая расчётная схема. Учтены химическое строение полимера и растворителя, межмолекулярное взаимодействие между полимером и растворителем, ван-дер-ваальсов объём и молекулярная масса повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя, концентрация растворителя. Получены температурные зависимости вязкости. Расчётная схема компьютеризована и включена в отдельную опцию ЭВМ-программы "Каскад" (ИНЭОС РАН). Реологические свойства растворов полимеров важны для процессов переработки полимеров, проводимых с использованием их растворов. Более того, некоторые полимерные материалы, такие как поливинилхлорид, практически всегда используются в пластифицированном виде. Поэтому вопросы, связанные с разработкой расчётных схем, позволяющих предсказывать такие свойства полимеров, как прочность и вязкость в зависимости от химического строения полимера и растворителя (пластификатора), остаются актуальными. В обзоре указанные вопросы детально проанализированы на ряде примеров с применением методов, разработанных как авторами настоящего обзора, так и другими исследователями.

В цитируемых новых работах по предсказанию и анализу физических свойств исследованы полимеры, которые могут быть использованы в актюаторах наномеханических устройств. Представлены пути повышения длительности их работы и тепловые эффекты при возбуждении автоколебаний в диапазоне частот 200–250 Гц. Спрогнозированные полимеры могут служить основой компьютеризации актюаторов.

Также представлены теоретические расчёты, основанные на классических реологических уравнениях, связывающих величину относительной вязкости с концентрацией и радиусом сферических наночастиц, имеющих адсорбированный на их поверхности полимер с известными химическим строением и молекулярной массой. По-

лученная зависимость позволяет рассчитать относительную вязкость нанокомпозитной дисперсной системы в расплаве полимера или в растворе низкомолекулярной жидкости при известных параметрах дисперсных частиц (радиусе частиц и их концентрации), а также решить обратную задачу — по экспериментальной величине относительной вязкости рассчитать радиус частиц с полимерным адсорбционным слоем.

В обзоре обсуждена такая актуальная проблема, как оценка температурной зависимости коэффициентов молекулярной упаковки полимеров и жидкостей. С помощью компьютерных экспериментов удалось описать зависимость коэффициентов упаковки плотной k_1 и рыхлой k_2 фракций от температуры. Проведённый анализ важен при уточнении условий растворимости полимеров, расчёте диэлектрических свойств и коэффициентов поверхностного натяжения полимеров и растворителей.

Наконец, затронут важный физический вопрос о влиянии химического строения термостойких термопластов на трение по стали. Такие термопласты, в частности, используются как связующие наполненных композитов в узлах трения. Речь идёт о кристаллических полиэфирэфиркетонах, полифениленсульфиде, полисульфонах и синтезированных в последние годы полиариленаэфиркетонах. Исследования этих полимеров позволили лучше понять механизм трения по стали и оценить возможность прогнозирования коэффициента трения и износа.

В целом, затронутая в обзоре тематика может помочь более успешному применению полимеров в ряде технических устройств и разработке новых медицинских материалов, связанных с лечением ран и ожогов. Полученные данные укладываются в рамки больших проектов, выполняемых ИНЭОС РАН и Московским государственным строительным университетом (МГСУ).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект "Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз" № FSWG-2020-0007 (МГСУ) и темы государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования РФ. В МГСУ предложены модели и написаны компьютерные программы для расчёта диаграмм совместимости водополимерности с рядом физических характеристик полимеров. В ИНЭОС РАН предложена модель для расчёта и написания компьютерной программы для оценки физических свойств сетчатых полимеров, оценки коэффициента термического расширения, модуля упругости смесей полимеров, коэффициента трения по стали, коэффициента молекулярной упаковки.

