



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2014



Ю. Д. СЕМЧИКОВ,  
С. Ф. ЖИЛЬЦОВ, С. Д. ЗАЙЦЕВ

# ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПОЛИМЕРОВ

*Издание второе, стереотипное*

*ДОПУЩЕНО*  
*УМО по классическому университетскому образованию*  
*в качестве учебного пособия для студентов*  
*высших учебных заведений, обучающихся*  
*по направлению ВПО «Химия»*  
*и специальности «Фундаментальная*  
*и прикладная химия»*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
2014

ББК 24.7я73  
С 30

**Семчиков Ю. Д., Жильцов С. Ф., Зайцев С. Д.**

**С 30** Введение в химию полимеров: Учебное пособие. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 224 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-1325-6**

В учебном пособии, представляющем собой вводный курс «Высокомолекулярные соединения», рассмотрены методы синтеза, свойства и химические превращения высокомолекулярных соединений, природа и особенности их растворов. Охарактеризованы основные полимерные материалы, их применение и динамика производства.

Издание предназначено для студентов химических специальностей и направлений вузов, а также нехимических специальностей классических университетов, медицинских, строительных и сельскохозяйственных вузов.

**ББК 24.7я73**

**Рецензенты:**

**В. П. ШИБАЕВ** — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки РФ;  
**Г. А. АБАКУМОВ** — академик РАН, директор Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН.

**Обложка**

**Е. А. ВЛАСОВА**

*Охраняется законом РФ об авторском праве.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона  
будут преследоваться в судебном порядке.*

- © Издательство «Лань», 2014
- © Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев, 2014
- © Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2014

---

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Р**азвитие науки и техники в настоящее время невозможно без использования полимеров, которые применяются практически во всех отраслях народного хозяйства. В связи с этим возникла необходимость включения химии полимеров в программу всех вузов, где изучают химические дисциплины.

Однако в таких вузах, как педагогические, медицинские, строительные, сельскохозяйственные, а также на биологических факультетах университетов отдельный курс «Высокомолекулярные соединения» не предусматривается, и лишь некоторые вопросы этой дисциплины излагаются в курсах общей и органической химии. Очевидно, что для этой группы учебных заведений необходимо специальное пособие, в котором в сжатой форме были бы изложены основные вопросы химии полимеров. Именно такую цель ставили авторы Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. А. Кашаева при написании книги «Введение в химию полимеров», вышедшей в свет в 1988 г. Книга оказалась востребованной и к настоящему времени стала библиографической редкостью. Предлагаемое учебное пособие является, по сути, ее вторым, переработанным и дополненным изданием. Материал первого пособия включен в новое с минимальными изменениями; дополнения содержат новый материал, охватывающий наиболее актуальные области химии полимеров. В качестве примера можно указать на сверхразветвленные полимеры и дендримеры, синтезированные впервые уже после издания первой книги.

В настоящем издании материал изложен предельно сжато. При необходимости более глубокого изучения курса читатель может обратиться к неоднократно переизданному учебнику «Высокомолекулярные соединения»<sup>1</sup>.

Авторы выражают искреннюю признательность кандидату химических наук Г. А. Воскобойник за помощь в подготовке рукописи к печати.

*Авторы*

---

<sup>1</sup> Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. — М. : Академия, 2003 [и другие издания].

---

---

## ВВЕДЕНИЕ

**П**риродные высокомолекулярные соединения (целлюлоза, лигнин, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты) широко распространены в растительном и животном мире и известны очень давно. Однако химия высокомолекулярных соединений как самостоятельная наука оформилась лишь в конце 1940-х — начале 1950-х гг. Большую роль в становлении химии высокомолекулярных соединений сыграли Г. Штаудингер (Германия), Г. Марк и П. Флори (США), русские ученые В. А. Каргин, С. С. Медведев, А. П. Александров, С. Н. Журков и др.

В настоящее время химия высокомолекулярных соединений изучает закономерности синтеза, строение и свойства этих соединений независимо от их природы и происхождения (т. е. являются ли они органическими или неорганическими, природными или синтетическими). Уникальные качества высокомолекулярных соединений реализованы в таких необходимых человеку материалах, как синтетические и искусственные волокна, каучук и резина, пленки, покрытия, искусственная кожа. Все эти материалы могут быть получены только из высокомолекулярных соединений. Кроме того, синтетические высокомолекулярные соединения используются в качестве заменителей традиционных конструкционных материалов — цветных и черных металлов. Там, где эти замены допустимы, обычно удается снизить себестоимость и

массу изделия, а в некоторых случаях значительно увеличить срок его службы.

Материалы из высокомолекулярных соединений широко используются в автомобиле-, авиа-, судо- и машиностроении, электронике и радиоэлектронике, строительстве, сельском хозяйстве, медицине, пищевой и легкой промышленности. К настоящему времени мировое производство материалов из высокомолекулярных соединений синтетического и природного происхождения превысило 250 млн т, что соизмеримо с производством черных металлов.

---

---

ГЛАВА ПЕРВАЯ

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ  
О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЯХ**

1.1.  
**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО  
СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**

**Х**имические соединения в зависимости от массы молекул можно разделить на три большие группы: низкомолекулярные, олигомеры и высокомолекулярные соединения, или полимеры. К первым относят соединения с молекулярной массой до 500, ко вторым — от 500 до 5000, к третьим — свыше 5000. Эти границы, разумеется, условны и отражают лишь порядок величины молекулярной массы, присущей каждой группе соединений. Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из одинаковых атомных группировок — повторяющихся звеньев, последовательно связанных в виде цепи, называют **полимерами**.



Важнейшей особенностью молекул олигомеров и макромолекул полимеров является цепное строение, т. е. значительное (на несколько порядков) превышение длины молекулы над ее поперечным размером. Цепное строение макромолекул является причиной возникновения у полимеров ряда свойств, принципиально отличных от свойств низкомолекулярных соединений.

Во-первых, цепное строение макромолекул предопределяет повышенную прочность сцепления между ними, что придает полимерам волокно- и пленкообразующие свойства. Благодаря этому мы получаем из полимеров волокна, тканые и пленочные материалы.

Во-вторых, цепное строение, наряду с другим важным свойством макромолекул — гибкостью, обуславливает наличие у полимеров присущего только им свойства — эластичности, т. е. способности к большим обратимым деформациям под действием малых нагрузок. Это свойство характерно для таких полимерных материалов, как каучук и резина, применяемых при изготовлении камер и шин для транспортных средств.

В-третьих, цепное строение и большие размеры макромолекул являются причиной существенных различий в процессах растворения и свойствах растворов высоко- и низкомолекулярных соединений.

Растворению высокомолекулярных соединений предшествует набухание — увеличение объема и массы растворимого вещества в результате проникновения в него молекул растворителя. Вследствие большой молекулярной массы и цепного строения макромолекул растворы высокомолекулярных соединений обладают очень большой вязкостью. Часто достаточно нескольких процентов растворимого вещества, например желатина, чтобы раствор потерял текучесть. Это явление широко используют в технике, медицине и пищевой промышленности для получения различного рода студней и желе.

Для полимеров характерно значительное изменение свойств при малых, порядка нескольких процентов, добавках других соединений. В качестве примера укажем на процесс сшивания или структурирования полимера. Так, сшивка макромолекул каучука небольшим количеством серы приводит к образованию резины — нерастворимого структурированного полимера с существенно лучшими по сравнению с каучуком механическими свойствами.

Особенности химического поведения макромолекул также связаны с их цепным строением. Это обстоятельство предопределяет повышенную вероятность протекания кооперативных процессов в реакциях высокомолекулярных соединений, а также зависимость реакционной способности функциональных групп цепи от природы соседних звеньев.

Макромолекулы можно рассматривать как исключительно емкие ячейки для хранения информации, которая может быть зашифрована в виде определенной последовательности расположения различных атомных групп вдоль цепи. Этот принцип реализован в природе, где генетическая информация записана в виде последовательностей расположения пуриновых и пиримидиновых оснований в макромолекулах дезоксирибонуклеиновой кислоты.

Отмеченные особенности строения и свойств высокомолекулярных соединений наиболее существенны. Они свидетельствуют о качественном различии свойств высоко- и низкомолекулярных соединений и дают основание рассматривать *полимерное состояние как особое состояние вещества.*

## 1.2.

### СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ

Высокомолекулярные соединения могут быть выделены из сырья растительного или животного происхождения (целлюлозы, желатина и др.) или получены синтетическим путем.



Наряду с составом важнейшей характеристикой высокомолекулярных соединений является молекулярная масса.

Для полимеров широко используется близкая по смыслу характеристика — **степень полимеризации** ( $p$ ), равная числу повторяющихся звеньев цепи. Степень полимеризации связана с молекулярными массами макромолекулы ( $M$ ) и мономера ( $M_0$ ) простым соотношением

$$M = pM_0. \quad (1)$$



Полимеры, как правило, состоят из макромолекул разной молекулярной массы. Это принципиальное, присущее только полимерам свойство называется полидисперсностью или полимолекулярностью.

Молекулярно-массовыми характеристиками полимеров являются средние молекулярные массы ( $\bar{M}$ ) и функции распределения по молекулярным массам. Способ усреднения молекулярной массы зависит от метода ее определения.

**Среднечисловая молекулярная масса полимеров  $\bar{M}_n$**  определяется как отношение суммарной массы макромолекул к их общему числу:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{или} \quad \bar{M}_n = \sum_i F_{n(i)} M_i, \quad (2)$$

где  $N_i$  — число, а  $F_{n(i)}$  — числовая доля макромолекул, имеющих молекулярную массу, равную  $M_i$ . Поскольку для полимеров характерно непрерывное распределение по молекулярным массам, их усреднение целесообразно проводить в интегральной форме:

$$\bar{M}_n = \int_{M_0}^{\infty} F(n) M dM, \quad (3)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса мономера, т. е. предельно малое значение молекулярной массы;  $F(n)$  — числовая функция распределения (см. ниже).

**Среднемассовая молекулярная масса полимеров  $\bar{M}_w$**  выражается формулами:

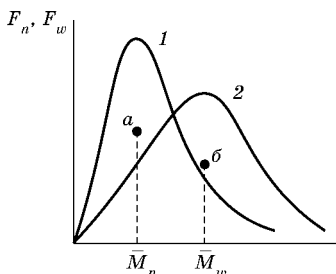
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{или} \quad \bar{M}_w = \sum_i F_{w(i)} M_i, \quad (4)$$

где  $m_i = n_i M_i$  — масса;  $F_{w(i)}$  — массовая доля макромолекул с молекулярной массой  $M_i$ .

С учетом непрерывности распределения по массам получаем

$$\bar{M}_w = \int_{M_0}^{\infty} F(w) M dM, \quad (5)$$

где  $F(w)$  — массовая функция распределения.



Молекулярная масса полимера

Рис. 1

Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения в полимере:

1 — числовая; 2 — массовая функция распределения; точки *a* и *б* — центры масс фигур, ограниченных кривыми  $F_n$ ,  $F_w$  и осью абсцисс.

Числовая и массовая функции распределения по молекулярным массам наиболее полно характеризуют полидисперсность полимера. Функции распределения могут быть выражены в дифференциальной и интегральной формах. В уравнениях (3) и (5) приведены дифференциальные функции распределения, они выражают числовую и массовую доли макромолекул, имеющих молекулярную массу от  $M$  до  $M + dM$ . Графические формы функций распределения на-

зываются кривыми молекулярно-массового распределения. На рисунке 1 видно, что кривая числовой функции распределения смещена в область меньших молекулярных масс, соответственно  $\bar{M}_n < \bar{M}_w$ . Это объясняется тем, что низкомолекулярные фракции в наибольшей степени влияют на величину  $\bar{M}_n$ , высокомолекулярные — на величину  $\bar{M}_w$ . Отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  используется как количественная характеристика полидисперсности полимера. Для монодисперсного полимера  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ .

Среднечисловые значения молекулярных масс определяют через коллигативные свойства растворов полимеров, т. е. через такие свойства, которые зависят от числа частиц в растворе: давление пара, изменение температур замерзания и кипения (методы криоскопии и эбуллиоскопии), осмотическое давление. Средние молекулярные массы определяют методами светорассеяния и ультрацентрифугирования. На практике для определения средних молекулярных масс широкое распространение получил метод гель-проникающей хроматографии.

Для синтетических полимеров наиболее характерно нормальное распределение Флори. Такое распределение получается, если  $n$  макромолекул полимера сложить в одну цепь и затем разорвать эту цепь  $n$  раз по закону случая.

### 1.3. КОНФИГУРАЦИЯ, СТЕРЕОХИМИЯ И КОНФОРМАЦИЯ ЦЕПИ

Конфигурация цепи отражает химическую структуру макромолекулы. Под **конфигурацией** понимают взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей и валентных углов. Конфигурация цепи может быть изменена лишь путем разрыва химических связей, т. е. путем химической реакции. Вращение вокруг связей основной цепи не может изменить ее.

Конфигурацию повторяющегося участка цепи определяют ориентацией мономерных звеньев вдоль цепи, пространственным расположением заместителей относительно плоскости полимерной цепи и геометрической (*цис-транс*) изомерией в случае наличия ненасыщенных звеньев.

Различие в способах ориентации мономерных звеньев в полимерной цепи проявляется, например, при полимеризации виниловых мономеров. Возможна следующая взаимная ориентация мономерных звеньев в цепи полимера:

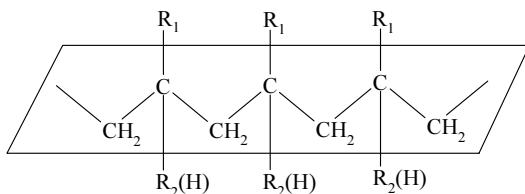
- «голова к хвосту»:  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ;
- «голова к голове»:  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CHR}-\text{CH}_2-$ ;
- «хвост к хвосту»:  $-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ .

При полимеризации в большинстве случаев присоединение мономеров протекает по типу «голова к хвосту».

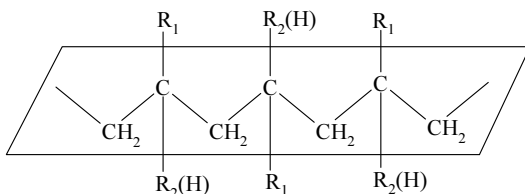
Пространственное расположение заместителей обычно представляется относительно плоскости, в которой расположена вытянутая цепь, представляющая собой зигзаг с углом между С-С-связями, равным  $109^\circ$  ( $sp^3$ -гибридизация атомных орбиталей атома углерода). Атомы углерода основной цепи, связанные с двумя различными заместителями  $R_1$  и  $R_2$  (H), являются асимметричными и могут находиться в *L*- или *D*-форме. Если все асимметричные атомы основной цепи находятся только в *L*- или *D*-форме, то все одинаковые заместители расположены по одну сторону относительно плоскости зигзага цепи. Такая макромолекула называется *изотактической*. Если *L*- и *D*-формы чередуются, то заместители последовательно располагаются по

обе стороны от плоскости зигзага основной цепи. В таком случае макромолекула называется *синдиотактической*:

- **изотактическая цепь**

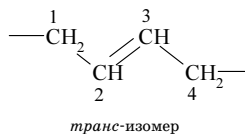
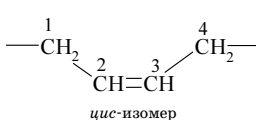


- **синдиотактическая цепь**



Изо- и синдиотактические макромолекулы называют *стереорегулярными* или *тактическими*, а соответствующие методы их синтеза — *стереоспецифическими*. Макромолекулы с нерегулярным пространственным расположением заместителей называют *стереонерегулярными* или *атактическими*. Отсутствие дальнего порядка в расположении заместителей может быть вызвано как беспорядочным чередованием *L*- и *D*-форм атомов основной цепи, так и наличием заметного количества соединений звеньев по типу «хвост к хвосту» и «голова к голове» наряду с основными — «голова к хвосту».

При полимеризации диенов повторяющееся звено основной цепи является ненасыщенным и, следовательно, может находиться в виде двух изомеров (*цис*- и *транс*-):



Как стереорегулярность цепи, так и *цис-транс*-изомерия повторяющихся звеньев макромолекул оказывают существенное влияние на свойства полимера.

Полимеры со стереорегулярными макромолекулами часто являются кристаллическими, тогда как полимеры со стереонерегулярными макромолекулами, как правило, аморфны.

Яркий пример влияния стереоизомерии звеньев на свойства полимера может быть продемонстрирован на полиизопрене: его *цис*-изомер является каучуком, а *транс*-изомер, известный как гуттаперча, по свойствам напоминает пластик.

Изолированные макромолекулы, т. е. макромолекулы, находящиеся в растворе, совершают хаотичное макроброуновское движение, перемещаясь как целое. Вместе с этим вследствие гибкости цепи отдельные ее части совершают микроброуновское движение независимо друг от друга. Такое движение имеет место не только в растворе полимера, но и в полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии (характерном для каучуков).

Вследствие микроброуновского движения макромолекулы принимают различные, постоянно меняющиеся формы или конформации.

Под **конформацией** понимается пространственное расположение атомов макромолекулы в данный момент, определяемое зафиксированными значениями длин связей, валентных углов и углов вращения вокруг связей основной цепи. Одна конформация переходит в другую путем простого вращения вокруг связей основной цепи, поэтому макромолекула может реализовать последовательно множество конформаций.

К предельным случаям относят конформации вытянутой цепи и плотного клубка (глобулы). Вытянутые конформации характерны для макромолекул жесткоцепных полимеров, у которых практически отсутствует вращение вокруг связей основной цепи. Условием возникновения глобул является сильное межмолекулярное взаимодействие между звеньями цепи за счет сил Ван-дер-Ваальса или водородных связей. В глобуле плотность звеньев может

приближаться к плотности «сухого» полимера. Для макромолекул гибкоцепных полимеров характерны конформации, отвечающие форме рыхлого статистического клубка. В растворе плотность звеньев в клубке составляет всего лишь несколько процентов от плотности «сухого» полимера.

#### 1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Сложившаяся классификация полимеров основана на следующих признаках: природе атомов основной цепи и полимера в целом, количестве и распределении повторяющихся звеньев, строении основной цепи и конфигурации повторяющегося участка цепи.

По химическому составу полимеры делятся на *органические*, *неорганические* и *элементорганические*. С точки зрения природы атомов основной цепи полимеры могут быть *гомоцепные* и *гетероцепные*. В гомоцепных полимерах цепь состоит из одинаковых атомов, например в карбоцепных полимерах из атомов углерода.

Органические полимеры содержат связи С–Н и функциональные группы, включающие атомы азота, кислорода и галогенов. Примером карбоцепных органических полимеров являются полиолефины и полимеры виниловых мономеров общей формулы  $[-\text{CH}_2-\text{CHR}(\text{H})-]_n$ , где R — арил, галоген, эфирная, нитрильная или другая функциональная группа.

Неорганические полимеры не содержат связей С–Н. К гомоцепным неорганическим полимерам относятся линейные модификации серы и селена, к гетероцепным — полифосфонитрилхлорид  $[-\text{PCl}_2=\text{N}-]_n$ .

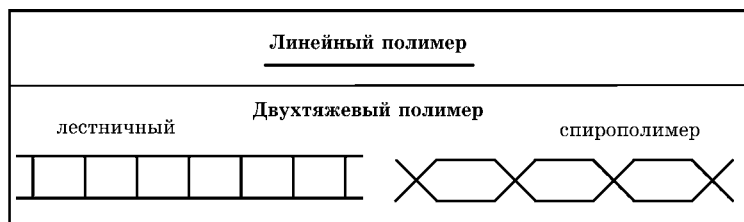
Элементорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы. Примером гетероцепного элементорганического полимера является полидиметилсилоксан  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$ . К элементорганическим полимерам можно также отнести полиорганодифосфазены  $[-\text{PR}_2=\text{N}-]_n$ , которые получают при замене ато-

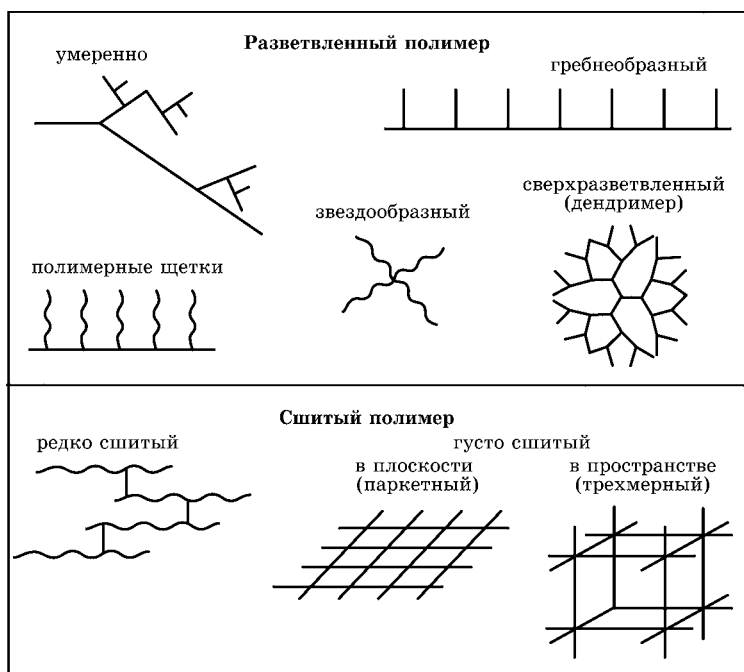
мов хлора в полифосфонитрилхлориде органическими группами.

Полимеры, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев одного типа, называются *гомополимерами* (приставка «гомо» обычно опускается). В *сополимерах* макромолекулы включают мономерные звенья нескольких типов, как правило, двух или трех. Ниже приведена классификация сополимеров, содержащих повторяющиеся звенья двух типов, условно обозначенные как А и В:

Тип сополимера	Строение цепи
Статистический	-А-А-В-А-В-В-А-
Чередующийся	-А-В-А-В-А-В-А-
Блок-сополимер	-AAAAAAAAAA-BBBBBBBB-
Привитой	-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-
	В В В
	В В В
	В В В
	В В В
	В В В

С точки зрения строения основной цепи макромолекулы подразделяют на линейные, двухтяжевые (две параллельные цепи, скрепленные различным образом), разветвленные и сшитые (сетчатые). Ниже приведена классификация макромолекул по строению основной цепи:





## 1.5. СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ

**Гибкость цепи.** Важнейшим свойством макромолекулы является *гибкость*, обусловленная возможностью вращения отрезков цепи вокруг связей основной цепи.