Список литературы

1. Аскадский А А, Мацевич Т А *УФН* **190** 179 (2020); Askadskii A A, Matseevich T A *Phys. Usp.* **63** 162 (2020)
2. Askadskii A A *Computational Materials Science of Polymers* (Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ., 2003)
3. Askadskii A A *Rev. J. Chem.* **5** 83 (2015)
4. Аскадский А А, Мацевич Т А, Попова М Н *Вторичные полимерные материалы. Механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и нанокомпозиты* (М.: ACB, 2017)
5. Аскадский А А, Попова М Н, Кондращенко В И *Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования* (М.: ACB, 2015)
6. Davris T et al., in *The Scaling of Relaxation Processes* (Advances in Dielectrics, Eds F Kremer, A Loidl) (Cham: Springer, 2018) p. 375, https://doi.org/10.1007/978-3-319-72706-6_12
7. Nazarychev V M et al. *Soft Matter*. **12** 3972 (2016)
8. Glova A D et al. *Polymers* **11** 2056 (2019)
9. Gavrilov A A, Chertovich A V *Polymer Sci. A* **56** 90 (2014)
10. Сутягин В М, Ляпков А А *Общая химическая технология полимеров* (СПб.: Лань, 2019) Учебное пособие
11. Schlick T *Molecular Modeling and Simulation. An Interdisciplinary Guide* (Interdisciplinary Applied Mathematics, Vol. 21) (New York: Springer, 2010)
12. Иржак В И *Основы кинетики формирования полимеров* (СПб.: Лань, 2020) Учебное пособие
13. Japan Association for Chemical Innovation (Ed.) *Computer Simulation of Polymeric Materials: Applications of the OCTA System* (Singapore: Springer, 2016)
14. Mahmoudi P *Entropic Segregation at Surfaces of Polymer Melts* (Waterloo, ON: Univ. of Waterloo, 2018)
15. Khattab I A I, Sinapius M *Composite Struct.* **209** 981 (2019)
16. Иванов В А, Рабинович А Л, Хохлов А Р *Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров* (М.: Либроком, 2009)
17. Аристов В М, Аристов Е П *Пластические массы* (5–6) **35** (2018)
18. Ibrahim B A, Kadum K M *Mod. Appl. Sci.* **4** (9) 157 (2010) <https://doi.org/10.5539/mas.v4n9p157>
19. Мацевич Т А "Релаксационные и барьерные свойства полимерных материалов строительного назначения", Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: Ин-т химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2017)
20. Иванов В А и др. *Высокомолекулярные соединения С* **55** 808 (2013) <https://doi.org/10.7868/S050754751306010X>
21. Eaton M D, Brinson L C, Shull K R *Polymer* **221** 123560 (2021)
22. Аскадский А А, Мацевич С В, Мацевич Т А *Вестник МГСУ* **16** 347 (2021) <http://doi.org/10.22227/1997-0935.2021.3.347-359>
23. Falkovich S G et al. *J. Polymer Sci. B* **52** 640 (2014)
24. Posada P et al. *Cellulose* **27** 10649 (2020)
25. Askadskii A A et al. *E3S Web Conf.* **263** 01022 (2021) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301022>
26. Аскадский А А и др. *Высокомолекулярные соединения А* **57** (6) 582 (2015)
27. Андреев И Ф "Разработка метода построения "диаграмм совместимости" водополимерности с рядом физических характеристик материала", Выпускная квалификационная работа (М.: НИУ МГСУ, 2021)
28. Жданова Т В "Структурообразование древесно-полимерных композитов и влияние жидких агрессивных сред на их физико-механические характеристики", Дисс. ... канд. техн. наук (М.: Национальный исследовательский Московский государственный строительный ун-т, 2021)
29. Аскадский А А, Мацевич Т А *Высокомолекулярные соединения А* **64** (2) 84 (2022)
30. Аскадский А А, Мацевич Т А *Докл. РАН* **494** 77 (2020); Askadskii A A, Matseevich T A *Dokl. Phys. Chem.* **494** 151 (2020)
31. Matseevich T A, Zhdanova T V, Matseevich A V, Askadskii A A *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **1015** 123 (2021)
32. Bicerano J *Prediction of Polymer Properties* (New York: M. Dekker, 1996)
33. Van Krevelen D W *Properties of Polymers: their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* 3rd, completely rev. ed. (Amsterdam: Elsevier, 1990)
34. Мороз П А и др. *Пластические массы* (9–10) **56** (2017)
35. Buthaina A I, Karrer M K *Mod. Appl. Sci.* **44** 1405 (2004)