Рассмотрим особенности такого вращения на примере *n*-бутана (рис. 2), молекулу которого можно рассматривать как отрезок полиэтилена. При вращении связи  $C_1-C_2$  или  $C_3-C_4$  вокруг связи  $C_2-C_3$  описывается конус с образующей, направленной под углом  $\delta$  к оси вращения. Угол  $\delta$  является дополнительным к валентному, т. е.  $\delta = \pi - 109^\circ$ . При вращении связи  $C_3-C_4$  атом  $C_4$  описывает окружность, в плоскости которой лежит угол вращения  $\gamma$ , отсчитываемый относительно *транс*-положения. Расстояние между конечными атомами  $C_1$  и  $C_4$  при вращении изменяется и составляет, как показывает расчет, 0,2 нм для *цис*- и 0,38 нм для

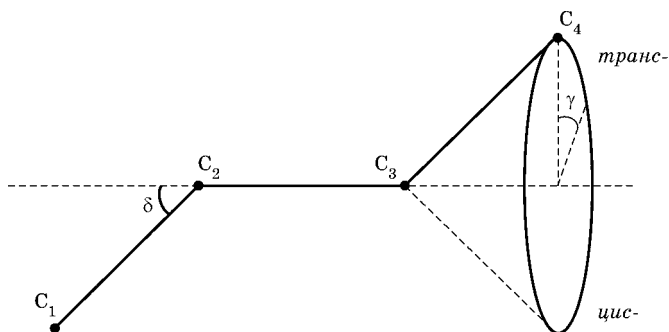
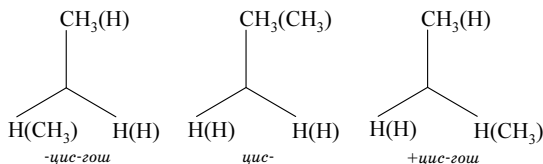


Рис. 2  
Вращение вокруг связи  $C_2-C_3$  в молекуле *n*-бутана

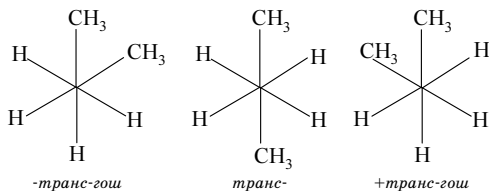
*транс*-формы. Поскольку радиусы Ван-дер-Ваальса метильной группы примерно равны 0,2 нм, можно ожидать стерического напряжения *цис*-формы; тогда вращение вокруг связи  $C_2-C_3$  не будет свободным. В *цис*-положении вследствие взаимного отталкивания заместителей возникают потенциальные барьеры вращения.

Заторможенное вращение вокруг связей С-С нормальных парафинов впервые было экспериментально обнаружено М. С. Ньюменом. По методу Ньюмена изменение формы молекул в результате вращения вокруг связей изображают проекциями связей.

Заслоненные конформации:



Скрещенные (заторможенные) конформации:



При вращении связи  $C_3-C_4$  возможны заслоненные конформации, когда проекции связей на плоскость совпадают (*цис-* и *цис-гош*), и заторможенные (скрещенные) конформации (*транс-* и *транс-гош*). Разница между максимальной энергией, отвечающей заслоненной *цис*-конформации, и минимальной энергией, отвечающей скрещенной *транс*-конформации в *n*-бутане, настолько значительна, что свободного полного вращения вокруг связи  $C_2-C_3$  не происходит. Молекула находится в одной из конформации с минимальными значениями энергии: в *транс-*, *- транс-гош-* или *+ транс-гош-* форме. Энергии этих конформаций отличаются всего на 2,5 кДж/моль, а потенциальные барьеры, разделяющие их, равны 14 кДж/моль, т. е. относительно невелики, поэтому происходит постоянная смена конформаций в результате частичного неполного заторможенного вращения вокруг связи  $C_2-C_3$ . Потенциальные барьеры заторможенного вращения получили название *потенциалов торможения*. Представления о конформационной изомерии молекул алканов распространены на макромолекулы М. В. Волькенштейном, который впервые предложил поворотную-изомерную модель полимерной цепи. Согласно этой модели заторможенное вращение вокруг связей основной цепи осуществляется дискретно, в результате чего фиксируются конформации с минимальными энергиями. Наличие заторможенного вращения сообщает цепи гибкость, т. е. способность к изменению формы. Существуют понятия *термодинамической* и *кинетической гибкости цепи*.

Термодинамическая гибкость характеризует способность цепи изгибаться в результате теплового движения; она зависит от разности энергий двух состояний. Кинетическая гибкость отражает скорость перехода цепи из одного состояния в другое под действием внешних полей, которые способствуют преодолению потенциальных барьеров вращения и разворачиванию цепи.

**Размер и форма макромолекул.** Форма макромолекулы постоянно меняется вследствие микроброуновского движения ее частей, подвижно связанных друг с другом.



В таком случае геометрические характеристики макромолекулярного клубка являются наиболее вероятными усредненными величинами.

Основными характеристиками размера клубка являются среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $\bar{r}^2$  и среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы  $\bar{s}^2$ , равный среднему квадрату расстояния от центра массы клубка до каждого из  $p$  ее звеньев (рис. 3).

При теоретических расчетах геометрических характеристик макромолекул в качестве исходной модели использована модель свободно сочлененной цепи, предложенная В. Куном еще в 1930-х гг. Согласно этой модели цепь полимера представляется в виде свободно связанных звеньев длиной  $l$ . Ориентация каждого звена в пространстве не зависит от ориентации предыдущего. Решение задачи

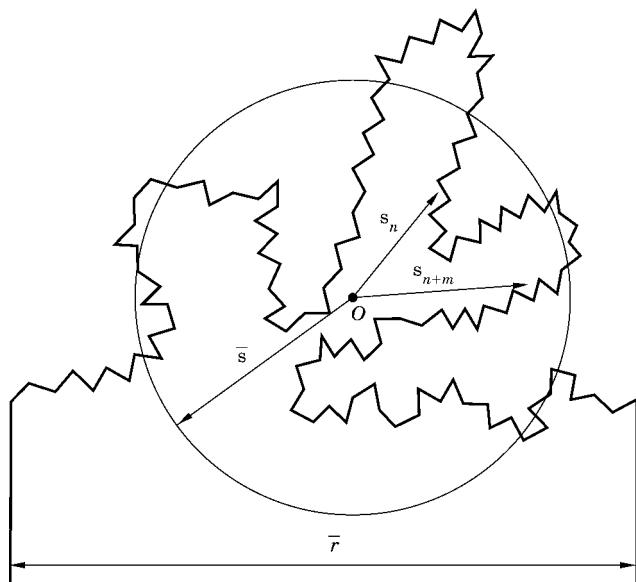


Рис. 3

Схематическое изображение  
изолированного макромолекулярного клубка:

центр массы находится в точке  $O$ ;  $\bar{r}$  — расстояние между концами цепи;  
 $\bar{s}$  — радиус инерции относительно центра массы макромолекулы.

сводится к нахождению расстояния между звеньями, в том числе и между конечными, а также к нахождению вероятности пребывания звеньев в заданной области пространства. С математической точки зрения эта задача аналогична задаче «случайных блужданий» или «диффузионной» задаче. Решение ее методами статистической физики приводит к простому выражению, из которого следует, что среднее квадратичное расстояние между концами цепи пропорционально числу звеньев в цепи:

$$\bar{r}^2 = pl^2. \quad (6)$$

Дальнейшим развитием модели свободно сочлененной цепи являются модель с фиксированными валентными углами (свободного вращения) и модель заторможенного вращения; они более приближены к свойствам реальной цепи. Расчеты на основе этих моделей приводят соответственно к следующим выражениям для  $\bar{r}^2$ :

$$\bar{r}^2 = pl^2 \frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}; \quad (7)$$

$$\bar{r}^2 = pl^2 \frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta} \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}, \quad (8)$$

где  $\delta$  — угол, дополнительный к валентному;  $\gamma$  — угол заторможенного вращения (см. рис. 2).

Среднеквадратичный радиус инерции макромолекул связан со среднеквадратичным расстоянием между ее концами формулой Дебая:

$$\bar{r}^2 = 6\bar{s}^2. \quad (9)$$

Формулы (6)...(8) относятся к усредненным значениям. Распределение по размерам, отвечающим всем возможным конформациям макромолекулы, описывают функцией Максвелла:

$$W(r)dr \sim r^2 e^{-r^2/r^2} dr, \quad (10)$$

где  $W(r)$  — вероятность того, что значение расстояния между концами макромолекулы находится в интервале от  $r$  до  $r + dr$ .

Распределение звеньев внутри макромолекулярного клубка относительно его центра массы описывают приближенной функцией Гаусса:

$$\rho(s) \sim p e^{-9s^2/\bar{r}^2}, \quad (11)$$

где  $p$  — число звеньев;  $\rho(s)$  — их объемная плотность в клубке;  $s$  — расстояние от данной точки до центра массы клубка.

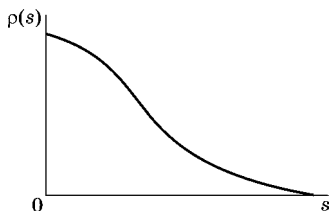


Рис. 4  
Зависимость плотности звеньев от расстояния от центра 0 (рис. 3) массы клубка

На рисунке 4 видно, что плотность звеньев максимальна в центральной части клубка и быстро уменьшается с приближением к его периферии. Средняя плотность звеньев в клубке может быть рассчитана путем деления числа звеньев на объем сферы, очерченной радиусом инерции. В результате получаем соотношение

$$\bar{\rho} = \frac{p}{4/3\pi(\bar{s}^2)^{3/2}} = \text{const} \frac{1}{\sqrt{p}}, \quad (12)$$

из которого следует, что средняя плотность звеньев в клубке обратно пропорциональна квадратному корню из числа звеньев или молекулярной массы.

**Понятие о термодинамическом сегменте.** Как уже было показано, модель цепи с ограниченным вращением звеньев является лучшим приближением к действительности по сравнению с моделью свободно сочлененной цепи. Однако при определенном допущении реальную цепь гибкоцепного полимера можно рассматривать как сочлененную. Действительно, наличие ограниченного вращения вокруг каждой связи основной цепи приводит к тому, что звенья, удаленные на определенное расстояние вдоль цепи, становятся независимыми, т. е. изменение положения одного из них не оказывает влияния на ориентацию другого.



Реальная цепь достаточной длины может быть представлена эквивалентной цепью, состоящей из гипотетических свободно сочлененных отрезков цепи, называемых сегментами.

Термодинамическую гибкость цепи или интенсивность теплового колебательного движения ее звеньев характеризует так называемый *термодинамический сегмент*. Длина термодинамического сегмента определяется из соотношений:

$$L_{\kappa} = p'A; \quad (13)$$

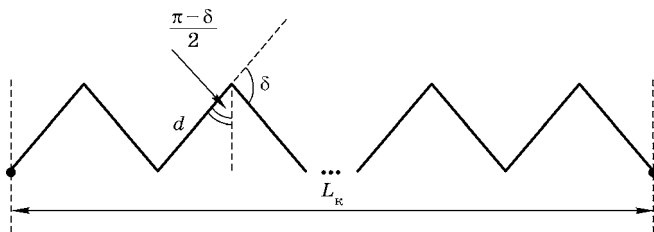
$$\bar{r}^2 = p'A^2, \quad (14)$$

где  $L_{\kappa}$  — контурная длина цепи, т. е. длина максимально вытянутой цепи;  $p'$  — число сегментов в макромолекуле;  $A$  — длина сегмента.

Чтобы рассчитать  $p'$  и  $A$ , необходимо знать  $\bar{r}^2$  и  $L_{\kappa}$ . Значение  $\bar{r}^2$  определяют экспериментально методами вискозиметрии и светорассеяния; значение  $L_{\kappa}$  рассчитывают по формуле

$$L_{\kappa} = 2pd \sin \frac{\pi - \delta}{2}, \quad (15)$$

где  $p$  — степень полимеризации;  $d$  — длина химической связи основной цепи;  $\delta$  — угол, дополнительный к валентному. Формула (15) вытекает из простых геометрических соображений при рассмотрении вытянутого зигзага, образованного последовательностью связей основной цепи:



**Эффект исключенного объема.** Реальные макромолекулы, как правило, имеют большие размеры по сравнению с рассчитываемыми. Это связано с тем, что сегменты реальной цепи, в отличие от траектории цепи случайных блужданий, не могут пересекаться в пространстве. По этой причине часть объема, как место возможного пересечения сегментов, должна быть исключена из рассмотрения. Чтобы компенсировать этот объем и избежать самопересече-

ний, сегменты отталкиваются, занимают большую часть пространства, и клубок как бы разбухает. В реальных системах сегменты связаны с молекулами растворителя, вследствие чего их эффективный объем, а тем самым и исключенный объем увеличиваются. Чем выше сродство, тем больше эффективный объем сегмента и тем больше разбухание клубка. Увеличение размера макромолекулярных клубков количественно характеризуют коэффициентом набухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{(\bar{r}^2)^{1/2}}{(\bar{r}_\Theta^2)^{1/2}}, \quad (16)$$

где  $\bar{r}_\Theta^2$ ,  $\bar{r}^2$  характеризуют размеры невозмущенного и реального клубка.

Невозмущенным называется клубок, в котором отсутствуют объемные эффекты, связанные с отталкиванием сегментов, и, следовательно, его исключенный объем равен нулю. Такое состояние клубка достигается при некотором ухудшении растворяющей способности среды в результате изменения природы растворителя или температуры. Ухудшение растворяющей способности среды приводит к сжатию клубков вследствие увеличения взаимодействия сегментов. В некоторых растворителях при определенных температурах, называемых соответственно  $\Theta$ -растворителями и  $\Theta$ -температурами, эффекты, направленные на разбухание и сжатие клубка, уравниваются, и он приобретает невозмущенные размеры. (Более строгое термодинамическое определение  $\Theta$ -условий см. в главе 4.)

**Оценка гибкости цепи.** Существует два способа оценки равновесной термодинамической гибкости цепи. Первый основан на сравнении экспериментально найденного невозмущенного размера цепи  $\bar{r}_\Theta^2$  и рассчитанного на основе модели свободного вращения звеньев, т. е. по формуле (7). В этом случае мерой гибкости цепи является отношение  $(\bar{r}_\Theta^2)^{1/2} / (\bar{r}_{\text{св}}^2)^{1/2}$ . Более универсальным считается способ, основанный на оценке длины (или степени полимеризации) термодинамического сегмента Куна, рассмотренного выше. Очевидно, что с увеличением жесткости цепи, т. е. с уменьшением свободы вращения звеньев,

отношение  $(\bar{r}_G^2)^{1/2}/(\bar{r}_{CB}^2)^{1/2}$ , а также длина сегмента должны возрастать. Из таблицы 1, где приведены эти характеристики, следует, что гибкость цепи уменьшается главным образом с увеличением полярности химических связей полимеров.

Таблица 1

**Характеристика термодинамической гибкости  
некоторых полимеров**

Полимер	$(\bar{r}_G^2)^{1/2}/(\bar{r}_{CB}^2)^{1/2}$	Сегмент Куна	
		A, нм	$p^*$
Полидиметилсилоксан	1,4...1,6	1,4	4,9
Полибутадиен	1,7	—	—
Полиметилметакрилат	1,8...2,2	1,51	6,0
Найлон 6,6	2,1	1,66	6,6
Поливинилацетат	1,1...2,3	1,74	6,9
Полистирол	2,3	2,00	7,9
Поливинилхлорид	2,8	2,96	11,7
Полиакрилонитрил	2,6...3,2	3,17	12,6
Этилцеллюлоза	4,0	20,00	20,0

\*  $p$  — число звеньев в сегменте.

---

---

## ГЛАВА ВТОРАЯ

# СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА

**П**олимеры получают путем синтеза из низкомолекулярных соединений, называемых *мономерами*, двумя методами: методом *поликонденсации* и методом *полимеризации*. При поликонденсации мономеры соединяются путем реакций функциональных групп. В случае полимеризации макромолекулы образуются в результате раскрытия ненасыщенных связей или циклов мономеров; при этом химический остов мономера и повторяющегося звена цепи один и тот же; такое звено называется *мономерным*. Наиболее распространена и изучена полимеризация мономеров, содержащих двойные углерод-углеродные связи.



Полимеризацией называют цепную реакцию, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

В зависимости от природы активного центра различают *радикальную* и *ионную* полимеризацию.

Для цепных реакций существует понятие *длины кинетической цепи*, равной числу химических актов, возбужденных одной исходной активной частицей, например радикалом. При полимеризации развитие кинетической цепи, т. е. последовательности актов присоединения мономера к активному центру, сопровождается ростом *материальной цепи* — макромолекулы. В зависимости от механизма полимеризации длина кинетической цепи

может быть равна длине материальной цепи, больше ее или меньше.

Полимеризацию вызывают первичные активные центры, образующиеся из специально вводимых соединений — *инициаторов* при радикальной полимеризации и *катализаторов* при ионной, или в результате физического воздействия на систему (например, путем облучения мономера). Полимеризацию мономера можно проводить в растворе или в его отсутствие. В последнем случае процесс называют *полимеризацией в массе* (мономера) или *полимеризацией в блоке*. Если образующийся полимер растворим в мономере и растворителе, то полимеризация протекает без разделения фаз и называется *гомогенной*. Если они несовместимы, то образующийся полимер выделяется в отдельную фазу; такая полимеризация называется *гетерофазной*. Внешним признаком гетерофазной полимеризации является помутнение полимеризующейся системы.

Процесс полимеризации может быть обратимым. Реакцию, обратную полимеризации, называют *деполимеризацией*. Она также протекает по цепному механизму и заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от макромолекулы, имеющей на конце активный центр.

Полимеризация мономера возможна при условии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (17)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  — изменения функции Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении мономера в полимер; их называют соответственно функцией Гиббса, энтальпией и энтропией полимеризации. При полимеризации мономеров с кратными связями обычно  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Это означает, что



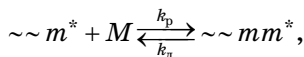
процесс полимеризации термодинамически возможен (разрешен) при температурах ниже некоторой предельной температуры,

так как  $\Delta G < 0$  имеет место при

$$\Delta H > T\Delta S \quad \text{или} \quad T < T_{\text{п}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad (18)$$

где  $T_{\text{п}}$  — верхняя предельная температура полимеризации.

При  $T > T_{\text{п}}$  и  $\Delta G > 0$  полимеризация термодинамически запрещена и возможна лишь деполимеризация макромолекул. При  $T = T_{\text{п}}$  и  $\Delta G = 0$  в системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие



где  $\sim m^*$  — растущая и  $\sim m t^*$  — деполимеризующаяся активные цепи;  $k_{\text{п}}$  и  $k_{\text{д}}$  — константы скорости роста и деполимеризации цепи соответственно.

Сделанные выводы справедливы, если при полимеризации концентрация мономера и полимера не изменяется, что, например, имеет место при гетерофазной полимеризации в массе. В этом случае в ходе реакции лишь изменяется количество мономерной и полимерной фаз.

Более распространенной является гомогенная полимеризация в растворителе или в массе, в ходе которой изменяется концентрация мономера. В таких системах предельные температуры связаны с равновесными концентрациями мономера. Эта связь может быть выявлена при анализе полимеризационно-деполимеризационного равновесия, при котором скорости полимеризации и деполимеризации равны:

$$k_{\text{п}}[m^*][M] = k_{\text{д}}[m^*], \quad (19)$$

где  $[m^*]$  и  $[M]$  — концентрации активных цепей и мономера соответственно.

Из уравнения (19) может быть получено выражение, связывающее константу равновесия реакции  $K_{\text{равн}}$  с равновесной концентрацией мономера  $[M]$ :

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{д}}} = \frac{1}{[M]}. \quad (20)$$

В состоянии равновесия, когда  $\Delta G = 0$ , уравнение изоэнергии химической реакции имеет вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}. \quad (21)$$

С другой стороны,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (22)$$

Приравнивая (21) и (22), получаем

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}. \quad (23)$$

Выразив в уравнении (23) константу равновесия через равновесную концентрацию мономера, получаем уравнение, связывающее предельную равновесную температуру полимеризации и равновесную концентрацию мономера:

$$T_{\text{п}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]}. \quad (24)$$

Величины  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  называют соответственно стандартной функцией Гиббса, стандартной энтальпией и стандартной энтропией полимеризации. Они относятся к превращению чистого мономера или одного моля мономера в растворе в аморфный полимер. Сравнение формул (18) и (24) показывает, что они совпадают по форме при условии  $[M] = 1$  моль/л. Поэтому предельные температуры, указываемые в справочниках (см. также табл. 2), обычно относят к этой равновесной концентрации мономера.

Энтальпию полимеризации можно оценить исходя из энтальпий диссоциации связей:

$$\Delta H = \Delta H(\text{C}=\text{C}) - 2\Delta H(\text{C}-\text{C}), \quad (25)$$

где  $\Delta H(\text{C}=\text{C})$ ,  $\Delta H(\text{C}-\text{C})$  — энтальпии диссоциации двойной и одинарной связи соответственно. Для этилена и его производных  $2\Delta H(\text{C}-\text{C}) > \Delta H(\text{C}=\text{C})$ , поэтому полимеризация этих мономеров — процесс экзотермический. Анализ данных таблицы 2 позволяет сделать вывод, что тепловой эффект полимеризации мономеров с двойной углерод-углеродной связью существенно зависит от наличия заместителей у атомов углерода, соединенных двойной связью. Это объясняется в первую очередь эффектом сопряжения заместителя с двойной связью, снижающим энергию ее разрыва. Введение второго заместителя в  $\alpha$ -положение еще больше снижает энтальпию полимеризации. Для соединений, у которых в образовании кратных связей участвует гетероатом, характерны существенно меньшие энтальпии полимеризации.

При образовании макромолекул из ненасыщенных мономеров энтропия, как правило, уменьшается. Это объяс-

Таблица 2

**Энтальпии полимеризации и предельные температуры  
полимеризации некоторых соединений с кратными связями**

Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_p$ , °С
Этилен	93,4	351
Стирол	75,8	397
$\alpha$ -Метилстирол	35,2	61
Метилакрилат	78,0	—
Метилметакрилат	55,3	197
Формальдегид	21,0	120
Ацетальдегид	~0	31
Ацетон	~0	173
Ацетонитрил	-15,5	—

няется тем, что из трех составляющих энтропии, связанных с поступательным, вращательным и колебательным движениями молекул, первая в результате полимеризации мономера заметно уменьшается. Для производных этилена энтропия полимеризации мало зависит от природы мономера и обычно изменяется от  $-100$  до  $-120$  Дж/(моль·К).

По известным значениям  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  легко рассчитать предельные температуры полимеризации и равновесные концентрации мономера. Как видно из таблицы 2, предельные температуры полимеризации виниловых мономеров высоки, поскольку велики энтальпии их полимеризации. Для соединений, полимеризующихся по связи  $C=O$ , энтальпии полимеризации значительно меньше и близки к нулю (исключая формальдегид). Именно по этой причине до настоящего времени не созданы полимерные материалы на основе полимеров альдегидов и кетонов (исключая полиформальдегид), поскольку они термодинамически устойчивы лишь при отрицательных температурах.

При  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$  полимеризация возможна при температурах выше некоторой предельной, называемой в данном случае нижней предельной температурой полимеризации. Считается, что существует два примера систем подобного рода — превращение восьмичленных циклов серы

и селена в линейные неорганические полимеры. В первом случае  $T_{\text{п}} = 150^{\circ}\text{C}$ , во втором —  $T_{\text{п}} = 83^{\circ}\text{C}$ .

При поликонденсации наряду с образованием линейных макромолекул могут образоваться циклы в результате взаимодействия концевых функциональных групп растущей цепи. В большинстве случаев образование циклов нежелательно, поэтому одной из главных задач термодинамики поликонденсации является задача предсказания условий, позволяющих свести образование циклов при поликонденсации к минимуму.

Обозначим равновесную концентрацию продукта, способного к циклизации, как  $[M_n]$  ( $M_n$  может быть бифункциональный мономер, димер и т. д.). Тогда  $K'_{\text{равн}}$  — константа равновесия обратимой реакции циклизации — может быть выражена формулами, аналогичными (20) и (23):

$$K'_{\text{равн}} = \frac{1}{[M_n]}; \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K'_{\text{равн}}.$$

В данном случае  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  — изменения стандартных значений функции Гиббса, энтальпии и энтропии циклизации.

Наиболее вероятно образование 5...6-членных циклов, так как они, будучи самыми устойчивыми, образуются с выделением энергии в форме теплоты ( $\Delta H^0 < 0$ ). В этом случае  $\Delta G^0$  циклизации минимальна, а  $K'_{\text{равн}}$  максимальна. Следовательно, циклизация опасна в самом начале поликонденсации.

Некоторую вероятность имеет также образование циклов с  $n \cong 20$ . В этом случае  $\Delta H^0 > 0$ ,  $\Delta S^0 > 0$ , поэтому выход таких циклов возрастает с повышением температуры.

Образование циклов с  $n > 20$  маловероятно, так как концам исходной молекулы трудно найти друг друга в пространстве.

Поскольку равновесие реакции внутримолекулярной циклизации не зависит от концентрации, то



с разбавлением реакционной смеси увеличивается вероятность образования циклов по сравнению с вероятностью линейной поликонденсации.

## 2.2. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

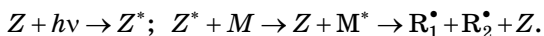
Радикальная полимеризация инициируется свободными радикалами — активными частицами, имеющими неспаренный электрон. Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на систему физических факторов, а также чисто химическим путем — при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно-восстановительных процессов. Из физических способов наиболее часто применяют фотохимическое, термическое и радиохимическое инициирование.

**Фотохимическое инициирование.** Радикалы образуются при облучении мономера УФ-светом ( $\lambda < 400$  нм) по общей схеме:



где  $M^*$  — возбужденная молекула мономера.

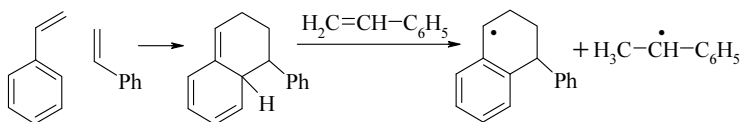
Если мономер не поглощает свет в используемой области спектра, то для получения радикалов к нему необходимо добавить фотосенсибилизатор ( $Z$ ) — соединение, передающее энергию возбуждения молекулам, непосредственно не поглощающим свет:



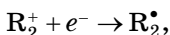
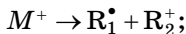
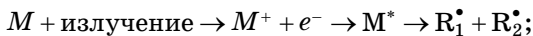
Скорость фотоиницируемой полимеризации пропорциональна квадратному корню из интенсивности облучения и концентрации фотосенсибилизатора, если последний присутствует. В качестве фотосенсибилизаторов обычно применяют соединения с развитой системой сопряжения  $\pi$ -электронов; к наиболее типичным из них относится бензофенон  $C_6H_5C(O)C_6H_5$ .

**Термическое инициирование.** Оно становится заметным при температуре выше  $100^\circ C$  и часто обусловлено термическим распадом случайных примесей. Имеется очень мало примеров термического инициирования полимеризации. К ним относят прежде всего спонтанную полимеризацию стирола и винилпиридинов. Считается, что механизм возникновения свободных радикалов при термическом

инициировании является бимолекулярным, но достаточно надежно он выявлен лишь по отношению к стиролу. Первой стадией реакции является образование аддукта Дильса — Альдера из двух молекул стирола. На второй стадии имеет место перенос атома водорода от аддукта к молекуле стирола, что и приводит к возникновению радикалов, способных инициировать полимеризацию:



**Радиохимическое инициирование.** Молекулы мономера, растворителя или примесей под действием радиоактивного излучения предварительно ионизируются, теряя электроны, и лишь в результате дальнейших превращений образуются радикалы, например:



где  $M^*$  — возбужденная молекула мономера, образующаяся при рекомбинации катиона и электрона.

Энергия возбуждения может превысить энергию разрыва химической связи, в результате чего возбужденная молекула диссоциирует на радикалы.

**Химическое инициирование.** Осуществляется радикалами, которые образуются при гомолитическом распаде специально вводимых соединений со слабыми ковалентными связями. Обычно в качестве таких соединений используют пероксиды или азосоединения. В таблице 3 приведены значения энергий активации распада и температурные области использования некоторых инициаторов.

При необходимости проведения полимеризации в условиях более низких температур (до 0°C) используются окислительно-восстановительные системы, типичным представителем которых является реактив Фентона:

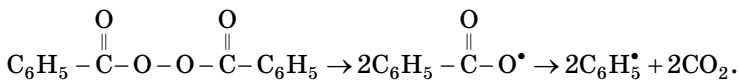


Таблица 3

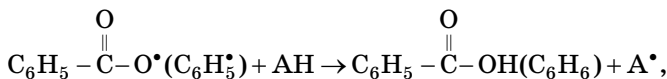
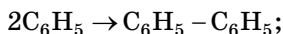
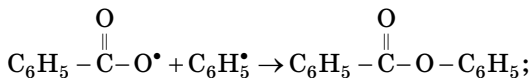
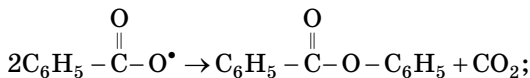
## Характеристика некоторых инициаторов

Инициатор	Температура использования, °С	$E_{ин}$ , кДж/моль	Эффективность иницирования, $f$
$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$ пероксид трет.-бутила (ПТБ)	120...140	166,7	1,00 (стирол)
$C_6H_5-C(O)-O-O-C(O)-C_6H_5$ пероксид бензоила (ПБ)	60...90	130,2	0,83 (стирол)
$(CH_3)_2(CN)C-N=$ $=N-C(CH_3)_2(CN)$ динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)	40...70	123,9	0,50...0,70 (для всех мономеров)

Радикалы, образующиеся при распаде инициаторов, могут вновь соединиться — главным образом в тот краткий период, когда они находятся в «клетке», образованной молекулами мономера и растворителя, т. е. не успели разойтись. Этот эффект называют *эффектом клетки* или первичной рекомбинацией. Так, при распаде пероксида бензоила образуются бензоатные и фенильные радикалы:



Оба радикала могут присоединиться к молекулам мономера, иницируя полимеризацию, но наряду с этим участвуют и в побочных реакциях:

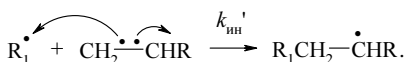


где AH — присутствующие в реакционной смеси водородсодержащие вещества, в том числе и мономер.

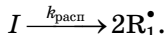
Отношение числа радикалов, инициирующих полимеризацию, к общему числу радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, называют *эффективностью инициирования*  $f$ . Из таблицы 3 видно, что величина  $f$  часто существенно меньше единицы.

**Кинетика и механизм радикальной полимеризации.** Радикальная полимеризация, как и любая цепная химическая реакция, включает четыре элементарные реакции, или стадии, — инициирование, рост, передачу и обрыв цепи.

I. Иницирование:



Реакция инициирования заключается во взаимодействии первичного радикала с мономером, в результате чего образуется так называемый радикал роста. Скорость этой реакции намного больше скорости образования первичных радикалов при гомолитическом распаде инициатора  $I$ :

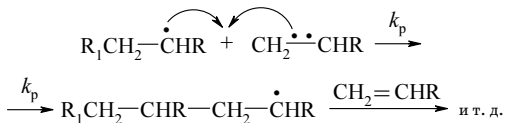


Поэтому последняя реакция определяет скорость реакции инициирования:

$$V_{ин} = 2k_{расп}[I]f = k_{ин}[I], \quad (26)$$

где  $[I]$  — концентрация инициатора;  $k_{расп}$  — константа скорости распада инициатора;  $f$  — эффективность инициирования;  $k_{ин}$  — константа скорости инициирования ( $k_{ин} = 2k_{расп}f$ ).

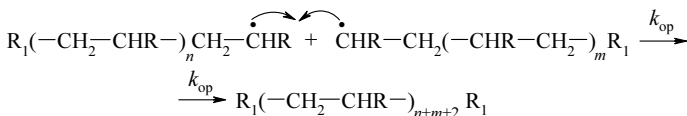
II. Рост цепи:



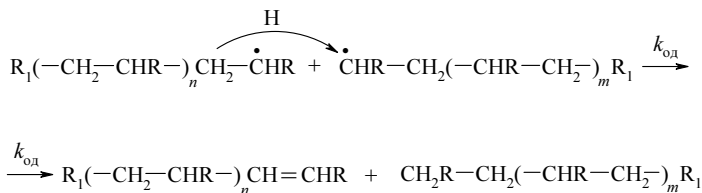
Реакция роста заключается во взаимодействии активного центра макрорадикала с  $\pi$ -связью мономера, в результате чего образуется новая С-С-связь, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера.

## III. Обрыв цепи:

## а) рекомбинация радикалов

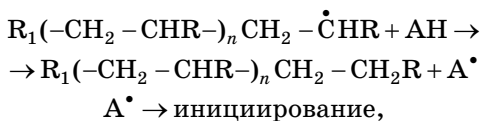


## б) диспропорционирование радикалов



Реакция обрыва может протекать путем рекомбинации, или соединения, радикалов, а также путем их диспропорционирования в результате отрыва атома водорода одним радикалом от  $\beta$ -углеродного атома другого. Эти реакции часто протекают вместе, тогда константа суммарной скорости бимолекулярного обрыва радикалов:  $k_o = k_{op} + k_{од}$ .

## IV. Передача цепи:



где  $AH$  — молекула с подвижным атомом или группой, в данном случае атомом водорода.



Реакцией передачи кинетической цепи называется реакция радикала с неактивной молекулой, в результате которой из исходного радикала образуется неактивное соединение, а из молекулы — радикал, способный к продолжению кинетической цепи.

Обычно радикал отрывает от молекулы подвижную группу или атом, чаще всего атом водорода. Реакция передачи цепи мало влияет на скорость и очень существенно —

на степень полимеризации. Она может протекать с участием инициатора, мономера, растворителя и полимера.

Уравнение, связывающее скорость радикальной полимеризации  $V$  с концентрациями мономера  $[M]$  и инициатора  $[I]$ , может быть получено при двух допущениях:

- концентрация радикалов  $[R^\bullet]$  с началом полимеризации быстро достигает постоянного значения и далее не меняется (т. е. достигается стационарное состояние);
- реакционная способность макрорадикалов не зависит от степени их полимеризации<sup>2</sup>.

Учитывая, что скорость полимеризации равна скорости роста цепи, и применяя к последней закон действующих масс, получим

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R^\bullet]. \quad (27)$$

В стационарном состоянии  $[R^\bullet] = \text{const}$ , что является следствием равенства скоростей образования и гибели радикалов (*принцип стационарности*):

$$k_{\text{ин}}[I] = k_o[R^\bullet]^2; [R^\bullet] = \frac{k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_o^{1/2}}[I]^{1/2}. \quad (28)$$

Исключая из выражения (27) концентрацию радикалов  $[R^\bullet]$ , с помощью (28) получаем

$$V = \frac{k_{\text{ин}}^{1/2} k_p}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} [M]. \quad (29)$$

Из уравнения (29) следует, что скорость радикальной полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. Это правило всегда подтверждается экспериментально, как и в случае других цепных радикальных реакций. В то же время линейная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией мономера, которая следует из уравнения (29), на практике выполняется редко.

Уравнение (29) обычно применяют на начальной стадии полимеризации, когда концентрации мономера и ини-

<sup>2</sup> Это допущение является следствием общего принципа — принципа Флори (см. главу 3).

циатора близки к исходным, а концентрация полимера незначительна, вследствие чего он не оказывает заметного влияния на кинетику процесса.

Средняя степень полимеризации равна отношению скоростей роста и ограничения материальной цепи. Удобнее использовать величину, обратную степени полимеризации:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o[\mathbf{R}^\bullet]^2 + k_{ин}[I][\mathbf{R}^\bullet] + k_S[S][\mathbf{R}^\bullet] + k_M[M][\mathbf{R}^\bullet]}{k_p[M][\mathbf{R}^\bullet]} = \frac{k_o[\mathbf{R}^\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{ин}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p}. \quad (30)$$

Заменяя концентрацию радикалов выражением, полученным из уравнения скорости роста

$$[\mathbf{R}^\bullet] = V/(k_p[M]),$$

окончательно получаем

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_{ин} \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_M, \quad (31)$$

где  $[S]$  — концентрация растворителя;  $C_{ин}$ ,  $C_S$ ,  $C_M$  — относительные константы передачи цепи на инициатор, растворитель и мономер, равные соответственно отношению констант скоростей реакций передачи и роста цепи<sup>3</sup>. Уравнение (31) является основным уравнением кинетики радикальной полимеризации, так как оно связывает скорость и степень полимеризации. Это уравнение обычно используется для нахождения относительных констант передачи цепи, отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  и эффективности иницирования, при этом оно упрощается в соответствии с выбранными условиями.

В качестве примера рассмотрим способ нахождения отношения элементарных констант  $k_p/k_o^{1/2}$ , а также относительной константы  $C_M$ . При полимеризации в отсутствие

<sup>3</sup> Поскольку уравнение (31) применимо на начальной стадии полимеризации, когда концентрация мономера мала, реакцией передачи цепи на полимер пренебрегают.

растворителя и с инициатором, практически не участвующим в реакции передачи цепи, например динитрилом азоизомасляной кислоты, уравнение (31) упрощается:

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_M. \quad (32)$$

Проводя полимеризацию в присутствии разных количеств инициатора и определив значения  $V$  и  $\bar{p}$ , можно построить график зависимости  $\frac{1}{\bar{p}} - \frac{V}{[M]^2}$ , которая, как правило, является линейной. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $C_M$ , а угловой коэффициент прямой — отношению  $k_p/k_o^{1/2}$ .

Сказанное справедливо в том случае, когда обрыв цепи происходит по механизму диспропорционирования радикалов. Если наряду с последним имеет место рекомбинация радикалов (как это обычно бывает), то применяется более точное уравнение:

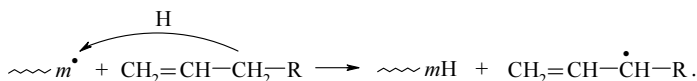
$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{(1+\lambda) k_o}{2 k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_M, \quad (33)$$

где величина  $\lambda$  равна доле радикалов, участвующих в диспропорционировании. В зависимости от механизма обрыва  $1 \geq \lambda \geq 0$ .

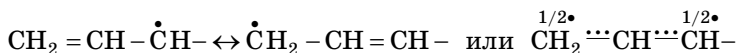
Отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  (или обратное ему  $k_o/k_p^2$ ) определяет скорость полимеризации различных мономеров при  $[M] = \text{const}$ ,  $[I] = \text{const}$ . Так, для винилацетата, полимеризация которого проходит с относительно высокой скоростью, при  $60^\circ\text{C}$   $k_p/k_o^{1/2} = 0,330$ . Для стирола при  $60^\circ\text{C}$   $k_p/k_o^{1/2} = 0,022$ .

Значения относительных констант передачи на виниловые мономеры малы и обычно находятся в пределах  $C_M \approx 10^{-4} \dots 10^{-5}$ . Для винилхлорида  $C_M \approx 10^{-3}$ , т. е. заметно выше, поэтому реакция передачи цепи на мономер влияет на величину молекулярной массы поливинилхлорида. Для аллиловых мономеров относительная константа передачи на мономер аномально велика и соответствует  $4 \dots 10$  актам нормального присоединения на один акт передачи цепи. Это объясняется большой подвижностью ал-

лильного водорода в мономере, что, в свою очередь, связано со стабилизацией образующегося аллильного радикала:



Причиной стабилизации аллильного радикала является делокализация неспаренного электрона по  $\pi$ -орбитали, что может быть выражено предельными структурами:



Из-за малой активности аллильный радикал не может инициировать реакцию роста и участвует лишь в реакциях бимолекулярного обрыва. Поэтому из-за передачи цепи на мономер, которую в данном случае называют *деградационным переносом цепи*, полимеризация аллиловых мономеров протекает с малой скоростью и приводит к образованию низкомолекулярных продуктов.

При полимеризации различных мономеров наиболее инертным растворителем является бензол ( $C_S \approx 10^{-5}$ ), затем углеводороды, спирты и кислоты нормального строения ( $C_S \approx 10^{-4}$ ). Более активны в реакции передачи цепи растворители с вторичным и особенно третичным атомом углерода.

Для некоторых соединений, например таких как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{RSH}$ , значение  $C_S \geq 1$ . Такие высокоактивные передатчики цепи, называемые *регуляторами молекулярной массы полимеров*, используют для ограничения молекулярной массы полимеров в процессе синтеза. Это необходимо для снижения температуры текучести и, следовательно, температуры переработки полимеров, которая в противном случае может превысить температуру их распада.

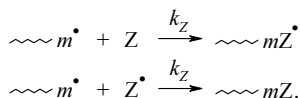
**Ингибиторы радикальной полимеризации.** Чтобы предотвратить полимеризацию мономера при хранении, в него вводят ингибитор — соединение, взаимодействующее со свободными радикалами с образованием продуктов, не способных к продолжению роста цепи. Ингибитор  $Z$  может присоединяться к радикалу с образованием стабильного радикала, активность которого недостаточна для

Таблица 4

Относительные константы ингибирования  
для некоторых мономеров (50°C)

Ингибитор	Мономер	$C_Z$
<i>n</i> -бензохинон	Стирол	518
Дифенилпикрилгидразин	Метилметакрилат	2000
Нитробензол	Винилацетат	11,2
Кислород	Стирол	14 600

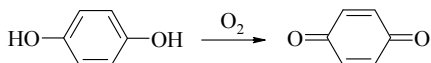
иницирования полимеризации, или насыщенного соединения (в том случае, если  $Z$  — стабильный радикал):



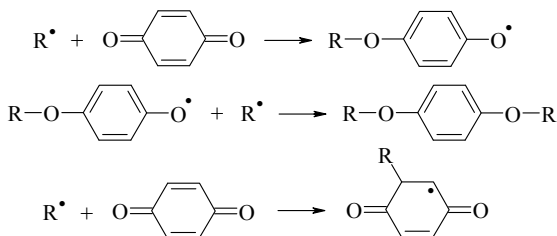
Во всех случаях активность ингибитора оценивают *относительной константой ингибирования*  $C_Z = k_Z/k_p$ , равной отношению констант скоростей взаимодействия радикала с ингибитором и роста цепи. Из таблицы 4 видно, что у очень активных ингибиторов  $C_Z \gg 1$ . Такие ингибиторы взаимодействуют с радикалами на самой ранней стадии их роста, когда вероятность бимолекулярного обрыва ничтожна. На этом основан очень эффективный метод измерения скорости инициирования  $V_{ин}$ . Если в систему помимо инициатора ввести ингибитор, то полимеризация не пойдет в течение некоторого времени  $\tau_{ин}$ , называемого индукционным периодом, пока не прореагируют все молекулы ингибитора. Если каждая из них взаимодействует с одним радикалом роста, то скорость расхода ингибитора  $[Z]/\tau_{ин}$  равна скорости генерирования радикалов, т. е. скорости инициирования. Обычно ставят несколько опытов с разными концентрациями ингибитора, тогда

$$\frac{[Z]_1}{\tau_{1и}} = \frac{[Z]_2}{\tau_{2и}} = \dots = \frac{[Z]_n}{\tau_{ни}} = V_{ин}. \quad (34)$$

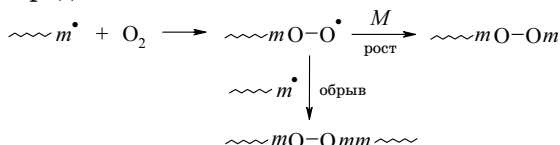
Для стабилизации мономеров часто используют гидрохинон, который активен лишь при наличии примесей кислорода. Считается, что роль последнего заключается в окислении гидрохинона до хинона:



Далее хинон участвует в реакциях с радикалами роста:



Ингибирующее влияние на процесс радикальной полимеризации оказывает кислород, поэтому полимеризация, как правило, не начинается до тех пор, пока он не израсходуется. В результате присоединения кислорода к радикалам роста образуются малоактивные радикалы, которые участвуют преимущественно в реакциях обрыва цепи, но могут также участвовать, хотя и с малой скоростью, в реакции роста. Поэтому в течение индукционного периода обычно образуются низкомолекулярные соединения кислорода:



**Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию.** При радикальной полимеризации повышение температуры приводит к увеличению скорости и снижению степени полимеризации. Суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергиями активации стадий инициирования ( $E_{\text{ин}}$ ), роста ( $E_{\text{р}}$ ) и обрыва ( $E_{\text{о}}$ ):

$$E_{\text{сум}} = 1/2E_{\text{ин}} + (E_{\text{р}} - 1/2E_{\text{о}}). \quad (35)$$

При полимеризации виниловых мономеров  $E_{\text{р}} = 16 \dots 25$  кДж/моль,  $E_{\text{о}} = 5 \dots 14$  кДж/моль. Следовательно,

$(E_p - 1/2E_o) = 5...14$  кДж/моль, тогда как  $E_{ин}$  обычно составляет 120...160 кДж/моль (см. табл. 3). Отсюда следует, что повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом возрастанием скорости иницирования. Поскольку последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, это вызывает уменьшение длины кинетической и, следовательно, материальной цепи (из-за возрастания скорости обрыва). При фотохимическом и радиохимическом иницировании  $E_{ин} = 0$ , поэтому повышение температуры сопровождается увеличением как скорости, так и степени полимеризации.

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в  $10^3$  раз по сравнению с атмосферным приводит к возрастанию скорости иницируемой полимеризации стирола на порядок, а степени полимеризации — в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов полимера и мономера. В ходе превращения мономера в полимер объем системы уменьшается на 20...25% вследствие возникновения новых химических связей. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

**Гель-эффект.** При полимеризации вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастет на 4...5 порядков, что соответствует 15...25% превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название *гель-эффекта*. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата. Природу гелевого эффекта объясняют тем, что в высоковязких средах заметно падает подвижность макрорадикалов, тогда как подвижность молекул мономера вплоть до стеклования системы изменяется мало. В результате снижаются частота столкновения радикалов и скорость бимолекулярного обрыва. Следовательно, увеличиваются среднее время жизни и стационарная концентрация радикалов и возрастают общая скорость и степень полимеризации (рис. 5). После

стеклования системы на завершающей стадии полимеризации (80...95%) скачкообразно уменьшается подвижность мономера, и реакция полимеризации останавливается.