36. Saxe P, Freeman C, Rigby D *Mechanical Properties of Glassy Polymer Blends and Thermosets* (San Diego, CA: Materials Design, Inc., 2013)
37. Doi M, Ohta T *J. Chem. Phys.* **95** 1242 (1991)
38. Anastasiadis S H, Gancarz I, Koberstein J T *Macromolecules* **21** 2980 (1988)
39. Biresaw G, Carriere C, Sammler R *Rheol. Acta* **42** 142 (2003)
40. Ellingson P C et al. *Macromolecules* **27** 1643 (1994)
41. Gramespacher H, Meissner J J. *Rheol.* **36** 1127 (1992)
42. Lacroix C et al. *Polymer* **37** 2939 (1996)
43. Li R, Yu W, Zhou C J. *Macromol. Sci. B* **4** 889 (2006)
44. Chopra D et al. *Rheol. Acta* **47** 10 (2002)
45. Guenther G K, Baird D G *J. Rheol.* **40** 1 (1996)
46. Hashimoto T, Takenaka M, Jinnai H J. *Appl. Crystallogr.* **24** 457 (1991)
47. Мацевич Т А и др. *Пластические массы* (5–6) 30 (2016)
48. Аскадский А А *Лекции по физико-химии полимеров* (М.: Физический факультет МГУ, 2001)
49. Askadskii A A *Lectures of the Physico-Chemistry of Polymers* (New York: Nova Sci. Publ., 2003)
50. Аскадский А А, Хохлов А Р *Введение в физико-химию полимеров* (М.: Научный Мир, 2009)
51. Kelley F N, Bueche F J *J. Polymer Sci.* **50** 154549 (1961)
52. Askadskii A A, Matveev Y I, Matseevich T A, in *XXX Russian-Polish-Slovak Seminar Theoretical Foundation of Civil Engineering, RSP 2021. Selected Papers* (Ser. Lecture Notes in Civil Engineering) (2022) p. 433
53. Лукашин А В, Елисеев А А *Применение функциональных наноматериалов Ч. 1 МЭМС, НЭМС, наноэлектроника* (М.: Изд-во МГУ, 2007)
54. Харкевич А А *Теория преобразователей* (М.: Госэнергоиздат, 1948)
55. Панич А Е *Пьезокерамические актюаторы* (Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2008)
56. Баженов С Л, Родионова Ю А, Кечежян А С *Высокомолекулярные соединения А* **45** 1099 (2003)
57. Матвеев Ю И *Высокомолекулярные соединения Б* **28** 4283 (1986)
58. Аскадский А А, Матвеев Ю И *Химическое строение и физические свойства полимеров* (М.: Химия, 1983)
59. Кечежян А С, Андрианова Г П, Каргин В А *Высокомолекулярные соединения А* **12** 2424 (1970)
60. Сандитов Д С, Дармаев М В, Сандитов Б Д *ФТТ* **57** 1629 (2015); Sanditov D S, Darmaev M V, Sanditov B D *Phys. Solid State* **57** 1666 (2015)
61. Матвеев Ю И, Аскадский А А *Высокомолекулярные соединения А* **33** 1251 (1991)
62. Сандитов Д С, Дармаев М В, Сандитов Б Д *ФТТ* **58** (2) 372 (2016)
63. Yin H, Mo D, Chen D J. *Polym. Sci. Polym. Phys.* **47** (10) 9 (2009)
64. Курская Е А и др. *Высокомолекулярные соединения А* **61** 366 (2019)
65. Kulichikhin V G et al. *Polymer Sci. A* **51** 1303 (2009)
66. Sang J L et al. *Carbohydrate Polymers* **111** 530 (2014)
67. Bocek A M et al. *Polymer Sci. A* **53** 1167 (2011)
68. Jancar J et al. *Polymer* **51** 3321 (2010)
69. Donesku D et al. *Digest J. Nanomater. Biostruct.* **9** 881 (2014)
70. Grabowski Ch A, Mukhopadhyay A *Macromolecules* **47** 7238 (2014)
71. Шевченко В Г *Основы физики полимерных композитных материалов* (М.: Изд-во МГУ, 2010)
72. Knauert S T, Douglas J F, Starr F W J. *Polym. Sci. B Polym. Phys.* **45** 1882 (2007)
73. Moony M J. *Colloid Interface Sci.* **6** (2) 162 (1951)
74. Krieger I M, Dougherty T J *Trans. Soc. Rheol.* **3** 137 (1959)
75. Quemada D *Rheol. Acta* **16** 82 (1977)
76. Pal R *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** 5372 (2004)
77. Pal R J. *Biomech.* **36** 981 (2003)
78. Pal R J. *Colloid Interface Sci.* **263** (1) 296 (2003)
79. Pal R *Chem. Eng. J* **81** (1–3) 15 (2001)
80. Pal R *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** 4933 (2000)
81. Pal R *Chem. Eng. Sci.* **51** 3299 (1996)
82. Morris J F, Boulay F J. *Rheol.* **43** 1213 (1999)
83. Zarraga I E, Hill D A, Leighton D T (Jr.) *J. Rheol.* **44** (1) 185 (2000)
84. Cheng Z et al. *Phys. Rev. E* **65** 041405 (2002)
85. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **81** 051402 (2010)
86. Brouwers H J H *Phys. Rev. E* **87** 032202 (2013)
87. Mendoza C I *J. Chem. Phys.* **135** 054904 (2011)
88. Faroughi S A, Huber C *Rheol. Acta* **54** 85 (2015)
89. Dörr A, Sadiki A, Mehdizadeh A J. *Rheol.* **57** 743 (2013)
90. Hosseini S Sh, Shahrjerdi A, Vazifeshenas Y *Austral. J. Basic Appl. Sci.* **5** 417 (2011)
91. Mahbubul I M, Saidur R, Amalina M A *Int. J. Heat Mass Transfer.* **55** 874 (2012)
92. Mishra P C et al. *Int. Nano Lett.* **4** 109 (2014)
93. Knauert S T, Douglas J F, Starr F W J. *Polymer Sci. B* **45** 1882 (2007)
94. Рудяк В Я, Белкин А А, Егоров В В *ЖТФ* **79** (8) 18 (2009); Rudyak V Ya, Belkin A A, Egorov V V *Tech. Phys.* **54** 1102 (2009)
95. Рудяк В Я и др. *Докл. РАН* **467** 289 (2016); Rudyak V Ya et al. *Dokl. Phys.* **61** 152 (2016)
96. Duan F, Kwek D, Crivoi A *Nanoscale Res. Lett.* **6** 248 (2011)
97. Kulkarni D P, Das D K, Chukwu G A J. *Nanosci. Nanotechnol.* **6** 1150 (2006)
98. Wang X-J, Li X-F *Chinese Phys. Lett.* **26** 056601 (2009)
99. Rudyak V Ya, Krasnolutskiy S L *Phys. Lett. A* **378** 1845 (2014)
100. Graham A L *Appl. Sci. Res.* **37** 275 (1981)
101. Chen H, Ding Y, Tan C *New J. Phys.* **9** 367 (2007)
102. Masoumi N, Sohrabi N, Behzadmehr A J. *Phys. D* **42** 055501 (2009)
103. Rudyak V Ya *Adv. Nanopart.* **2** 226 (2013)
104. Рудяк В Я *Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер. Физика* **10** (1) 5 (2015)
105. Masoud Hosseini S, Moghadassi A R, Henneke D E J. *Therm. Anal. Colorim.* **100** 873 (2010)
106. Сызранцев В В и др. *Докл. РАН* **460** 290 (2015); Syzrantsev V V et al. *Dokl. Phys.* **60** 46 (2015)
107. Batchelor G K J. *Fluid Mech.* **83** (1) 97 (1977)
108. Valueva S V et al. *Polymer Sci. A* **44** (2) 185 (2002)
109. Самойлова Н А и др. *Коллоидный журн.* **75** 455 (2013); Samoilova N A et al. *Colloid J.* **75** 409 (2013)
110. Матвеев Ю И, Аверьянова Е В *Южно-сибирский научный вестн.* **46** (6) 53 (2022)
111. Матвеев Ю И *Высокомолекулярные соединения А* **48** 2001 (2006)
112. Duval E et al. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310** 103 (2002)
113. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* (М.: Наука, 1964); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* (Oxford: Pergamon Press, 1984)
114. Малиновский В К *ФТТ* **41** 805 (1999); Malinovskii V K *Phys. Solid State* **41** 725 (1999)
115. Лифшиц И М *ЖЭТФ* **55** 2408 (1968); Lifshitz I M *Sov. Phys. JETP* **28** 1280 (1969)
116. Гросберг А Ю, Хохлов А Р *Статистическая физика макромолекул* (М.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Grosberg A Yu, Khokhlov A R *Statistical Physics of Macromolecules* (New York: AIP Press, 1994)
117. Аржаков М С "Высокомолекулярные соединения", Химфак МГУ. Фонд "Вольное дело". Лекции учёных МГУ
118. Матвеев Ю И, Плащина И Г *Высокомолекулярные соединения А* **52** 945 (2010)
119. Ziman J M *Models of Disorder. The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979); Пер. на русск. яз.: Займан Дж *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем* (М.: Мир, 1982)