Для завершения полимеризации необходимо повысить температуру до расстекловывания системы, чтобы мономер обрел подвижность.

**Способы проведения радикальной полимеризации.** Радикальная полимеризация может быть проведена в массе (или блоке), растворе, суспензии или эмульсии. Суспензионную полимеризацию можно рассматривать как

блочную полимеризацию в каплях эмульсии мономера в воде. В этом процессе используется инициатор, растворимый в мономере, и стабилизатор эмульсии мономера в воде. В качестве стабилизатора обычно применяют водорастворимые высокомолекулярные соединения — желатин, поливиниловый спирт, сополимеры метакриловой и малеиновой кислот с виниловыми мономерами. Для предотвращения слипания частиц систему интенсивно перемешивают. Методом суспензионной полимеризации получают полимеры и сополимеры винилхлорида, стирола, метакриловых эфиров.

Более специфичен механизм эмульсионной или латексной полимеризации. В этом случае исходной системой является эмульсия мономера в воде, стабилизированная поверхностно-активными веществами (ПАВ), в которой находятся также мицеллы, т. е. ассоциаты поверхностно-активных веществ. Инициатор обычно растворим в воде. Мицеллы поверхностно-активных веществ содержат некоторое количество мономера, и именно в них протекает полимеризация, инициируемая радикалами, которые поступают из водной среды. В ходе полимеризации мономер

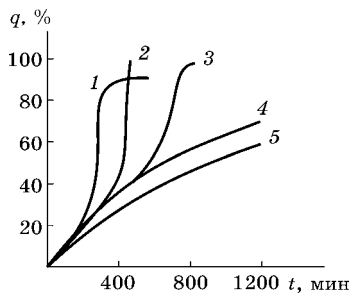


Рис. 5

Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой пероксидом бензоила, при 50°C в растворе бензола. Концентрация метилметакрилата (мас. %):

1 — 100; 2 — 80; 3 — 60; 4 — 40; 5 — 10.

из капель диффундирует в мицеллы, поэтому капли исчезают, а мицеллы растут, превращаясь в полимерно-мономерные частицы. В результате образуется коллоидная система, называемая *латексом*, — дисперсия полимерных частиц размером  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  см в воде.

Для эмульсионной полимеризации характерны очень высокие скорость и степень полимеризации, что связано с особенностями механизма этого процесса. Таким методом получают некоторые сорта каучука, полимеры и сополимеры винилхлорида, метилметакрилата и винилацетата.

Из латексов производят эмульсионные краски, искусственную кожу и другие материалы. Широко используют латексы в качестве клеев (например, поливинилацетатный клей) и пропиточных материалов.

### 2.3. ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеры, полученные методом классической радикальной полимеризации, характеризуются широким молекулярно-массовым распределением: параметр полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5 \dots 5$ . Последняя величина характерна для полимеров глубокой конверсии, получаемых в промышленном производстве. Считается, что сужение молекулярно-массового распределения положительно влияет на свойства полимеров. Как будет показано далее, методом «живой» анионной полимеризации получают практически монодисперсные полимеры при значительных конверсиях. Главное в этом процессе — отсутствие реакции обрыва цепи и практически одновременный «старт» роста макромолекул. Подобный принцип был использован при разработке так называемой живой/контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации, предложенной в конце XX в. Принципиальным отличием псевдоживой радикальной полимеризации от обычной радикальной полимеризации, рассмотренной выше, является то, что реакция бимолекулярного обрыва макрорадикалов практически отсутствует, она заменяется реакцией обратимого обрыва или обратимой передачи цепи. Это приво-

дит к резкому (на несколько порядков) уменьшению концентрации макрорадикалов и, как следствие, практически к вырождению бимолекулярного обрыва. Очевидно, что при этом необходимо, чтобы макрорадикалы начали рост в узком временном интервале. Это достигается тем, что инициатор распадается в первые 10...20 мин реакции, которая продолжается ~5...10 ч. Малая скорость полимеризации является отрицательной стороной данного метода, неизбежным следствием сверхмалой стационарной концентрации радикалов роста. Впервые принципиальная возможность обратимого обрыва была показана Б. Р. Смирновым при исследовании полимеризации бутилакрилата в присутствии металлокомплексов кобальта<sup>4</sup>. Препаративные методы псевдоживой радикальной полимеризации, обеспечивающие эффективный контроль молекулярно-массовых характеристик полимеров и вследствие этого нашедшие широкое применение, были разработаны несколько позднее. К таким методам относятся:

1) полимеризация с обратимым ингибированием стабильными радикалами по механизму диссоциация-рекомбинация (**SFRP** — **Stable Free Radical Polymerization**)<sup>5</sup>;

2) полимеризация с переносом атома (**ATRP** — **Atom Transfer Radical Polymerization**)<sup>6, 7</sup>;

3) полимеризация в условиях обратной передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации (**RAFT** — **Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer** или **ОПЦ**)<sup>8</sup>.

---

<sup>4</sup> *Оганова, А. Г.* Обратимое ингибирование при полимеризации бутилакрилата в присутствии порфирина кобальта : докл. АН СССР / А. Г. Оганова, Б. Р. Смирнов, Н. Т. Иоффе, Н. С. Ениколопан // Сер. Хим. — 1983. — Т. 268. — С. 917–920.

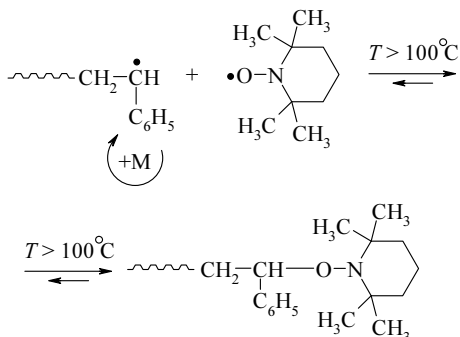
<sup>5</sup> *Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K.* // *Macromolecules*. — 1993. — V. 26. — № 11. — P. 2987.

<sup>6</sup> *Wang, J.-S., Matyjaszewski, K.* // *Macromolecules*. — 1995. — V. 28. — № 26. — P. 7901.

<sup>7</sup> *Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T.* // *Macromolecules*. — 1995. — V. 28. — № 5. — P. 1721.

<sup>8</sup> *Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G.*

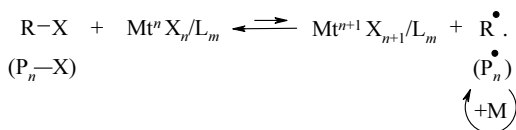
Классическим примером псевдоживой полимеризации с обратимым ингибированием стабильными радикалами (SFRP) является полимеризация стирола в присутствии стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) при температурах, превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ , согласно следующей схеме:



Псевдоживой характер полимеризации обеспечивает тем, что необратимый квадратичный обрыв цепи заменяется обратимой реакцией макрорадикалов со стабильными радикалами. В результате последней реакции на конце макромолекулы образуется лабильная связь (С-О), которая может вновь распадаться, например под воздействием температуры или излучения, с регенерацией макрорадикала, далее участвующего в реакции роста. Процесс многократного повторения актов обрыва и реиницирования полимеризации обеспечивает последовательный рост полимерной цепи и сужение молекулярно-массового распределения образующегося полимера. Использование обратимого ингибирования при полимеризации стирола позволяет получать полимеры со строго определенной молекулярной массой и очень узким молекулярно-массовым распределением.

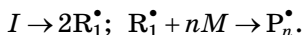
Псевдоживая радикальная полимеризация с переносом атома (АТRР) основана на обратимой передаче атома галогена, катализируемой окислительно-восстановительными превращениями атома переходного металла. В качестве агентов контролируемой радикальной полимеризации

зации в данном методе используют соединения переходных металлов с лигандами общей формулы  $Mt^n X_n / L_m$  ( $Mt$  — переходный металл в низшей степени окисления,  $X$  — анионы  $Cl^-$  или  $Br^-$ ,  $L$  — органические лиганды, которыми, как правило, являются сильные доноры). Механизм ATRP основан на протекании обратимой окислительно-восстановительной реакции между органическим галогенидом  $R-X$  и металлокомплексом состава  $Mt^n X_n / L_m$ :

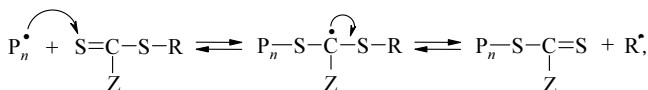


В результате такого взаимодействия происходит одноэлектронное окисление соли переходного металла  $Mt^{n+1} X_{n+1} / L_m$  с одновременным переносом атома галогена  $X$  от  $R-X$  и генерацией свободного радикала  $R^{\bullet}$  (активная форма). Полученный радикал  $R^{\bullet}$  участвует в реакции роста и присоединяет звенья мономера до следующего акта одноэлектронного восстановления металла, образуя  $P_n-X$  («спящая» форма) и металлокомплекс в низшей степени окисления. Таким образом, псевдоживая полимеризация развивается в условиях динамического равновесия между активными и «спящими» радикальными цепями. Реакции обрыва происходят в ATRP также посредством одного из двух возможных механизмов: рекомбинации или диспропорционирования радикалов роста. Как правило, не более 5% растущих полимерных цепей обрываются на начальных стадиях полимеризации, когда каталитическое равновесие в системе еще не установлено. Таким образом, вкладом реакций обрыва в процессе ATRP обычно пренебрегают.

Механизм псевдоживой полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT) заключается в многократной передаче цепи на серосодержащие соединения общей формулы  $Z-C(=S)-S-R$ . Инициирование и рост цепи осуществляется аналогично обычной радикальной полимеризации:

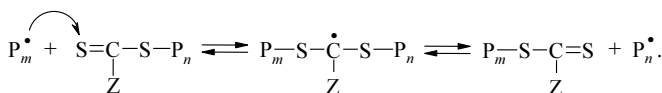


Макрорадикал присоединяется к агенту обратимой передачи цепи с образованием промежуточной радикальной частицы (интермедиата), которая далее распадается на полимерный агент обратимой передачи цепи и низкомолекулярный радикал  $R^\bullet$ :



где  $Z$  — стабилизирующая группа агента обратимой передачи цепи, например  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R$  — группа, легко отщепляющаяся по радикальному механизму (уходящая группа), например  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Низкомолекулярный радикал  $R^\bullet$  реинициирует полимеризацию, а полимерный агент обратимой передачи цепи далее принимает участие в процессе обратимой передачи цепи, также протекающем через промежуточный радикальный аддукт:



Фрагментация интермедиата, образующегося в последней реакции, приводит к «оживлению» макрорадикалов, которые участвуют в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к полимерному агенту обратимой передачи цепи. В результате многократного повторения актов передачи цепи молекулярная масса полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а молекулярно-массовое распределение образующегося полимера сужается.

При псевдоживой радикальной полимеризации выделенный из реакционной смеси полимер может реиницировать полимеризацию. Это свойство позволяет получать сложные молекулярные структуры, например звездообразные, градиентные, привитые, дендритные, гребнеобразные полимеры и блок-сополимеры, т. е. осуществлять направленный макромолекулярный дизайн.

## 2.4. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионная полимеризация — это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущим цепям происходит гетеролитически. Активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие пару. Степень разделения компонентов ионной пары может быть различной. Обычно выделяют три характерных случая:

$\text{~~~~} \overset{\delta+}{m} - \overset{\delta-}{A}$	$\text{~~~~} \overset{\delta-}{m} - \overset{\delta+}{K}$	Поляризованная связь (а)
$\text{~~~~} m^+ A^-$	$\text{~~~~} m^- K^+$	Ионная пара (б)
$\text{~~~~} m^+$	$\text{~~~~} m^-$	Свободные ионы (в)
Катионный активный центр	Анионный активный центр	$A^-$ и $K^+$ — противоионы

Эти три формы активного центра существенно различаются по активности. Поэтому для ионной полимеризации характерно большое влияние природы реакционной среды на скорость процесса и структуру образующегося полимера. Если активные центры находятся в форме (б) или (в), то скорость роста цепи при ионной полимеризации значительно выше, чем при радикальной. Ниже на примере стирола показано влияние механизма полимеризации на скорость роста цепи (при 25°C).

Механизм полимеризации	$k_p$ , л/(моль·с)
Радикальный	35
Катионный:	
свободные ионы	$3,5 \cdot 10^6$
ионные пары	7,7
Анионный:	
свободные ионы	$6,5 \cdot 10^4$
ионные пары	80

По ионному механизму могут полимеризоваться соединения с кратными связями  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ , а также гетероциклические соединения.

**Катионная полимеризация.** При катионной полимеризации растущая цепь имеет положительный заряд. Катализаторы катионной полимеризации с точки зрения электронной теории кислот и оснований являются кислотами Льюиса, т. е. акцепторами электронов. Наиболее распространенными катализаторами являются:

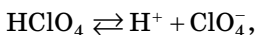
1) протонные кислоты:  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  и др.;

2) апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя — Крафтса), относящиеся обычно к группе координационно-ненасыщенных солей металлов (т. е.  $MtX_n$ , где  $Mt$  — металл,  $X$  — чаще всего галоген):  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $FeCl_3$  и др.

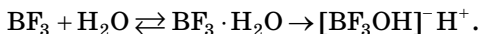
Катализаторы второй группы активны в присутствии сокатализаторов, к которым относят галогеналкилы, а также воду, спирты и другие соединения, являющиеся донорами ионов водорода.

По катионному механизму полимеризуются производные этилена с электронодонорными заместителями (например, стирол), карбонильные гетероциклические соединения, а также нитрилы, причем для некоторых из них полимеризация возможна лишь по катионному механизму (изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран).

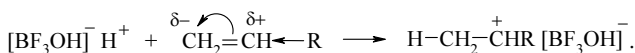
Реакция иницирования в катионной полимеризации заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простейших, но довольно редких случаях катионы получаются при диссоциации катализатора, например



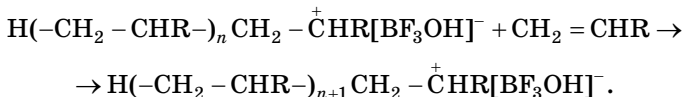
но гораздо чаще — в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора:



При взаимодействии с мономером катионы смещают на себя электронную плотность  $\pi$ -связи с последующим образованием  $\sigma$ -связи катиона с  $\beta$ -углеродным атомом мономера (по отношению к заместителю):

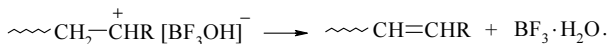


Рост цепи в катионной полимеризации происходит путем присоединения мономера к макрокатионам или путем внедрения по ионной паре, находящейся на концах растущих цепей:

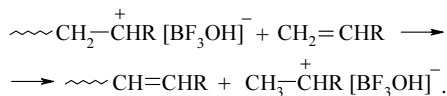


Скорость роста цепи при катионной полимеризации зависит от степени разделенности ионов в ионной паре. Наиболее активными являются свободные ионы, поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации (вследствие увеличения степени диссоциации ионной пары). Характерной особенностью катионной полимеризации является наличие отрицательных значений энергии активации. Это явление также связано с диссоциацией ионной пары, поскольку данная реакция обычно экзотермическая.

Обрыв цепи в катионной полимеризации чаще всего является мономолекулярной реакцией дезактивации активного центра путем внутримолекулярной передачи катиона водорода:



Передача цепи на мономер играет исключительную роль в катионной полимеризации, поскольку она определяет предельные значения молекулярной массы полимеров. Эта реакция протекает в результате межмолекулярной передачи катиона водорода:



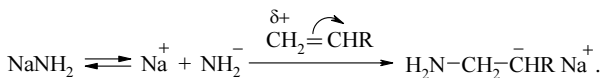
Энергия активации реакции положительна, поэтому для увеличения молекулярной массы образующегося полимера катионную полимеризацию проводят при низких

температурах (до  $-80^{\circ}\text{C}$ ). Поскольку суммарная энергия активации катионной полимеризации, как указывалось выше, отрицательна, понижение температуры обычно приводит к увеличению не только степени, но и скорости катионной полимеризации.

В большинстве случаев скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрациям мономера и катализатора.

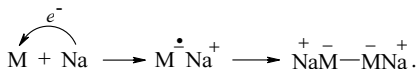
**Анионная полимеризация.** При анионной полимеризации растущие цепи несут на концах частичный или полный отрицательный заряд. Катализаторами являются основания Льюиса, т. е. доноры электронов — щелочные металлы, производные металлов I и II группы (алкилы, арилы, алкоголяты, амиды). Анионная полимеризация может быть вызвана излучениями высокой энергии. К анионной полимеризации более склонны те мономеры, у которых электронная плотность двойной углерод-углеродной связи понижена электроноакцепторным заместителем (например, акрилаты  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ ), а также мономеры с повышенной энергией сопряжения (стирол, диены и др.). К анионной полимеризации также склонны многие из карбонилсодержащих соединений и гетероциклов.

Реакция иницирования в анионной полимеризации может осуществляться по двум различным механизмам: в результате присоединения к мономеру аниона или соединения, включающего анион, либо посредством переноса электрона между молекулами мономера и катализатора. Типичной реакцией первого типа является реакция иницирования анионной полимеризации виниловых мономеров амидом натрия в жидком аммиаке при низкой температуре:

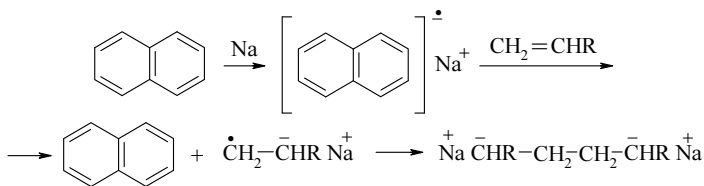


Гораздо большее практическое значение имеют такие катализаторы, как металлы I группы, а также металлоорганические соединения элементов I и II групп. Акту иницирования с участием металла предшествует стадия об-

разования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между катализатором и мономером  $M$ :

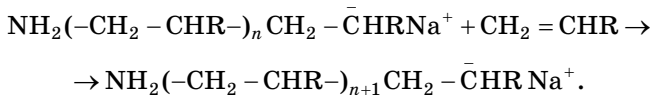


Инициирование металлами и их арильными производными различается лишь тем, что в последнем случае перенос электрона вначале происходит между металлом и ареном (в данном случае между натрием и нафталином):



Однако на следующей стадии мономер вытесняет нафталин из комплекса, в результате чего получается, как и в первой системе, анион-радикал мономера. Далее происходит рекомбинация анион-радикалов с образованием дианионов, к которым присоединяется мономер.

Рост цепи в наиболее простых случаях анионной полимеризации можно рассматривать как последовательность актов присоединения мономера к макроаниону, как, например, при полимеризации, инициируемой амидом натрия:

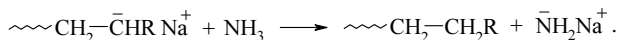


Однако во многих случаях акту присоединения мономера к макроаниону предшествует его взаимодействие с координационно ненасыщенным противоионом либо диполь-дипольное или ион-дипольное взаимодействие с ионной парой (см. далее).

Принципиальной особенностью анионной полимеризации является то, что в определенных условиях она протекает без элементарных реакций обрыва и передачи цепи. При этом образуются «живые» полимеры, у которых после исчерпания мономера активные центры на



дород, то макроанион может присоединить его в виде катиона. В результате этой реакции происходит ограничение молекулярной массы полимера при анионной полимеризации в жидком аммиаке, например стирола

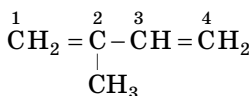


В настоящее время методом анионной полимеризации осуществляют промышленное производство каучуков, полиамидов, полимеров формальдегида, этиленоксида, силоксанов и др.

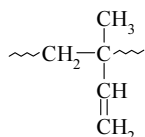
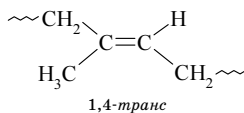
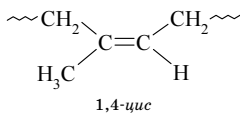
## 2.5. ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Ионно-координационная полимеризация отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. Координация мономера может иметь место как при анионной, так и при катионной полимеризации, но более характерна все же для анионной.

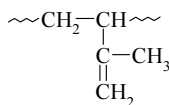
**Анионно-координационная полимеризация диенов.** В зависимости от условий полимеризации в полимерной цепи изопрена



могут быть обнаружены четыре типа изомерных звеньев:



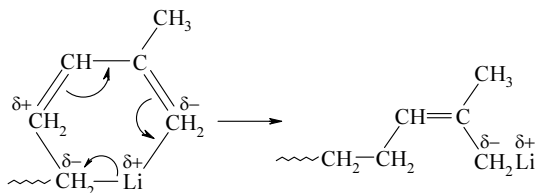
1,2-присоединение



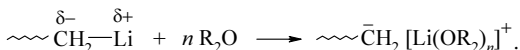
3,4-присоединение

Цифры в названиях изомерных звеньев обозначают номер атома углерода, входящего в основную цепь молекулы изопрена.

Впервые полимеризацию изопрена в присутствии катализатора — металлического натрия — осуществил в 1932 г. С. В. Лебедев, что привело к созданию промышленности синтетического каучука в СССР. В 1954 г. А. А. Коротков получил из изопрена стереорегулярный каучук, применив в качестве катализатора литийорганические соединения. При полимеризации на литии или литийорганических соединениях (литиевые катализаторы) стереорегулярный 1,4-*цис*-полиизопрен образуется лишь в углеводородных средах. Это объясняется координацией мономера на полярном, но не диссоциированном активном центре  $-\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Li}}$ , в результате чего мономерное звено принимает конфигурацию, соответствующую 1,4-*цис*-структуре:

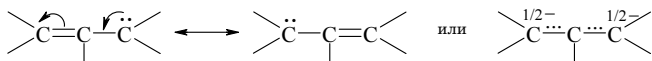


Добавление всего лишь нескольких процентов электронодонорных соединений — эфира, тетрагидрофурана, алкиламинов и других веществ — резко изменяет микроструктуру образующегося полиизопрена: преобладающей становится 1,4-*транс*- (80...90%) и 3,4-структура (10...20%). Электронодонорное соединение поляризует связь C—Li до разделения на ионы:

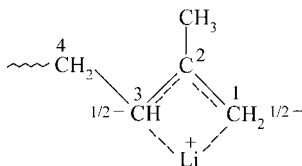


В этом случае микроструктуру цепи полимера определяет координация иона  $\text{Li}^+$  с концевым звеном макроиона, которое имеет аллильную структуру. В аллильной структуре  $\pi$ -электроны делокализованы и, следовательно, два крайних атома углерода по электронной плотности

эквивалентны. Для карбаниона это выражается следующим образом:



С учетом этого координацию иона  $\text{Li}^+$  с конечным звеном цепи изопрена, несущим заряд, можно представить циклической структурой:



Мономер может присоединиться как к первому, так и к третьему атому углерода, что приводит к *1,4-транс*- или *3,4*-структуре.

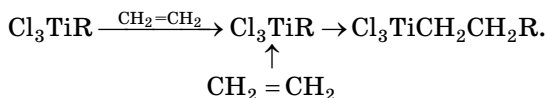
**Полимеризация на катализаторах Циглера — Натта.** В 1955 г. немецкий химик Карл Циглер предложил каталитическую систему, состоящую из триэтилалюминия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  и хлорида титана  $\text{TiCl}_4$ , для синтеза полиэтилена в мягких условиях — при температуре  $50\text{...}80^\circ\text{C}$  и давлениях, не превышающих 1 МПа. Затем итальянский химик Джулио Натта использовал этот катализатор для получения кристаллизующихся полипропилена и полистирола. Для объяснения причины кристаллизации этих полимеров он впервые ввел понятие стереорегулярных макромолекул<sup>9</sup>.

В настоящее время к группе катализаторов Циглера — Натта относят каталитические системы, образующиеся при взаимодействии органических соединений переходных элементов I–III групп и солей переходных элементов IV–VIII групп. Известны гетерогенные и гомогенные катализаторы Циглера — Натта. На первых в основном

<sup>9</sup> Впоследствии оба ученых были удостоены Нобелевской премии, а соответствующий катализатор, в котором Натта поменял  $\text{TiCl}_4$  на  $\text{TiCl}_3$ , стал называться катализатором Циглера — Натта.

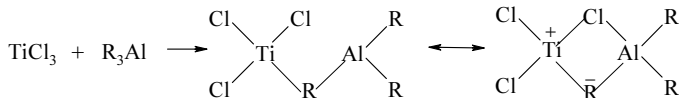
получаются изотактические полимеры, на вторых могут быть получены также и синдиотактические.

Механизм полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта до настоящего времени остается предметом обсуждений. Твердо установлено, что на первой стадии происходит алкилирование хлорида титана триэтилалюминием и далее присоединение мономера идет по лабильной связи  $Ti-C$ . Однако детали этого взаимодействия, особенно роль алюминийорганического соединения на стадии роста, до конца не выяснены. Существуют две точки зрения. Согласно первой из них на поверхности кристаллического  $TiCl_3$  образуется активный центр, содержащий  $Ti^{3+}$ , на котором мономер координируется, а затем внедряется по связям  $Ti-C$ :



Координация способствует ослаблению связи  $Ti-C$ , а также обеспечивает присоединение мономера в определенном пространственном положении.

Согласно второй точке зрения механизм взаимодействия предусматривает участие  $R_3Al$  в активном центре, представляющем собой координационный комплекс, в котором атом  $Ti$  образует трехцентровую двухэлектронную связь с алкильной группой, а атом  $Al$  — двухцентровую координационную связь с атомом  $Cl$  хлорида титана (мостиковые связи):

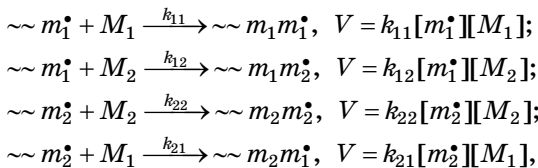


В реакции иницирования мономер координируется на положительно поляризованном атоме титана, образуя  $\pi$ -комплекс, который затем переходит в  $\sigma$ -комплекс. В результате этих превращений мономер внедряется по связи  $Ti-C$ , и структура активного центра последовательно воспроизводится:



кинетическим или статистическим методом независимо от конкретного механизма роста цепи. Рассмотрим первый из этих методов.

В большинстве случаев реакционную способность активных центров на концах цепей определяет лишь природа концевой звена<sup>10</sup>, поэтому при выводе уравнения состава необходимо учитывать четыре реакции роста цепи между мономерами  $M_1$  и  $M_2$  и растущими активными цепями  $\sim m_1^*$  и  $\sim m_2^*$ :



где  $m_1^*$  и  $m_2^*$  — концентрации растущих активных цепей, оканчивающихся звеньями  $M_1$  и  $M_2$ . Скорости исчерпания мономеров  $M_1$  и  $M_2$  при сополимеризации составляют:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]; \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]. \end{aligned}$$

Поделив эти выражения, получаем отношение концентраций мономерных звеньев в образующемся сополимере:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]}. \quad (38)$$

В процессе сополимеризации устанавливаются стационарные концентрации активных центров каждого типа. Условием этого вида стационарности является равенство скоростей перекрестного роста:

$$k_{12}[m_1^*][M_2] = k_{21}[m_2^*][M_1], \quad (39)$$

<sup>10</sup> При сополимеризации мономеров с объемными или полярными заместителями необходимо учитывать также природу предконцевого звена.

откуда

$$[m_1^*] = \frac{k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2]}. \quad (40)$$

Подставив значение (40) в уравнение (38), умножив числитель и знаменатель полученного выражения на  $[M_2]$  и разделив на  $k_{21}$ , окончательно получаем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (41)$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  и  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  — константы сополимеризации, или относительные активности мономеров, равные отношению констант скоростей присоединения к радикалам роста «своего» и «чужого» мономеров. Уравнение (41) называют *дифференциальным уравнением состава сополимера Майо — Льюиса*. Оно связывает текущие, или мгновенные, концентрации мономеров в сополимере и мономерной смеси через величины относительных активностей мономеров. Уравнение (41) обычно применяют для нахождения констант  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации до 5...7% превращения мономеров. При этом условии отношение  $[M_1]/[M_2]$  можно считать равным заданному, а мгновенный состав — равным среднему составу сополимера, образованного на начальной стадии, т. е.  $d[M_1]/d[M_2] = [m_1]/[m_2]$ . Вместо абсолютных молярных концентраций удобнее применять относительные — мольные доли:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 r_1 f_1 + f_2}{f_2 r_2 f_2 + f_1}, \quad (42)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — мольные доли мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере;  $f_1$  и  $f_2$  — в мономерной смеси.

Графической формой уравнения состава являются так называемые *кривые состава сополимера*, вид которых однозначно определяется константами  $r_1$  и  $r_2$ . Основные типы кривых состава сополимеров представлены на рисунке 6. При  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 1$  (кривая 1) состав сополимера равен составу мономерной смеси, распределение звеньев в цепи сополимера статистическое. Такая сополимеризация называется *идеальной*. При  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$  (кривая 2) или

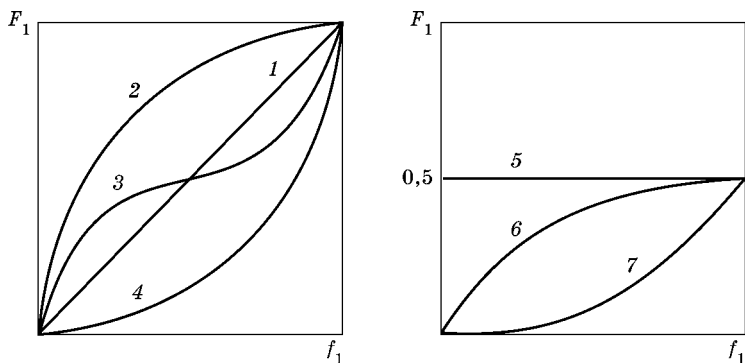


Рис. 6

Основные типы кривых состава сополимеров  
( $F_1, f_1$  — мольные доли мономера  $M_1$   
в сополимере и мономерной смеси):

1 —  $r_1 = 1, r_2 = 1$ ; 2 —  $r_1 > 1, r_2 < 1$ ; 3 —  $r_1 < 1, r_2 < 1$ ; 4 —  $r_1 < 1, r_2 > 1$ ; 5 —  $r_1 = 0, r_2 = 0$ ; 6 —  $r_1 = 0, r_2 < 1$ ; 7 —  $r_1 = 0, r_2 > 1$ .

$r_1 < 1, r_2 > 1$  (кривая 4) сополимер обогащен более активным мономером во всей области состава мономерных смесей, распределение звеньев в цепи также статистическое. При  $r_1 = 0, r_2 = 0$  (кривая 5) для сополимера характерно строгое чередование мономерных звеньев, при любом составе мономерной смеси образуется сополимер состава 1:1. При  $r_1 < 1, r_2 < 1$  (кривая 3) и при  $r_1 = 0, r_2 < 1$  (кривая 6) для сополимера также характерно чередование мономерных звеньев, но оно не является регулярным. Условие  $r_1 = 0$  означает, что  $k_{11} = 0$  или  $k_{12} \gg k_{11}$ . Причины этого будут рассмотрены далее. Во всех рассмотренных случаях  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ .

Чтобы с помощью уравнения (41) или (42) рассчитать состав сополимера, образующегося на глубокой стадии сополимеризации, необходимо знать текущие концентрации мономеров. Их можно рассчитать с помощью интегрального уравнения состава сополимера, зная исходную концентрацию и константы  $r_1$  и  $r_2$ . Удобную для расчета форму интегрального уравнения предложил В. Мейер:

$$1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left( \frac{f_1}{f_{01}} \right)^\alpha \left( \frac{f_2}{f_{02}} \right)^\beta \left( \frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma, \quad (43)$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \quad \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}; \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}, \quad (44)$$

где  $f_{01}, f_{02}, f_1, f_2$  — мольные доли мономеров в исходной и текущей реакционной смеси;  $[M]_0, [M]$  — исходная и текущая суммарная концентрация мономеров.

К аналогичным результатам приводит уравнение, предложенное Р. Крузе:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{1+\eta r_2 - \eta - r_2} = \\ & = \left( \frac{f_1}{f_{01}} \right)^{r_2 - \eta r_2} \left( \frac{f_2}{f_{02}} \right)^{\eta - \eta r_2} \left( \frac{(1-r_2)f_{02} - (1-r_1)f_{01}}{(1-r_2)f_2 - (1-r_1)f_1} \right)^{1-\eta r_2}. \end{aligned} \quad (45)$$

Последовательность расчета заключается в следующем. Сначала по уравнениям (43) или (45) рассчитывают текущие составы мономерной смеси  $f_1$  и  $f_2$ , отвечающие определенным значениям мольной конверсии  $q = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$ , затем по кривой состава или через уравнение состава сополимера находят текущие (мгновенные) составы сополимера. Далее по уравнению материального баланса для одного из мономеров, например  $M_1$ , находят валовой (средний) состав сополимера  $\bar{F}_1$ :

$$\begin{aligned} f_{01}[M]_0 &= \\ &= \bar{F}_1([M]_0 - [M]) + f_1[M] \end{aligned}$$

или

$$f_{01} = \bar{F}_1 q + f_1(1-q). \quad (46)$$

Результаты подобных расчетов для сополимера метилметакрилат ( $M_1$ ) — акрилонитрил ( $M_2$ ), при сополимеризации которых  $r_1 = 1,22$ ,  $r_2 = 0,15$ , приведены на рисунке 7.

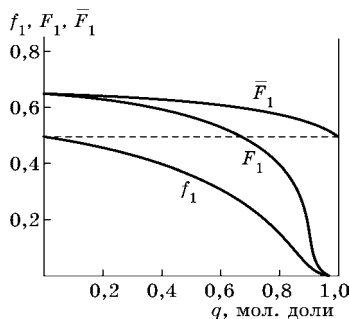


Рис. 7

Зависимость состава мономерной смеси  $f_1$ , «мгновенного»  $F_1$  и среднего  $\bar{F}_1$  составов сополимера от мольной конверсии при сополимеризации эквимолярной мономерной смеси метилметакрилата ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ )  $r_1 = 1,22$ ,  $r_2 = 0,15$

С увеличением степени превращения мономера в полимер состав образующегося сополимера постоянно меняется. Это происходит потому, что на начальной стадии состав сополимера не совпадает с составом мономерной смеси, и по ходу полимеризации мономерная смесь обедняется более активным мономером. Сополимеры, полученные полимеризацией до глубоких степеней превращения, содержат фракции различного состава, т. е. являются композиционно неоднородными. Обычно это отрицательно сказывается на свойствах сополимера, поэтому разработка методов получения композиционно однородных сополимеров является важной практической задачей.

Внутримолекулярное распределение звеньев в цепи статистического сополимера характеризуется вероятностями существования тех или иных комбинаций звеньев. Существуют два подхода к описанию количественных зависимостей — метод Алфрея — Голдфингера и метод Харвуда. Рассмотрим основные закономерности, относящиеся к первому методу.

Основным структурным элементом цепи является последовательность, состоящая из  $n$  звеньев одного типа, например из мономера  $M_1$ :



Чтобы рассчитать вероятность образования таких последовательностей, необходимо знать вероятности присоединения к радикалам каждого из мономеров. Так, вероятность  $P_{11}$  присоединения к радикалу  $\sim m_1^*$  мономера  $M_1$ , очевидно, равна отношению скорости этой реакции к сумме скоростей присоединения обоих мономеров:

$$P_{11} = \frac{V_{11}}{V_{11} + V_{12}} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1]}{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{12}[m_1^*][M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}. \quad (47)$$

Аналогичным образом можно рассчитать вероятность присоединения мономера  $M_2$ , однако в этом нет необходимости, поскольку

$$P_{11} + P_{12} = 1. \quad (48)$$

При образовании последовательности  $M_1$  из  $n$  звеньев присоединение этого мономера к исходному радикалу  $\sim m_1^*$  должно повториться  $(n - 1)$  раз, затем происходит один акт присоединения мономера  $M_2$ , ограничивающий последовательность. Вероятность образования последовательности  $Q_{1n}$  равна произведению вероятностей соответствующих актов роста цепи:

$$Q_{1n} = P_{11}^{n-1} P_{12} = P_{11}^{n-1} (1 - P_{11}). \quad (49)$$

Величина  $Q_{1n}$  численно равна доле последовательностей данной длины от общего числа последовательностей  $M_1$ . Доля мономера  $M_1$ , входящего в последовательности определенной длины:

$$nQ_{1n} / \sum_1^{\infty} nQ_{1n} = nP_{11}^{n-1} P_{12}^2 = nP_{11}^{n-1} (1 - P_{11})^2. \quad (50)$$

Аналогично можно рассчитать вероятности последовательностей из звеньев  $M_2$ .

Из таблицы 5 видно, что при идеальной сополимеризации, когда  $r_1 = 1$  и  $r_2 = 1$ , в образующемся статистическом сополимере большая часть мономеров находится в последовательностях из нескольких звеньев, причем их достаточно много в последовательностях с  $n = 4 \dots 5$  и более. Примерно такова картина распределения при условии  $r_1 > 1$  и  $r_2 < 1$  или  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$ . Напротив, при  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$  мономеры находятся в цепи сополимера преимущественно

Таблица 5

Доли последовательностей различной длины из звеньев мономера  $M_1$  и доли мономера в них для сополимеров акрилонитрила (АН) с бутилакрилатом (БА) и стиролом (Ст)

$n$ — число звеньев в последовательности	АН — БА <sub>2</sub> , состав 1:1, $r_1 = 1, r_2 = 1$		АН — Ст <sub>2</sub> , состав 1:1, $r_1 = 0,063, r_2 = 0,394$	
	$Q_{1n}$	Доля АН в последовательности	$Q_{1n}$	Доля АН в последовательности
1	0,5	0,25	0,862	0,743
2	0,25	0,25	0,119	0,205
3	0,125	0,188	0,016	0,042
4	0,063	0,125	0,002	0,008
5	0,031	0,078	—	0,001

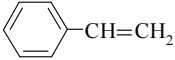
в виде единичных звеньев, т. е. для него более характерна чередующаяся структура. Эти выводы справедливы для обоих типов мономерных звеньев, поскольку в сополимерах, содержащих поровну каждого из мономеров, их распределение по последовательностям различной длины аналогично.

## 2.7. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ



Реакционная способность мономеров при реакциях полимеризации определяется тремя факторами: энергией сопряжения двойной связи, ее полярностью и степенью экранирования заместителем.

Роль сопряжения в мономере качественно можно объяснить тем, что оно стабилизирует переходное состояние при присоединении активных центров к мономерам. Фактор сопряжения определяет *идеальную радикальную реакционную способность мономеров*. По ее величине все мономеры разделяют на две группы: *активные* (с большой энергией сопряжения) и *неактивные* (сопряжение отсутствует или его энергия мала). Далее приводятся типичные представители каждой группы:

Активные мономеры	Сопряжение
Стирол 	π-π
Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	π-π
(Мет)акриловые нитрилы, кислоты, эфиры, амиды $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} \equiv \text{N}$ $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3) - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}(\text{R})$ $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3) - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH}_2$	π-π

Неактивные мономеры	Сопряжение
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	нет
$\alpha$ -олефины $\text{CH}_2=\text{CHR}$	$\pi$ - $\sigma$
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\pi$ - $p$
Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\pi$ - $p$ - $\pi$
Простые виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	$\pi$ - $p$
Винилтриметилсилан $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\pi$ - $d$

Повышение активности мономера при увеличении энергии сопряжения сопровождается снижением активности соответствующего ему радикала вследствие его стабилизации, вызванной делокализацией неспаренного электрона. Отсюда следует, что ряды реакционной способности мономеров и соответствующих им радикалов *антибатны*, т. е. противоположны. Это положение называют *правилом антибатности*.

Влияние идеальной радикальной реакционной способности мономера особенно ярко проявляется при радикальной сополимеризации (табл. 6). Так, если сополимеризуются активный ( $M_1$ ) и неактивный ( $M_2$ ) мономеры, то  $r_1 \gg 1$  и  $r_2 \ll 1$ , а сополимер настолько обогащен активным мономером, что по составу близок к его гомополимеру. В соответствии с изложенным выше это объясняется существенно большей скоростью присоединения к радикалам активного мономера по сравнению с неактивным, т. е.  $k_{21} > k_{22}$ ,  $k_{11} > k_{12}$ .

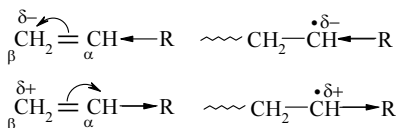
Впервые гипотеза о влиянии полярности двойной связи мономера и ненасыщенного атома углерода радикала на скорость реакции роста цепи в радикальной сополимеризации была высказана Т. Алфреем и К. Прайсом еще в начале 1950-х гг. Согласно их представлениям, двойные связи в замещенных производных этилена, как и соответствующие

Таблица 6

**Заряды на атомах углерода двойной связи мономеров,  
вычисленные квантово-химическим методом**

Мономеры	π-заряд		Суммарный заряд (π + σ) на αC
	на αC	на βC	
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	+0,03	-0,05	-0,04
CH <sub>2</sub> =CH-OC(O)CH <sub>3</sub>	+0,04	-0,10	-0,06
CH <sub>2</sub> =CH-OCH <sub>3</sub>	+0,04	-0,11	-0,07
CH <sub>2</sub> =CH-C(O)OCH <sub>3</sub>	-0,02	+0,08	+0,08
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-C(O)OCH <sub>3</sub>	+0,01	+0,04	+0,07
CH <sub>2</sub> =CH-C≡N	0,00	+0,02	+0,02

им радикалы роста, являются поляризованными вследствие донорно-акцепторного действия заместителей:

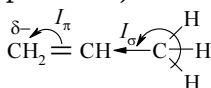


При этом допускалось, что частичные заряды, возникающие на β-углеродном атоме мономера и на ненасыщенном атоме углерода радикала, равны. Частичные заряды на атомах сложных молекул возникают в результате последовательного смещения электронной плотности π- и σ-связей. Смещение электронной плотности π-связей обуславливает мезомерный ( $I_\pi$ ), а σ-связей — индукционный ( $I_\sigma$ ) эффект. Как известно, электроны, связывающие разные атомы (например, C и H), смещены к одному из них, а именно к более электроотрицательному.

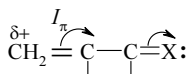
В таблице 6 представлены результаты расчета эффективных зарядов на α- и β-углеродных атомах двойной связи некоторых мономеров ( $\beta\text{CH}_2 = \alpha\text{CHR}$ ).

Схемы, поясняющие направление смещения π- и σ-электронов для некоторых мономеров, приведены ниже:

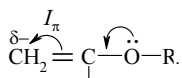
- пропилен (π-σ-сопряжение):



- акриловые и метакриловые мономеры  $X = O, N$  ( $\pi$ - $\pi$ -сопряжение):



- винилалкиловые эфиры ( $\pi$ - $p$ -сопряжение):



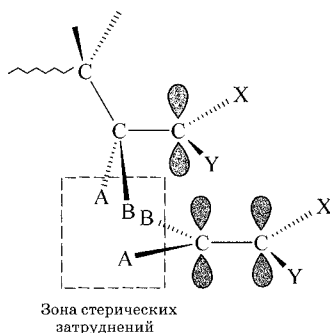
Особенно велик частичный отрицательный заряд на  $\beta$ -углеродных атомах винилалкиловых эфиров вследствие сопряжения двойной связи с неподеленной электронной парой атома кислорода. Наличие зарядов на  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомах углерода двойной связи мономеров экспериментально доказано методами ядерного магнитного резонанса и измерения электрического момента диполя  $\mu$  молекул. Последним методом было также подтверждено наличие заряда на ненасыщенном атоме углерода радикала роста; при этом оказалось, что заряд близок по величине и одинаков по знаку с зарядом на  $\beta$ -углеродном атоме двойной связи соответствующего мономера.

При радикальной сополимеризации имеет место преимущественное взаимодействие мономеров и радикалов с противоположной поляризацией взаимодействующих атомов углерода. Так, если заместитель в  $M_1$  является донором, а в  $M_2$  — акцептором электронов, то  $k_{12} > k_{11}$ ,  $k_{21} > k_{22}$  и, следовательно,  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ . Это означает, что при сополимеризации таких мономеров преобладает *перекрестный рост цепи*, а для образующегося сополимера характерна структура с чередованием мономерных звеньев. Природу полярного эффекта Т. Алфрей и К. Прайс рассматривали чисто электростатически — как притяжение или отталкивание разноименно или одноименно заряженных взаимодействующих атомов мономера и радикала. В настоящее время это объяснение признано неудовлетворительным. По-видимому, наиболее общей формой проявления полярных эффектов в реакции роста цепи является донорно-акцепторное взаимодействие реагентов, снижающее энергию переходного состояния. Значение

этого взаимодействия в радикальной сополимеризации будет рассмотрено дальше.

Как уже отмечалось, полярность двойной связи мономера играет большую, часто определяющую роль в ионной полимеризации. Мономеры с большим положительным зарядом на  $\beta$ -углеродном атоме двойной связи, например акрилонитрил, склонны к анионной полимеризации, а с большим отрицательным зарядом, как, например, у винилалкиловых эфиров, — к катионной. Сильно поляризованные мономеры к радикальной полимеризации не склонны.