120. Bondi A *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses* (New York: Wiley, 1968)
121. Carpenter M R, Davies D B, Matheson A J J. *Chem. Phys.* **46** 2451 (1967)
122. Johari G P et al. *J. Phys. Chem.* **98** 4719 (1994)
123. Gao Q, Jian Z *Materials* **13** 2151 (2020)
124. Свистунов И Н, Колокол А С, Шимкевич А Л *Компьютерные исследования и моделирование* **6** 415 (2014)
125. Аскадский А А и др. *ДАН СССР* **224** 612 (1975)
126. Землянов М Г и др. *ЖЭТФ* **101** (1) 284 (1992); Zemlyanov M G et al. *Sov. Phys. JETP* **74** 151 (1992)
127. Матвеев Ю И, Аскадский А А *Высокомолекулярные соединения А* **33** 1251 (1991)
128. Суровцев Н В "Релаксационная и колебательная динамика стекол в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света", Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Новосибирск: Ин-т автоматизации и электротехники СО РАН, 2004)
129. Белопольская Т В, Трапезникова О Н *Высокомолекулярные соединения А* **13** 1119 (1971)
130. Krasnov A P et al. *J. Frict. Wear* **40** (1) 17 (2019)
131. Lu Z P, Friedrich K *Wear* **181–183** 624 (1995)
132. Lustiger A, Uralil F S, Newaz G M *Polymer Composit.* **11** 65 (1990)
133. Zhang G, Schlarb A K *Wear* **266** 337 (2009)
134. Chen J et al. *Funct. Mater.* **23** (1) 55 (2016)
135. Luo Z et al. *Surf. Coat. Technol.* **203** 1516 (2009)
136. Sharma M, Bijwe J *Wear* **274–275** 388 (2012)
137. Шапошникова В В, Салазкин С Н *Изв. РАН. Сер. химическая* **10** 2213 (2014)
138. Zhang G et al. *Surf. Coat. Technol.* **200** 6690 (2006)
139. Shin M W, Kim S S, Jang H *Tribol. Lett.* **44** 151 (2011)
140. Краснов А П и др. *Трение и износ* **23** (4) 397 (2002)
141. Буяев Д И и др. *Трение и износ* **37** (4) 452 (2016)
142. Zhao Q, Bahadur S *Tribol. Lett.* **12** (1) 23 (2016)