Возможность экранирования заместителями двойной связи особенно ярко проявляется при сопоставлении реакционной способности  $\alpha$ ,  $\alpha$ - и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дизамещенных этилена. Так, реакционная способность  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дизамещенных (таких как винилиденхлорид, метилметакрилат и многих других) выше, чем близких по строению монозамещенных производных. В то же время  $\alpha$ ,  $\beta$ -дизамещенные этилена практически не способны к гомополимеризации. Причины этого различия можно понять при рассмотрении схемы переходного состояния:



Чтобы мономер присоединился к радикалу и образовалась новая связь  $C-C$ , орбитали их  $p$ -электронов должны перекрыться, а оси орбиталей совместиться. Следует также учитывать, что атомные орбитали атомов углерода мономера и радикала находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, следовательно, оси  $p$ -орбиталей перпендикулярны плоскости, в которой расположены  $\sigma$ -связи. Атомные орби-

тали предконцевого  $\alpha$ -углеродного атома радикала  $sp^3$ -гибридизованы, и его заместители (водород, А, В) расположены по обе стороны плоскости зигзага основной цепи. При такой ориентации заместителей в переходном состоянии неизбежно контактное взаимодействие (отталкивание) тех из них, что расположены у  $\alpha$ -атомов углерода радикала и мономера. На схеме эта зона показана пунктиром.

Из схемы понятно, почему  $\alpha$ ,  $\beta$ -дизамещенные этилена легко вступают в сополимеризацию с  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дизамещенными этилена. В этом случае в «опасную» зону попадает лишь один заместитель, и эффект отталкивания становится незначительным. При очень малых заместителях эффект отталкивания может оказаться незначительным для  $\alpha$ ,  $\beta$ - и даже для три- и тетразамещенных этилена. Так, трифтор- и тетрафторэтилен достаточно хорошо полимеризуются по радикальному механизму.

При сополимеризации  $\alpha$ ,  $\beta$ -дизамещенных этилена ( $M_1$ )  $r_1 = 0$ , так как  $k_{11} = 0$ . В этом случае максимальное содержание  $M_1$  в сополимере не превышает 50%, и состав выражается кривыми 6 и 7 (см. рис. 6).

## 2.8. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ И ИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Схема Q-e Алфрея — Прайса.** Количественная схема, связывающая параметры строения мономеров с их относительными активностями при радикальной сополимеризации, разработана Т. Алфреем и К. Прайсом. Они предположили, что константу скорости взаимодействия радикала роста с мономером (например,  $\sim m_1^*$  и  $M_2$ ) можно описать выражением

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}. \quad (51)$$

В данном случае  $P_1$  и  $Q_2$  — параметры, являющиеся мерой резонансной стабилизации, т. е. энергии сопряжения в радикале и мономере;  $e_1$ ,  $e_2$  — параметры, характеризующие полярность радикала и мономера. Комбинируя

четыре уравнения типа (51) для каждой из элементарных реакций роста, получаем

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1-e_2)}; \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2-e_1)}. \quad (52)$$

К настоящему времени схема  $Q$ - $e$  получила квантово-химическое обоснование, и, что особенно важно, ее параметрам придан ясный физический смысл. Так, обнаружилось, что существует пропорциональная зависимость между  $\lg Q$  и энергией сопряжения в мономере, а также между  $e$  и зарядом  $\delta_\pi$  на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономера. Если  $\delta_\pi > 0$ , то  $e > 0$ ; такой мономер называют электроноакцепторным. При  $\delta_\pi < 0$  и  $e < 0$  мономер называют электронодонорным. Схема  $Q$ - $e$  оказалась очень полезной в практическом отношении, поскольку позволяет предсказывать относительные активности мономеров при сополимеризации. Значения  $r_1$ ,  $r_2$ , а также параметры  $Q$ ,  $e$  некоторых мономеров приведены в таблицах 7 и 8. При определении параметров  $Q$  и  $e$  с помощью уравнений (52) в качестве исходных значений были приняты  $Q = 1$  и  $e = -0,8$  для стирола.

Таблица 7

**Относительные активности мономеров  
при радикальной полимеризации**

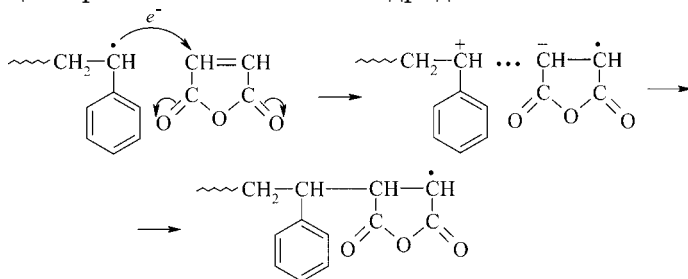
$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$
Метилметакрилат	Стирол	0,48±0,02	0,53±0,03
	Метакриловая кислота:		
	в массе	0,55±0,02	1,55±0,06
	в диметилформамиде	0,98±0,04	0,68±0,05
Бутадиен-1,3	Стирол	1,40±0,10	0,50±0,10
	Акрилонитрил	0,40±0,02	0,04±0,01
Винилхлорид	Стирол	0,07±0,05	35±3
	Винилацетат	1,90±0,07	0,60±0,04
Акрилонитрил	Стирол	0,04±0,03	0,41±0,03
	Винилацетат	4,05±0,30	0,06±0,01

Таблица 8

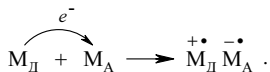
Значения параметров  $Q$  и  $e$  некоторых мономеров

Мономер	$Q$	$e$
Винилбутиловый эфир	0,0014	-1,64
Изопрен	3,33	-1,22
Бутадиен-1,3	2,39	-1,05
Стирол	1,00	-0,80
Винилацетат	0,026	-0,22
Винилхлорид	0,044	+0,20
Метилметакрилат	0,74	+0,40
Метакриловая кислота:		
в массе	1,50	+0,68
в диметилформамиде	0,74	+0,40
Акрилонитрил	0,60	+1,20
Малеиновый ангидрид	0,23	+2,25

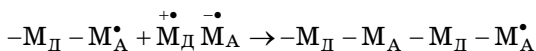
**Чередующаяся сополимеризация.** При радикальной сополимеризации мономеров с сильными электронодонорными (стирол, диены, винилалкиловые эфиры) и с электроноакцепторными (малеиновый ангидрид,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ) свойствами часто образуются сополимеры с регулярным чередованием звеньев. Для объяснения причин регулярного чередования в начале 1950-х гг. были предложены гипотезы, предусматривающие донорно-акцепторное взаимодействие между реагентами. Согласно первой из них это взаимодействие или перенос электрона имеет место между радикалом и мономером, например при сополимеризации электронодонорного мономера стирола с электроноакцепторным малеиновым ангидридом:



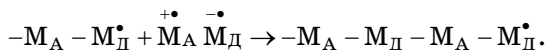
Согласно второй гипотезе донорно-акцепторное взаимодействие происходит между мономерами, в результате чего мономер-донор  $M_D$  и мономер-акцептор  $M_A$  образуют комплекс с переносом заряда, который затем полимеризуется как кинетически независимая единица:



На конце растущей цепи в зависимости от природы системы может находиться звено как электронодонорного, так и электроноакцепторного мономера:



или



Во всех случаях регулярность чередования связана с тем, что донорно-акцепторное взаимодействие может возникнуть лишь между мономерами разной природы. Очень высокие скорости перекрестного роста ( $k_{12} \gg k_{11}$  и  $k_{21} \gg k_{22}$ , так как  $r_1 \cong 0$ ,  $r_2 \cong 0$ ) обусловлены тем, что в результате частичного или полного переноса электрона возникают ионные структуры, стабилизирующие переходное состояние при присоединении к растущим цепям мономера или комплекса мономеров.

**Влияние температуры и среды на радикальную сополимеризацию.** Влияние температуры на радикальную сополимеризацию мало, но однозначно: с увеличением температуры всегда  $r_1 \rightarrow 1$ ,  $r_2 \rightarrow 1$ . Воздействие растворителя на  $r_1$  и  $r_2$  обычно невелико. Исключение составляют некоторые системы, в которых растворитель образует водородную связь хотя бы с одним из мономеров. Так, при сополимеризации в массе метакриловая кислота реагирует в форме димера. В среде растворителей, образующих водородную связь, например в диметилформамиде, димер разрушается, и метакриловая кислота реагирует в виде Н-комплекса:



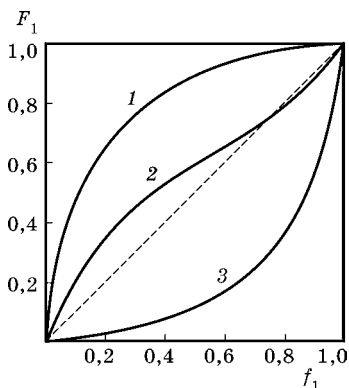


Рис. 8

Кривые состава сополимера при катионной (1,  $\text{SnCl}_4$ ), радикальной (2), анионной (3,  $\text{NaNH}_2$ ) сополимеризации стирола с метилметакрилатом;  $f_1, F_1$  — мольные доли стирола в исходной мономерной смеси и в сополимере соответственно

Еще больше значение полярности двойной связи мономера при анионной сополимеризации. На многих катализаторах мономеры с  $e > 0$  не сополимеризуются с мономерами, у которых  $e < 0$ . При анионной сополимеризации метилметакрилата со стиролом образуется практически гомополимер метилметакрилата, и при исчерпании последнего процесс останавливается.

поэтому при анионной сополимеризации сополимер обогащен этим мономером (кривая 1). Влияние полярности двойной связи мономера в катионной сополимеризации ярко проявляется лишь при использовании полярных растворителей, когда ионные пары разделены. В неполярных растворителях прежде всего проявляются эффекты, связанные с избирательной адсорбцией мономеров на противоионе. Если эта адсорбция избирательна по отношению к одному из мономеров, то его активность в сополимеризации заметно выше.

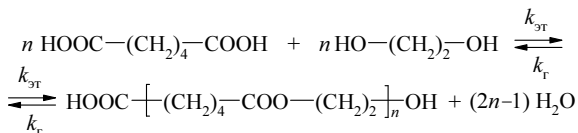
## 2.9.

### ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ



Поликонденсацией называется реакция образования высокомолекулярных соединений в результате взаимодействия функциональных групп многофункциональных соединений. Поликонденсация часто сопровождается образованием низкомолекулярного соединения.

Например, в реакции полиэтерификации двухосновных кислот и гликолей образуется вода:



Константа равновесия  $K_{\text{равн}}$  реакции поликонденсации для приведенного выше примера равна отношению константы скорости прямой реакции этерификации  $k_{\text{эт}}$  к константе скорости обратной реакции гидролиза полимера  $k_r$  ( $K_{\text{равн}} = k_{\text{эт}}/k_r$ ). В общем случае полагают, что реакция обратима, когда  $K_{\text{равн}} \approx 10 \dots 10^2$ , и необратима при  $K_{\text{равн}} > 10^3$ . Обратимой может быть поликонденсация, протекающая как с выделением низкомолекулярного продукта, так и без него. Характерной особенностью поликонденсации является постепенное нарастание молекулярной массы промежуточного продукта, который может быть выделен на любой стадии реакции. Сначала образуются димеры, затем в результате их взаимодействия с мономером и между собой — тримеры, тетрамеры и т. д. Поэтому поликонденсацию можно рассматривать как реакцию  $n$ -меров.

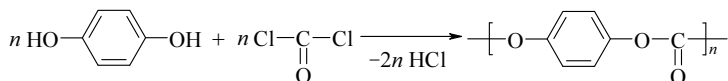
В зависимости от природы мономера поликонденсация может быть *гомофункциональной* и *гетерофункциональной*. В первом случае мономер содержит одинаковые функциональные группы, способные к взаимодействию (как, например, при получении полигликолей путем дегидратации гликолей). Во втором случае в реакции участвуют функциональные группы различного типа. Если мономер содержит две разные функциональные группы (как, например, при получении полиамидов из аминокислот), то процесс называют *гомополиконденсацией*. Если полимер получается в результате взаимодействия двух разных мономеров, каждый из которых имеет одинаковые функциональные группы (например, при взаимодействии гликолей и двухосновных кислот), то процесс называют *гетерополиконденсацией*. Ниже приведены примеры этих реакций.

В зависимости от конфигурации цепи образующегося полимера различают *линейную*, *трехмерную* поликонденсацию и *полициклоконденсацию*. В трехмерной

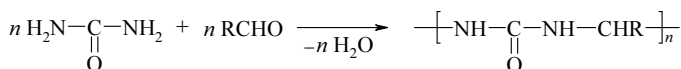
поликонденсации участвуют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп, в результате образуется сшитый полимер. Полициклоконденсация протекает в две стадии. Первая — линейная поликонденсация, вторая — внутримолекулярная циклизация продукта первой стадии. Этот метод в настоящее время широко применяется для получения термостойких полимеров.

Химические реакции, лежащие в основе поликонденсации, относительно немногочисленны. Некоторые из них, используемые для получения крупнотоннажных полимеров, приведены ниже.

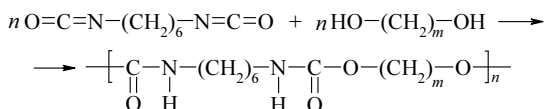
**Полиэфир.** В одном из способов получения полиэфиров используются хлорангидриды кислот, например фосген при синтезе поликарбонатов:



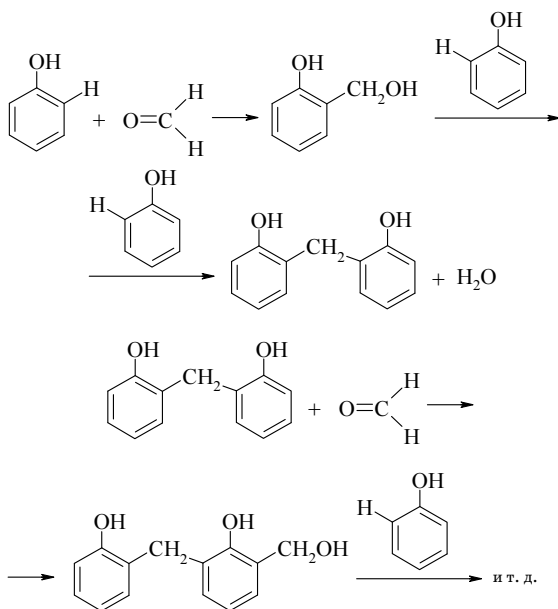
**Карбамиды** получают конденсацией альдегидов с мочевиной или меламинам:



**Полиуретаны** образуются при взаимодействии диизоцианатов с гликолями:

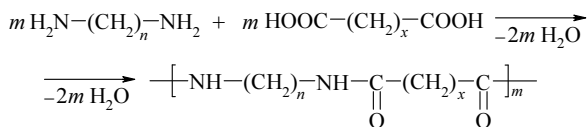
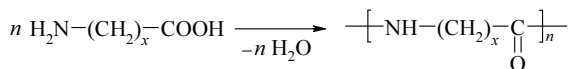


**Фенопласты**, или фенолальдегидные полимеры, получают в две стадии. На первой образуется растворимый низкомолекулярный полимер в результате присоединения альдегида к фенолу за счет участия в реакции водорода, находящегося в *орто*-положении по отношению к гидроксильной группе:

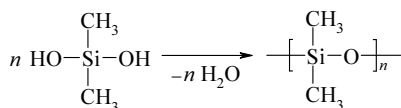


На второй стадии альдегид присоединяется к фенольным звеньям низкомолекулярной смолы в *para*-положение, в результате чего образуется сшитый полимер.

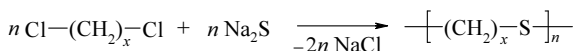
**Полиамиды** могут быть получены гомополиконденсацией аминокислот или гетерополиконденсацией диаминов и двухосновных кислот:



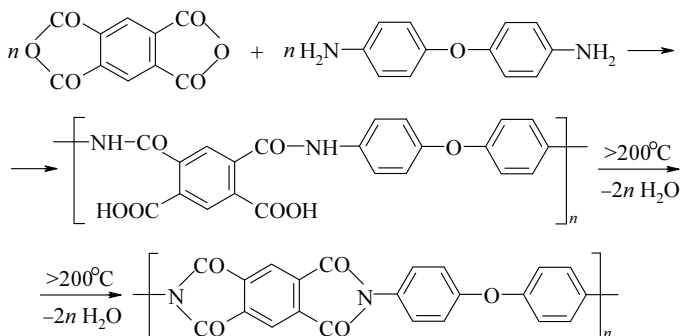
**Полисилоксаны** образуются при гомофункциональной поликонденсации силандиолов:



**Полисульфиды** получают при сочетании дигалогенпроизводных с различными серосодержащими соединениями, например сульфидами:



При циклополиконденсации протекают реакции, аналогичные реакциям линейной конденсации. Так, при взаимодействии тетрафункционального диангида пиромеллитовой (1,2,4,5-бензолтетракарбоновой) кислоты с 4,4-диаминодифениловым эфиром в растворе амидных растворителей при 25°C образуется поли-(N,N'-дифенилоксид)пиромеллитовая кислота, представляющая собой полиамид. Нагревание полученного полимера в твердой фазе при пониженном давлении и при 200...250°C приводит к замыканию амидного цикла и образованию поли-(N,N'-дифениленоксид)пиромеллитимида:



В трехмерной поликонденсации участвуют мономеры, у которых в молекуле больше двух функциональных групп. В результате образуются разветвленные или сшитые полимеры. Сшитые полимеры имеют большое практическое значение, поскольку некоторые их свойства, прежде всего механические, существенно лучше свойств аналогичных по химическому составу линейных полимеров. Сшитые полимеры широко используются в качестве конструкционных материалов. Поскольку такие полимеры нерастворимы и нетекучи, что делает невозможной их переработку,

процесс сшивания производят одновременно с переработкой или формообразованием при повышенной температуре. Полимеры, сшивающиеся при нагревании, называют *терморективными*. При синтезе терморективных полимеров важно знать, при какой степени завершенности реакции, называемой *критической* ( $q_{кр}$ ), происходит сшивание, которое обычно приводит к гелеобразованию реакционной системы. Согласно уравнению Карозерса

$$q_{кр} = \frac{2}{f_{ср}}, \quad (53)$$

где  $f_{ср}$  — средняя функциональность системы, т. е. число функциональных групп, приходящихся на одну молекулу.

Рассмотрим конкретный пример. При поликонденсации глицерина (1) и фталевой кислоты (2)  $f_1 = 3$ ,  $f_2 = 2$ . Следовательно, при эквимольном количестве функциональных групп в реакции должны участвовать 2 моль глицерина и 3 моль фталевой кислоты. Это означает, что на пять молекул реагентов приходится 12 функциональных групп и  $f_{ср} = 12/5 = 2,4$ . Из уравнения (53) следует, что для такой системы  $q_{кр} = 0,833$ .

**Скорость поликонденсации.** Скорость поликонденсации выражается через скорость исчерпания функциональных групп мономера  $-\frac{d[M]}{dt}$ . Глубина поликонденсации характеризуется *степенью завершенности реакции*  $q = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$ , где  $[M]_0$  и  $[M]$  — исходная и текущая концентрации функциональных групп какого-либо одного типа. Обычно поликонденсация протекает в присутствии катализатора — кислоты или основания. Тогда для смеси эквимольных количеств реагентов справедливо уравнение

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M]^2. \quad (54)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению зависимости степени завершенности реакции от времени:

$$[M]_0 k_p t = \frac{q}{1-q}. \quad (55)$$

Если в поликонденсации участвует кислота, например при взаимодействии гликолей с адипиновой кислотой, то последняя является не только мономером, но и катализатором. Для таких систем

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M]^3. \quad (56)$$

Скорость обратимой поликонденсации описывается уравнениями (54)...(56) лишь на самой ранней стадии реакции. Далее она все в большей степени определяется не кинетическим, а термодинамическим фактором, т. е. близостью системы к состоянию равновесия. По этой причине скорость обратимой поликонденсации относительно невелика: для большинства систем  $k_p = 10^{-3} \dots 10^{-5}$  л/(моль·с). Обратимая поликонденсация может быть как экзо-, так и эндотермической, ее энергия активации достаточно высока и обычно находится в пределах 83,8...167,6 кДж/моль. Энергия активации необратимой поликонденсации невелика (8...42 кДж/моль), чаще всего она сопровождается выделением энергии в форме теплоты.

Степень полимеризации при обратимой поликонденсации определяется выражением

$$\bar{p} = \sqrt{\frac{K_{\text{равн}}}{[S]}}, \quad (57)$$

где  $[S]$  — равновесная концентрация низкомолекулярного продукта;  $K_{\text{равн}}$  — константа поликонденсационного равновесия.

Из формулы (57) видно, что для того чтобы при равновесной поликонденсации получить достаточно высокомолекулярный продукт, необходимо удалять или химически связывать низкомолекулярный продукт. Тогда условия процесса будут приближаться к условиям, характерным для необратимой поликонденсации, при которой степень полимеризации определяется степенью завершенности реакции и соотношением исходных мономеров. Так, если исходные мономеры, например двухосновная кислота и гликоль, взяты в эквимольных количествах, то

$$\bar{p} = \frac{1}{1-q}. \quad (58)$$

Эта зависимость носит название уравнения Карозерса. Из формулы (58) и рисунка 9 следует, что, если прореагируют 50% функциональных групп, то степень полимеризации составит всего лишь 2, при  $q = 0,90$  будет равна 10 и лишь при  $q = 0,99$  и более образуется действительно высокомолекулярный полимер.

Из уравнений (55) и (58) следует, что

$$\bar{p} = k_p [M]_0 t. \quad (59)$$

Таким образом, в простейших случаях степень полимеризации пропорциональна времени реакции. Напомним, что при радикальном стационарном процессе степень полимеризации на начальной стадии от времени не зависит.

При поликонденсации двух различных мономеров на степень полимеризации оказывает неблагоприятное влияние неэквивалентность функциональных групп. Она характеризуется отношением концентраций функциональных групп:  $[M_1]/[M_2] \leq 1$ . Если степень завершенности реакции близка к единице, то

$$\bar{p} = \frac{1 + [M_1]/[M_2]}{1 - [M_1]/[M_2]}. \quad (60)$$

Из уравнения (60) следует, что при  $[M_1]/[M_2] \rightarrow 1$ ,  $\bar{p} \rightarrow \infty$ . Но уже при избытке одного из мономеров всего лишь на один процент  $\bar{p} = 200$ .

Из сказанного следует, что получение высокомолекулярных полимеров методом поликонденсации — дело достаточно трудное. Реакцию проводят до степени завершенности не менее 0,97...0,98 и к тому же используют различные приемы для обеспечения эквивалентности мономеров. Самый эффективный из этих приемов связан с использованием эквимольных комплексов мономеров, например соли диамина и дикарбоновой кислоты.

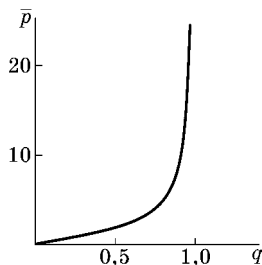


Рис. 9  
Зависимость степени полимеризации от степени завершенности реакции  $q$  для линейной поликонденсации

Помимо указанных факторов, молекулярная масса полимеров, получаемых при поликонденсации, очень чувствительна к примесям монофункционального мономера. Его влияние на степень полимеризации можно оценить, исходя из приближенного уравнения

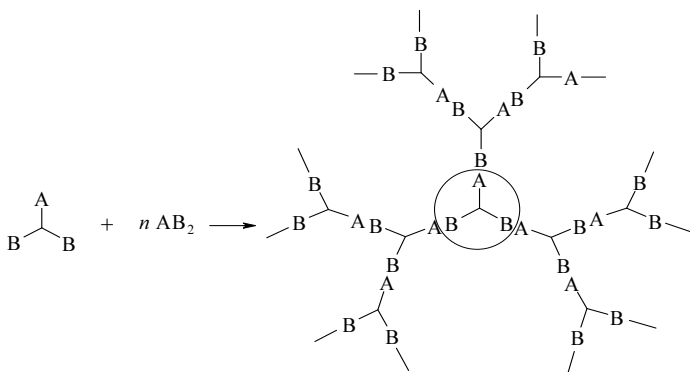
$$\bar{P} = \frac{1}{N}, \quad (61)$$

где  $N$  — молярная доля монофункционального соединения по отношению к бифункциональному одинаковой химической природы.

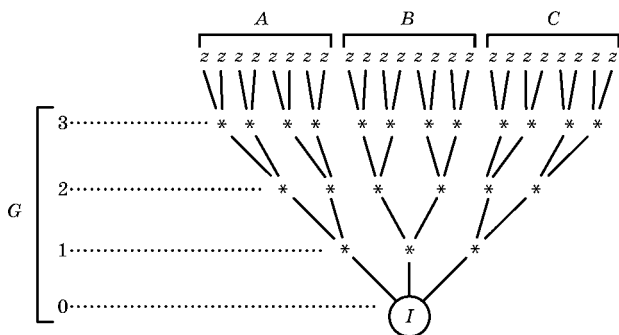
## 2.10. ДЕНДРИМЕРЫ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Архитектура макромолекул полимеров, синтезированных к настоящему времени, представлена в разделе 1.4. За вековую историю развития синтетических методов получения полимеров она претерпела заметные изменения — от линейной до сшитой. Принципиальный «скачок» был сделан на рубеже 1980-х гг., когда появились полимеры с необычной разветвленной архитектурой — сверхразветвленной. Возможность образования сверхразветвленных полимеров из полифункциональных мономеров типа  $AB_n$  ( $n \geq 2$ ), содержащих в одной молекуле группы А и В, способные взаимодействовать только друг с другом, но не подобными себе, была предсказана П. Флори в 1952 г.

**Сверхразветвленными полимерами** называются полимеры, главной особенностью которых является «прогрессивный» характер ветвления. Структура таких полимеров не является регулярной из-за наличия циклов, разного расстояния между узлами ветвления, наличия «засохших» ветвей, на которых невозможен дальнейший рост. В простейшем случае формирование сверхразветвленного полимера из мономера  $AB_2$  происходит следующим образом:



Сверхразветвленные полимеры регулярного строения называют **дендримерами**. Макромолекула дендримера состоит из нескольких «крон», растущих из одного «корня». Такие «кроны» называют дендронами (от *греч.* dendron — дерево). Схематическое строение дендримера, состоящего из трех «крон», представлено на рисунке 10. Рост ветвей возможен во всех направлениях, и уже после 3...4 генераций ветвлений макромолекула принимает форму, близкую к сферической. Так как все макромолекулы на каждой стадии контролируемого синтеза увеличивают молекулярную массу на одинаковую величину, то образующиеся полимеры являются монодисперсными, т. е. содержат макромолекулы



**Рис. 10**  
Химический граф дендримера,  
состоящего из трех дендронов:

$I$  — ядро;  $G$  — генерации или поколения ветвлений;  $A, B, C$  — дендроны;  $z$  — терминальные (конечные) функциональные группы; \* — узлы ветвлений.

одинаковой молекулярной массы и размера. Регулярность строения дендрона, известные значения длин связей и углов позволяют с большой точностью рассчитать размеры и молекулярную массу дендритной макромолекулы.

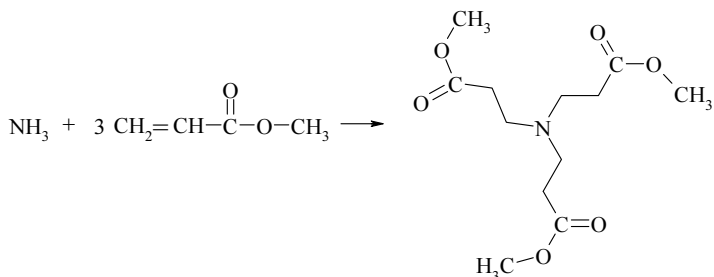
Свойства дендримеров и сверхразветвленных полимеров существенно отличаются от свойств гибкоцепных полимеров. Для последних характерны волокно- и пленкообразование, эластичность, набухание при растворении, высокая вязкость растворов, обусловленные цепным строением макромолекул. Клубки гибкоцепных полимеров рыхлые, плотность собственных звеньев в них составляет величину менее 1%, остальное приходится на звенья других цепей и молекулы растворителя. Плотность звеньев в макромолекулах дендримеров примерно на два порядка выше, чем в рыхлых клубках, и соизмерима с плотностью звеньев в сухом полимере. Для дендримеров не характерны волокно- и пленкообразование, набухание, высокая вязкость растворов, что объясняется их нецепным строением. Растворимость дендримеров в типичных органических растворителях значительно лучше по сравнению с линейными полимерами, процесс растворения проходит с существенно большей скоростью. Для концентрированных растворов жесткосферных дендримеров и сверхразветвленных полимеров характерна зависимость, описываемая уравнением Эйнштейна, применяющимся для вязкости суспензий, где полимерную макромолекулу в растворе рассматривают как непроницаемую сферу. Из сказанного можно сделать вывод, что гидродинамический радиус макромолекул дендримеров существенно меньше по сравнению с клубками линейных полимеров, а по реологическим свойствам они больше напоминают суспензии, чем растворы гибкоцепных полимеров.

Дендримеры обычно получают методами контролируемого многоступенчатого синтеза. Первый целенаправленный синтез полиаминоамидного дендримера был осуществлен Д. Томалиа в 1980-х гг.<sup>11</sup> Для формирования цен-

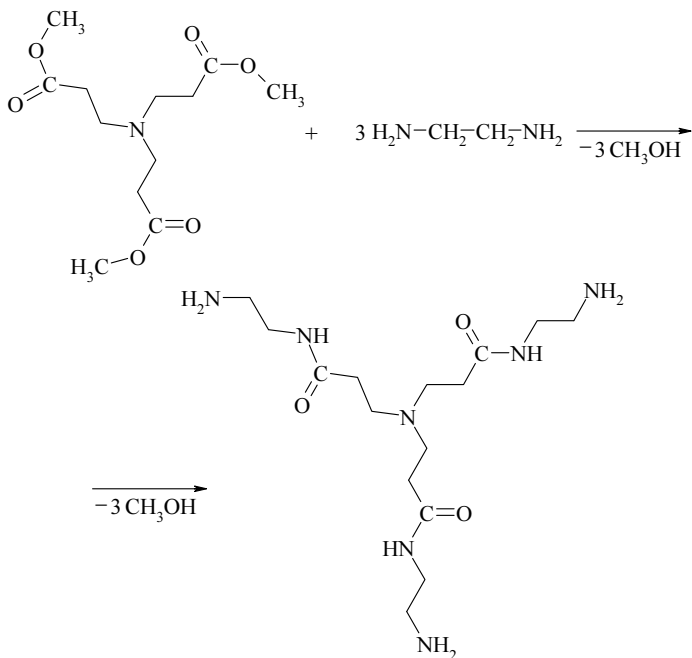
---

<sup>11</sup> Развитию и популяризации дендримерной химии способствовала основополагающая работа *Tomalia, D. A., Naylor, A. M., Goddard, W. A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1990. — V. 29. — № 2. — P. 138.

тра или конца макромолекулы был использован аммиак, который при комнатной температуре количественно реагирует с метилакрилатом (А) по реакции Михаэля:



Образовавшееся трехфункциональное соединение после очистки было подвергнуто обработке избытком этилендиамина (Б) при комнатной температуре, в результате чего сформировался зародыш макромолекулы:

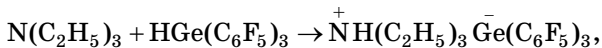


который после очистки был обработан метилакрилатом, т. е. проведена реакция типа А.

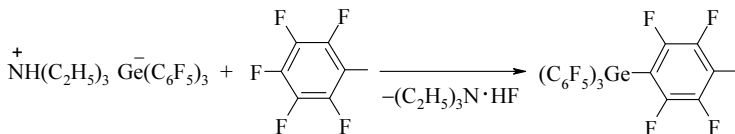
Далее путем последовательно повторяющихся операций «очистка — Б — очистка — А — очистка» был получен дендример с молекулярной массой, доходящей до  $7 \cdot 10^5$ .

Одностадийными методами из мономеров Флори получают сверхразветвленные полимеры менее регулярной структуры по сравнению с дендримерами.

Первый целенаправленный синтез дендритоподобного соединения одностадийным методом был осуществлен М. Н. Бочкаревым с коллегами<sup>12</sup> при использовании в качестве мономеров Флори производных германия  $(C_6F_5)_3GeX$  ( $X = H, Br, GeR_3$ ). Во всех случаях основным германийорганическим продуктом являлся дендритный полимер — перфторированный полифениленгерман, отвечающий формуле  $[(C_6F_5)_2Ge(C_6F_4)]_n$ . Наилучшие результаты получены при использовании реакции гидрида  $(C_6F_5)_3GeH$  с триэтиламином в тетрагидрофуране при комнатной температуре. Процесс образования этого полимера включает две стадии, протекающие одновременно. На первой образуются реакционноспособные анионы

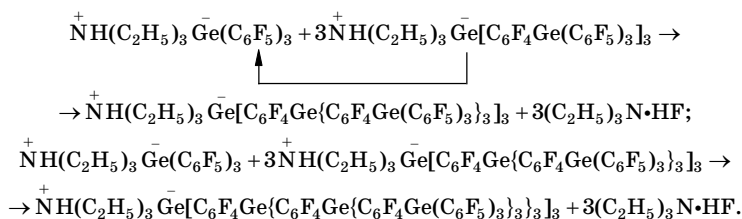


которые далее участвуют в реакциях зарождения и роста цепи посредством нуклеофильного замещения находящихся в *para*-положении атомов фтора в группах  $-C_6F_5$ :

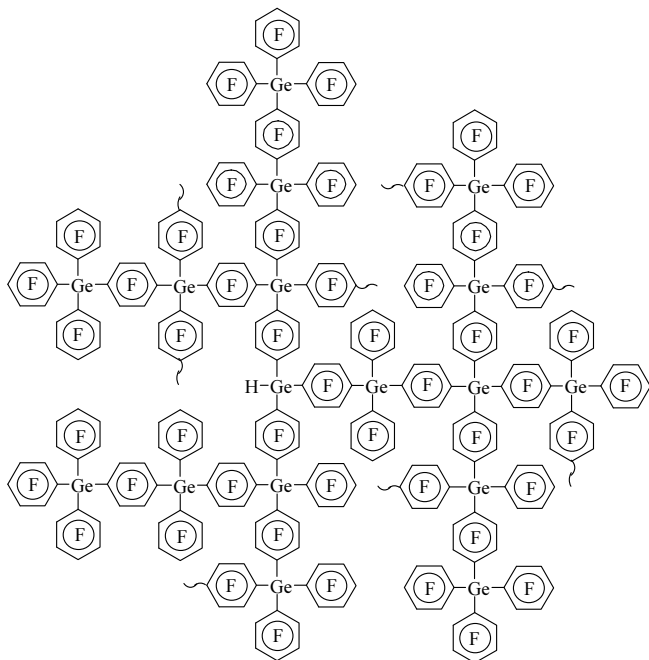


Совокупность реакций, приводящих к образованию полифениленгермана, представляет собой активированную поликонденсацию, где каждый из перфторфенильных заместителей при атоме германия может вступать в реакцию:

<sup>12</sup> Бочкарев, М. Н., Силкин, В. Б., Майорова, Л. П., Разуваев, Г. А., Семчиков, Ю. Д., Шерстяных, В. И. // Металлоорганическая химия. — 1988. — Т. 1. — № 1. — С. 196.



В результате этих реакций образуется сверхразветвленный полимер со структурой, близкой к регулярной:



Из фрагмента структуры полифениленгермана видно, что не все атомы фтора, находящиеся в *пара*-положении, прореагировали в границах сферы этого сверхразветвленного полимера. Действительно, таких дефектов очень мало, поскольку экспериментально определенная величина молекулярной массы полимера мало отличается от теоретической, а размеры макромолекулы близки к тем,

которые рассчитаны исходя из регулярной структуры, изображенной в конце раздела 1.4. Наряду со сверхразветвленными полимерами с упорядоченной структурой существуют сверхразветвленные полимеры с неупорядоченной структурой, получаемые методом радикальной сополимеризации виниловых мономеров в присутствии сшивателя и передатчика цепи. Наиболее распространенная композиция включает метакрилат, диметакрилат, меркаптан и радикальный инициатор. Сверхразветвленные полимеры с упорядоченной и неупорядоченной структурой сохраняют многие типичные свойства дендримеров, в частности существенно меньшие (по сравнению с линейными полимерами) размеры макромолекул и вязкость растворов.

В отличие от линейных полимеров, на основе которых производятся крупнотоннажные полимерные материалы, сверхразветвленные полимеры и дендримеры используют в «интеллектуальных» сферах. В качестве примера можно указать на биологию и медицину: благодаря малым размерам и наличию полостей внутри макромолекул дендримеры и сверхразветвленные полимеры в состоянии преодолевать биологические барьеры и доставлять требуемое вещество непосредственно к объекту.

---

---

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

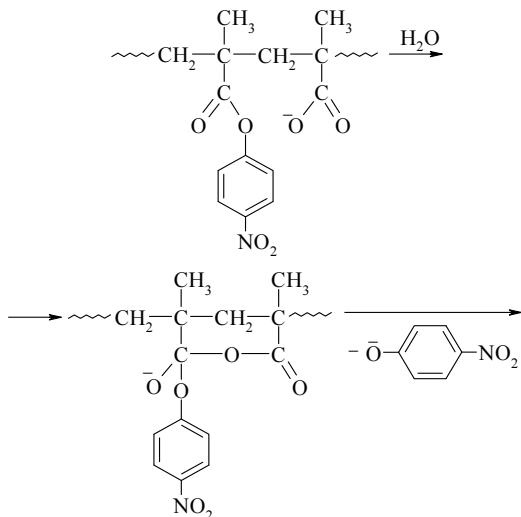
3.1.  
**ОСОБЕННОСТИ  
ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
МАКРОМОЛЕКУЛ**

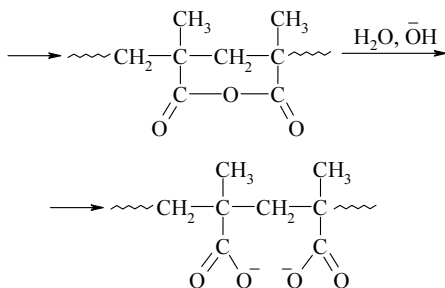
**Р**азличают три типа реакций полимеров: реакции без изменения степени полимеризации (полимераналогичные превращения), реакции, приводящие к ее увеличению (структурирование, блок- и привитая сополимеризация) или уменьшению (разрыв цепи при деструкции полимера).

Реакционная способность функциональных групп макромолекул часто не отличается от реакционной способности тех же групп низкомолекулярных соединений. Так, константы скорости и энергии активации реакции Меншуткина при взаимодействии йодистого метила с пиридином и поли-4-винилпиридином практически одинаковы:  $k(75^\circ\text{C}) = 10,7 \cdot 10^{-6}$  и  $7,8 \cdot 10^{-6}$  л/(моль·с),  $E_a = 65,8$  и  $67,2$  кДж/моль соответственно. На основании таких фактов еще в 1930-е гг. П. Флори сформулировал так называемый принцип равной реакционной способности, который в течение длительного времени оставался общепринятым. Однако дальнейшие исследования показали, что достаточно часто реакционная способность высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений различается. Особенности химического поведения полимеров, как правило, связаны с цепочечным строением их макромолекул. Вследствие этого для полимеров возможны реакции, не имеющие аналогов в химии низкомолекулярных соединений. К таким реакциям относятся рассматриваемые далее цепная деполимеризация и внутримолекулярные реакции,

приводящие к возникновению в макромолекулах сопряженных связей. Другая особенность, специфичная для полимеров, состоит в том, что скорость, а иногда и механизм реакции, могут зависеть от конфигурации и природы звеньев, соседних с реагирующим. Соответствующие эффекты получили название *конфигурационных*. Так, скорость гидролиза эфирных групп поливинилацетата и полиметилметакрилата зависит от микротаكتичности исходных полимеров, что объясняется неодинаковыми стерическими условиями реакции гидролиза, протекающей в изо- и синдиотактических последовательностях звеньев. В ходе реакции окружение функциональных групп меняется, вследствие чего их реакционная способность также может меняться. Этот эффект, относящийся к группе конфигурационных, получил название *эффекта соседа*.

В качестве примера рассмотрим реакцию гидролиза поли-*n*-нитрофенилметакрилата и низкомолекулярного аналога — *n*-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты. Гидролиз первого соединения протекает в  $10^4$  раз быстрее, чем второго. Причина состоит в том, что возникающие в результате гидролиза ионизованные карбоксильные группы катализируют превращение соседних звеньев.

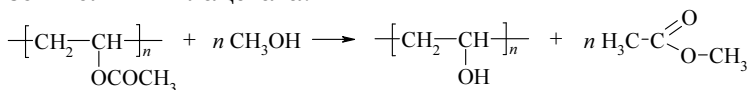




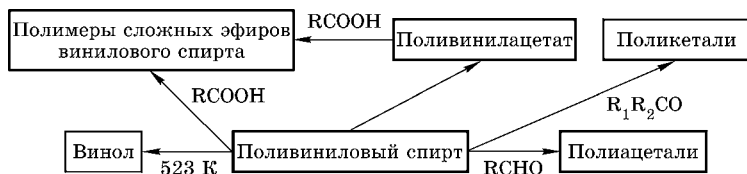
Однако эффект соседа может привести и к снижению скорости реакции. Так, щелочной гидролиз полиакриламида и полиметилметакрилата протекает с меньшей скоростью, чем гидролиз аналогичных по составу низкомолекулярных соединений.

### 3.2. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

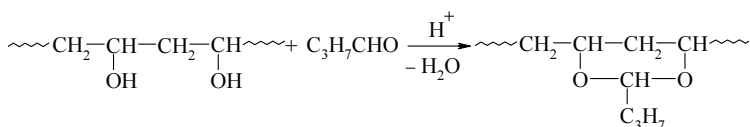
Многообразие полимерных материалов, разработанных к настоящему времени, в значительной степени обусловлено хорошо развитой химией полимераналогичных превращений ограниченного круга исходных, базовых полимеров. В качестве примера рассмотрим наиболее важные в практическом отношении полимераналогичные превращения поливинилового спирта и целлюлозы. В промышленности поливиниловый спирт получают алкоголизом поливинилацетата:



Продукты полимераналогичных реакций поливинилового спирта представлены на схеме:

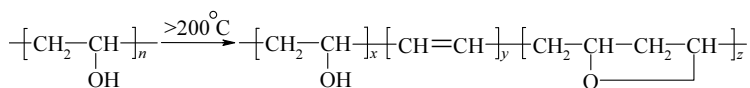


Полиацетилирование и поликеталирование, осуществляемые обработкой поливинилового спирта уксусным альдегидом и кетонами, приводят к образованию полиацеталей и поликеталей, являющихся хорошими пленкообразующими материалами. В качестве примера приведем реакцию получения поливинилбутираля, широко используемого в многослойных стеклах типа «триплекс»:

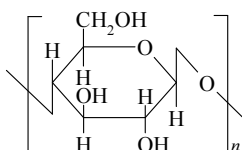


Полиэтерификация поливинилового спирта или полиперэтерификация поливинилацетата позволяют получать полимеры сложных эфиров общей формулы  $(-\text{CH}_2-\text{CHOCOR}-)_n$ , используемые в качестве лаков.

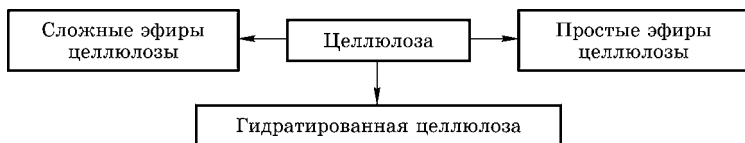
В результате термообработки нитей поливинилового спирта, сформированных вытяжкой из растворов, образуются поливинилспиртовые волокна, известные под названием «винол». Химические превращения поливинилового спирта при термообработке достаточно сложны; основными реакциями являются дегидратация и внутримолекулярная циклизация:



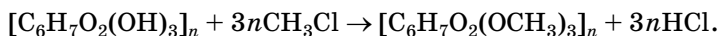
В отличие от поливинилового спирта целлюлоза является полимером природного происхождения. Ее добывают из растительного сырья — хлопка и древесины. Брутто-формула целлюлозы  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ , структура ее элементарного звена:



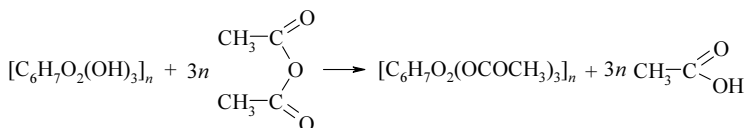
Путем полимераналогичных превращений из целлюлозы получают три основных класса ценных полимерных материалов:



**Простые эфиры целлюлозы** образуются при ее обработке алкилгалогенидами, алкилсульфатами и другими алкилирующими агентами. Например, метилцеллюлозу получают из целлюлозы и метилхлорида:



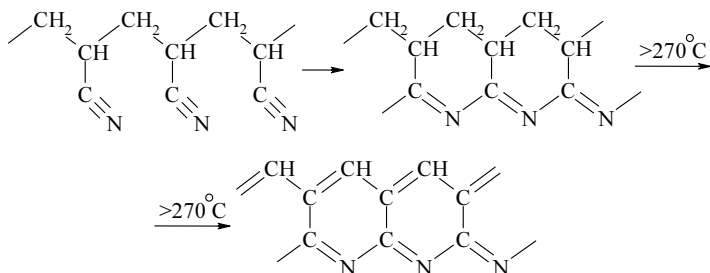
**Сложные эфиры** получают при обработке целлюлозы минеральными и карбоновыми кислотами, а также их ангидридами и хлорангидридами. Пример реакции образования ацетилцеллюлозы из целлюлозы и уксусного ангидрида:



**Гидратцеллюлоза** аналогична по составу исходной целлюлозе, но отличается от нее расположением звеньев и большей степенью гидратации полярных групп. Гидратцеллюлозу получают двумя методами: физическим и химическим. В первом случае целлюлозу растворяют и снова осаждают. Во втором — путем полимераналогичной реакции целлюлозу превращают в одно из ее производных, затем последнее в результате реакции гидролиза вновь переводят в целлюлозу. Оба метода приводят к структурной модификации целлюлозы. Последним методом получают вязкие, или медноаммиачные, волокна.