Further research on the improvement of models and computer programs for the prediction and analysis of the physical properties of polymers

A.A. Askadskii^(1,2,a), T.A. Matseevich^(2,b)

⁽¹⁾ Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Moscow State University of Civil Engineering, Yaroslavskoe shosse 26, 129337 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) andrey@ineos.ac.ru, ^(b) matseevichTA@mgsu.ru

Investigations carried out in recent years on the development of models and computer programs for predicting and analyzing the physical properties of polymers are described. The method for constructing diagrams of compatibility of water permeability and the glass transition temperature, density, the thermal expansion coefficient, the cohesion energy, etc. is analyzed. Computer synthesis of network polymers and the possibility of predicting the thermal expansion coefficient of materials based on polyvinyl chloride and the elastic modulus of composites with a number of aromatic polymers are considered. The effect of a solvent (plasticizer) on strength and viscosity is analyzed. Considerable attention is paid to the use of self-oscillations excited during deformation of polymer films in actuators of nanomechanical devices. The calculation of the viscosity of dispersions of spherical nanoparticles with an adsorption polymer layer in a polymer melt and in a low-molecular liquid is carried out. The principles of predicting the coefficients of molecular packing of amorphous-crystalline polymers and their solvents are stated, and the influence of the chemical structure of heat-resistant thermoplastics on friction against steel is also estimated.

Keywords: diagrams of compatibility of physical properties of polymers, computer synthesis of network polymers, glass transition temperature, cohesion energy, water permeability, thermal expansion coefficient, actuators of nanomechanical devices, strength and viscosity of plasticized polymers, molecular packing coefficients, friction coefficients

PACS numbers: 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

Bibliography — 142 references

Received 9 September 2021, revised 22 November 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **193** (6) 625–668 (2023)

Physics – Uspekhi **66** (6) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.12.039124>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.12.039124>