Внутримолекулярные реакции не приводят к изменению степени полимеризации полимера, но вызывают изменение скелета основной цепи. Примером таких реакций

является процесс циклизации полиакрилонитрила, протекающий при нагревании или действии слабых нуклеофилов и приводящий к образованию нафтиридиновых циклов, которые при нагревании выше  $270^{\circ}\text{C}$  дегидрируются:



Получаемый полимер является полупроводником. При дальнейшем нагревании такого полиакрилонитрила до  $1000\text{...}2000^{\circ}\text{C}$  в среде инертного газа в результате процесса карбонизации образуется высокопрочное углеродное волокно.

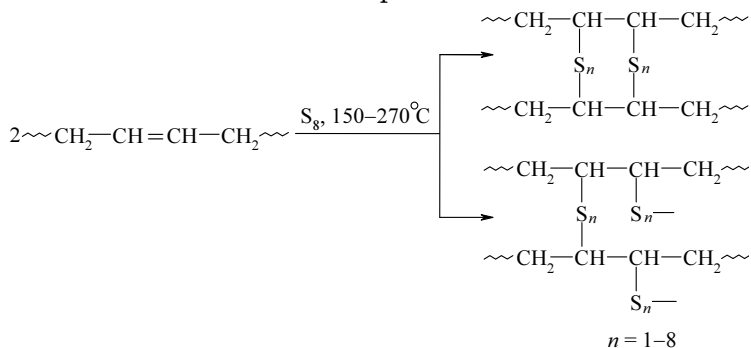
### 3.3. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УВЕЛИЧЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К увеличению степени полимеризации макромолекул приводят реакции их *сшивки*, *привитой* и *блок-сополимеризации*.

В результате сшивки макромолекул твердого полимера образуется трехмерная структура (сетка) химических связей, поэтому в данном случае ее называют *реакцией структурирования*. Сшивка молекул жидкого полимера или олигомера приводит к потере текучести системы; в этом случае ее называют *реакцией отверждения*.

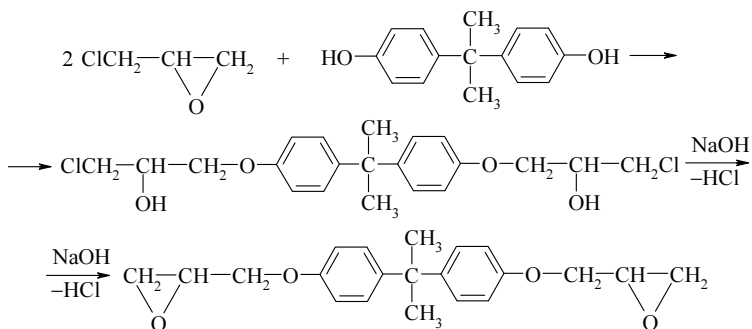
Наиболее известными реакциями рассматриваемого класса, имеющими большое практическое значение, являются реакции структурирования или вулканизации каучуков и отверждения эпоксидных смол. Реакция вулканизации приводит к превращению каучука в резину. Первый и до настоящего времени наиболее распространенный про-

мышленный процесс вулканизации диеновых каучуков основан на использовании серы:

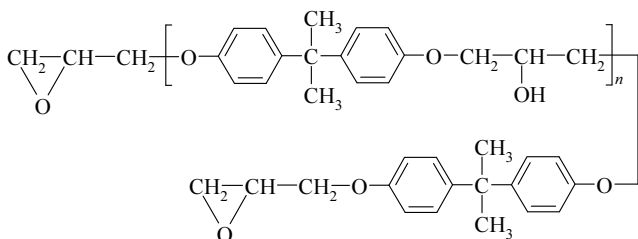


Эта формальная схема, естественно, не отражает всей сложности механизма реакции, который пока до конца не изучен. Установлено, что вулканизация серой протекает по цепному механизму, первой стадией которого является образование активных центров в результате раскрытия при нагревании восьмичленных циклов серы. Структурирование может быть осуществлено также путем  $\gamma$ -облучения или с помощью пероксидных инициаторов. В этом случае сшивка происходит в результате рекомбинации макрорадикалов, образующихся при воздействии  $\gamma$ -квантов или первичных радикалов на полимер.

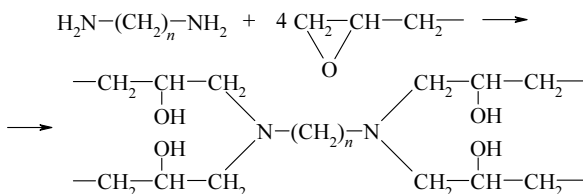
Эпоксидные смолы образуются в результате реакции эпихлоргидрина с гидроксилсодержащими соединениями, например 2,2-дифенилолпропаном в щелочной среде. На первой стадии реакции образуется диэпоксид:



На заключительной стадии процесса получается растворимая низкомолекулярная смола с молекулярной массой 450...4000:



Отверждение эпоксидных смол происходит в результате их взаимодействия с соединениями, содержащими две или более функциональные группы, способные присоединяться к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины). Реакция отверждения с участием наиболее распространенного отвердителя — полиэтиленполиамина — может быть представлена следующей схемой:



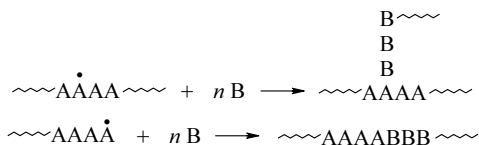
Наличие гидроксильных групп в отвержденной смоле способствует хорошей адгезии к другим материалам. Именно поэтому эпоксидные смолы широко используются в качестве клеев.

Реакции привитой и блок-сополимеризации инициируются радикальным или ионным центрами, связанными с макромолекулами.

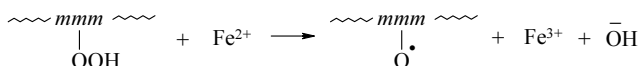


Если активные центры удалены от конца цепи, то в результате инициируемой ими полимеризации введенного мономера образуются привитые сополимеры. Если активные центры находятся на кон-

це цепи, то в присутствии мономера получают блок-сополимеры:



Активные центры могут сохраняться после синтеза исходного полимера, как, например, у «живых» полимеров, полученных анионной полимеризацией. На основе «живых» полимеров в настоящее время в промышленности получают блок-сополимеры. Активные центры радикальной природы образуются при передаче цепи на полимер, воздействии жесткого  $\gamma$ -излучения, распаде иницирующих групп, например пероксидных или гидрпероксидных, связанных с макромолекулами. Последние могут образоваться при окислении, озонировании полимеров с ненасыщенными группами в цепи, а также при использовании многофункциональных пероксидных инициаторов. Если рост активных макромолекул протекает в среде другого мономера, то образуются блок- и привитые сополимеры. Недостатком описываемых методов является образование значительных количеств гомополимера. Однако этот недостаток можно устранить при окислительно-восстановительном иницировании, в элементарном акте которого генерируется лишь один радикал, связанный с макромолекулой:



Физическую активацию макромолекул обычно осуществляют при  $\gamma$ -облучении полимера в инертной атмосфере. В присутствии паров мономера происходит прививка на поверхность пленок или волокон, что позволяет модифицировать их свойства (смачиваемость, окрашиваемость).

### 3.4. ТЕРМИЧЕСКАЯ, МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

При эксплуатации или хранении полимеры стареют, что проявляется в неблагоприятном изменении комплекса их свойств. Старение полимеров может быть следствием как физических процессов, например самопроизвольной кристаллизации или «выпотевания» пластификатора, так и химических, из которых наибольшее значение имеют структурирование и деструкция полимера.



Деструкция полимера может происходить в результате разрыва или распада (деполимеризации) основной цепи, отщепления или разрушения заместителей (боковых групп макромолекул).

Различают *физическую* и *химическую* деструкцию. Физическая деструкция протекает под действием теплоты, света, излучений высокой энергии, при механическом воздействии и, соответственно, называется *термической*, *фотохимической*, *радиационной* и *механохимической* деструкцией.

Химическая деструкция полимеров вызывается действием химических агентов — кислот, щелочей, воды, кислорода и др. При старении полимеров в реальных условиях деструкцию обычно вызывают несколько факторов, что, как правило, приводит к увеличению скорости этого процесса. Поскольку переработка, а часто и эксплуатация полимеров связаны с воздействием высоких температур и при этом полимеры обычно находятся в контакте с воздухом, наибольшее значение имеют термическая и термоокислительная деструкция полимеров.

Термическая деструкция полимера имеет место при высоких температурах в инертной атмосфере или вакууме. Иногда этот процесс называют пиролизом. Из таблицы 9 следует, что термический распад наименее стойких полимеров — поливинилхлорида и полиметилметакрилата — начинается при 150 и 220°C, а наиболее стойких —

полисилоксана, политетрафторэтилена и полиимида — при 300, 400, 450°C соответственно.

В большинстве случаев термический распад полимеров протекает как цепной радикальный процесс со стадиями

Таблица 9

Температуры начала разложения и энергии активации термического распада полимеров

Полимер	Повторяющееся звено	$E_a$ , кДж/моль	Температура начала раз- ложения, °C
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	263	320
Полиметил-акрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	142	292
Полиметил-метакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}(\text{CH}_3)}-$	125	220
Полистирол	$\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	229	310
Поливинил-хлорид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	83–158	150
Поливинил-ацетат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	167–288	170
Полиакрило-нитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{CH}}-\text{CH}_2-$	129	298
Полиизопрен	$\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	234	270
Полиэтилен-терефталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	158	290
Полидиметил-силоксан	$-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}-$	—	300
Политетра-фторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	336	400

иницирования, роста и обрыва цепи. Термический распад инициируется разрывом химических связей двух типов — слабых, например аллильных или пероксидных, и повторяющихся связей основной цепи. Соответственно термический распад большинства полимеров протекает в две стадии — при разных температурах и с существенно различными энергиями активации (в табл. 9 приведены энергии активации второй стадии). Основная масса полимера, как правило, распадается на второй стадии термического распада.

Кинетическая цепь при термическом распаде полимеров изменяется в результате трех элементарных реакций — деполимеризации, передачи цепи и  $\beta$ -распада радикалов. В результате термической деструкции полимер разлагается на летучие продукты (часто целиком), состав которых определяется соотношением скоростей элементарных реакций роста цепи.

При распаде полиметилметакрилата (табл. 10), а также поли- $\alpha$ -метилстирола, полиформальдегида и некоторых других полимеров практически единственным продуктом оказывается мономер. Это означает, что термический распад таких полимеров осуществляется посредством деполимеризации — реакции, обратной полимеризации.

Деполимеризация карбоцепных полимеров протекает по радикальному механизму; для гетероцепных полимеров (например, полиформальдегида) более характерен ионный механизм.

Таблица 10

**Продукты термического распада некоторых полимеров**

Полимер	T, °C	Глубина распада	Продукты распада, %		
			Мономер	Олигомер	Углеводороды
Полиметилметакрилат	300	60% за 0,5 ч	~100	Следы	Следы
Полистирол	336	50% за 2 ч	39	57	Толуол — 3
					Другие — 1
Полиэтилен	330	3,4% за 0,5 ч	0,2	96	Бутен — 1
					Бутан — 0,8
					Другие — 2

Таблица 11

## Продукты термического распада некоторых полимеров

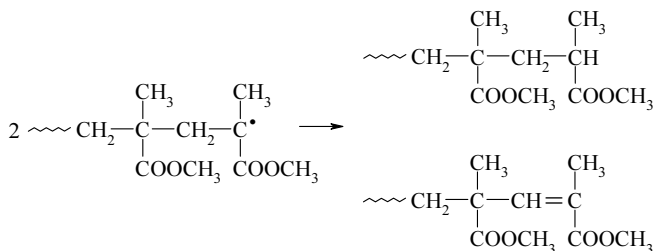
Полимер	Повторяющееся звено	Q	Содержание мономера в продуктах распада, %
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)—} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	0,74	97
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,00	40
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,33	40
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,02	Менее 1

Из раздела 2.1 следует, что термодинамическими условиями деполимеризации являются  $T > T_{\text{п}}$  или  $[M] < [M]_{\text{равн}}$ . Для большинства полимеров виниловых мономеров при  $T > 200^\circ\text{C}$  равновесные концентрации мономеров не превышают  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  моль/л. Однако при высокой температуре мономер, образующийся в результате деполимеризации, быстро улетучивается, поэтому условие  $[M] < [M]_{\text{равн}}$  обычно выполняется.

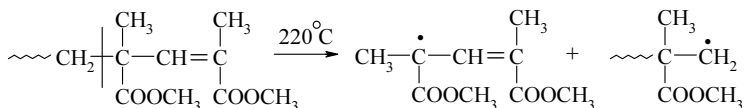
Соблюдение термодинамических критериев — необходимое, но не достаточное условие деполимеризации. Для ее развития необходимо, чтобы макрорадикалы с активным центром на конце цепи были устойчивы, а полимер не содержал подвижных атомов водорода, обычно находящихся при третичных атомах углерода. Как известно из раздела 2.7, степень стабилизации активного центра на конце цепи можно качественно оценить по величине параметра Q. Следовательно, реакция деполимеризации будет преобладать при термическом распаде полимеров, содержащих четвертичные атомы углерода в основной цепи и полученных из мономеров с достаточно высоким значением параметра Q. Данные таблицы 11 полностью соответствуют такому выводу. В случае полиметилметакрилата

выполняются оба условия, способствующие деполимеризации, поэтому при термическом распаде этого полимера выход мономера близок к теоретическому. Для полистирола и полиизобутилена выполняется одно из перечисленных выше условий. В продуктах термического распада этих полимеров доля мономера достаточно высока и, следовательно, реакция деполимеризации играет заметную роль среди других реакций продолжения кинетической цепи. В случае полипропилена (и большинства других полиолефинов) не выполняется ни одно из условий, приводящих к деполимеризации, поэтому при термическом воздействии на такие полимеры данный процесс практически отсутствует.

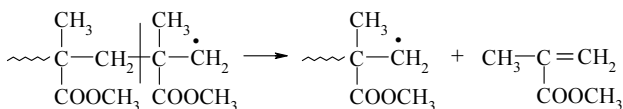
В качестве примера рассмотрим радикальную деполимеризацию полиметилметакрилата. При полимеризации метилметакрилата бимолекулярный обрыв радикалов происходит в результате диспропорционирования:



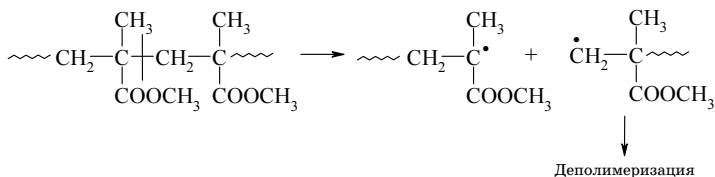
Поэтому около 50% макромолекул содержат на конце ненасыщенные аллильные группы. Поскольку энергия аллильных связей заметно меньше энергии обычных одинарных связей (250 и 340...380 кДж/моль соответственно), то при нагревании полиметилметакрилата до 220°C первыми распадаются аллильные связи:



Образующийся аллильный радикал участвует в реакциях обрыва и передачи цепи, а макрорадикал с активным центром на конце деполимеризуется:



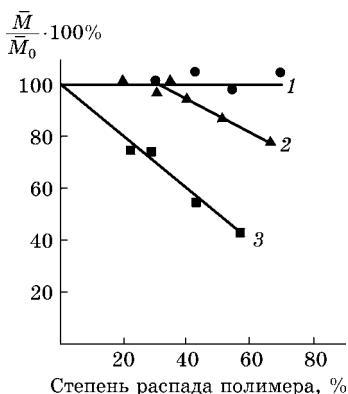
По исчерпанию всех аллильных связей деполимеризация прекращается, и полимер остается устойчивым вплоть до температуры 270°C. Начиная с этой температуры деполимеризация вновь инициируется, но уже за счет разрыва связей основной цепи по закону случая:



При  $220^\circ\text{C} < T < 270^\circ\text{C}$  разлагается 5...50% полимера в зависимости от молекулярной массы и способа получения, а при  $T > 270^\circ\text{C}$  полиметилметакрилат разлагается полностью.

Анализ механизма инициирования деполимеризации показывает, что один из путей повышения термической стойкости полимеров связан с использованием методов синтеза, предотвращающих образование различного рода слабых связей. Так, полиметилметакрилат, полученный методом анионной полимеризации, не содержит двойных связей и поэтому устойчив до 270°C.

Число молекул мономера, на которые разлагается один макрорадикал, называют *длиной цепи деполимеризации*. Приближенное представление о ее величине можно получить из данных по изменению молекулярной массы полимера в процессе деполимеризации. Если длина цепи деполимеризации превышает число звеньев мономера в макромолекуле, то разрыв в любом месте приведет к ее полному разложению. В этом случае молекулярная масса полимера в процессе деполимеризации меняться не будет. Если степень полимеризации существенно превышает длину цепи деполимеризации, то макрорадикалы, образующиеся в результате разрыва цепей, не разлагаются полностью,



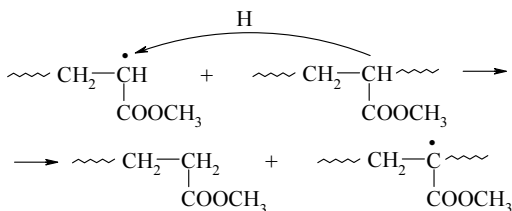
**Рис. 11**  
Относительное изменение молекулярной массы полиметилметакрилата при деполимеризации:

$\bar{M}, M_0$  — молекулярные массы частично разложившегося и исходного полиметилметакрилата;  
 $M_0$ : 1 —  $4,4 \cdot 10^4$ ; 2 —  $9,4 \cdot 10^4$ ; 3 —  $7,2 \cdot 10^5$ .

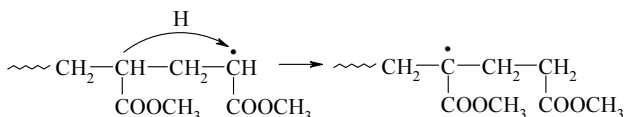
и в полимере в процессе распада накапливаются относительно низкомолекулярные фракции. В этом случае деполимеризация сопровождается уменьшением средней молекулярной массы полимера. На рисунке 11 видно, что молекулярная масса полиметилметакрилата с  $\bar{M} = 4,4 \cdot 10^4$  ( $\bar{p} = 440$ ) в процессе термического разложения не изменяется. Это означает, что длина цепи деполимеризации превышает длину материальной цепи. При термическом разложении образца с  $\bar{M} = 9,4 \cdot 10^4$  молекулярная масса, начиная с определенной глубины распада, изменяется. Следовательно, в этом полимере часть макромолекул имеют степень полимеризации, превышающую длину цепи деполимеризации. Сопоставление двух величин позволяет сделать вывод, что степень деполимеризации полиметилметакрилата больше 440 и несколько меньше 940. Степень полимеризации третьего образца полиметилметакрилата (рис. 11, кривая 3) на порядок больше длины цепи деполимеризации, поэтому при термическом распаде средняя молекулярная масса этого полимера уменьшается.

Важную роль при термическом разложении полимеров играет реакция передачи цепи, о чем можно судить по следующим данным. Присутствие небольшого числа (10...15%) звеньев акриловых эфиров или акрилонитрила в сополимере с метилметакрилатом в несколько раз снижает скорость его термического разложения по сравнению с гомополимером (полиметилметакрилат). В продуктах термического разложения полимеров акриловых эфиров практически отсутствует мономер. Указанные факты

объясняются обрывом цепей деполимеризации в результате внутри- и межмолекулярной реакции передачи кинетической цепи на звенья акриловых эфиров, имеющие подвижные атомы водорода:

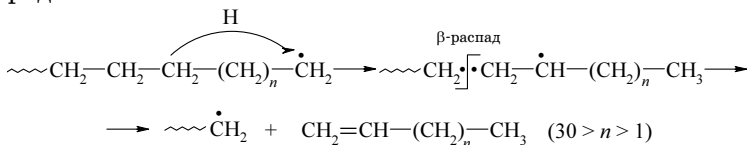


или

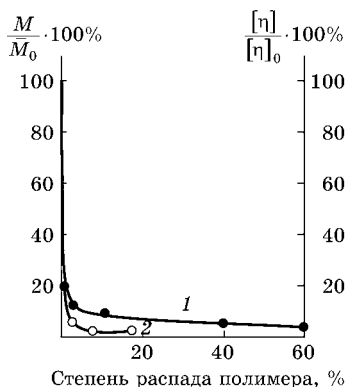


Значение реакции передачи цепи заключается также в том, что она приводит к переносу свободной валентности. Последовательность актов передачи цепи называют *химической эстафетой*.

Как следует из таблицы 10, при термическом распаде некоторых полимеров основным продуктом является олигомер. Специальными опытами было установлено, что олигомер, образующийся при термическом разложении полиэтилена, аналогичен ему по химическому составу. Средняя молекулярная масса олигомера равна 700; почти каждая из молекул олигомера содержит на конце двойную связь. Образование олигомера при термической деструкции полиэтилена и других полимеров объясняется последовательным протеканием реакций внутримолекулярной передачи цепи и  $\beta$ -распадом образующихся срединных радикалов:



Реакция  $\beta$ -распада срединных радикалов, образующихся в результате межмолекулярной передачи цепи,



**Рис. 12**  
Относительные изменения  
молекулярной массы  
и характеристической вязкости  
в процессе термического  
распада:

1 — полистирол, 310°C,  $\bar{M}_0 = 2 \cdot 10^6$ ;  
2 — полиэтилен, 375°C,  $[\eta]_0 = 20$  при  
120°C в ксилоле.

наряду с реакцией разрыва насыщенных углерод-углеродных связей основной цепи по закону случая приводит также к быстрому уменьшению молекулярной массы полиэтилена и других полимеров в процессе их термического разложения (рис. 12).

Из таблицы 12 следует, что при термическом разложении полиэтилена и полистирола получается небольшое количество насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Их образование может быть также представлено последовательностью актов внутримолекулярной передачи цепи и  $\beta$ -распадом радикалов. Ниже

приведены примеры образования отдельных углеводородов при термическом разложении полиэтилена и полистирола:

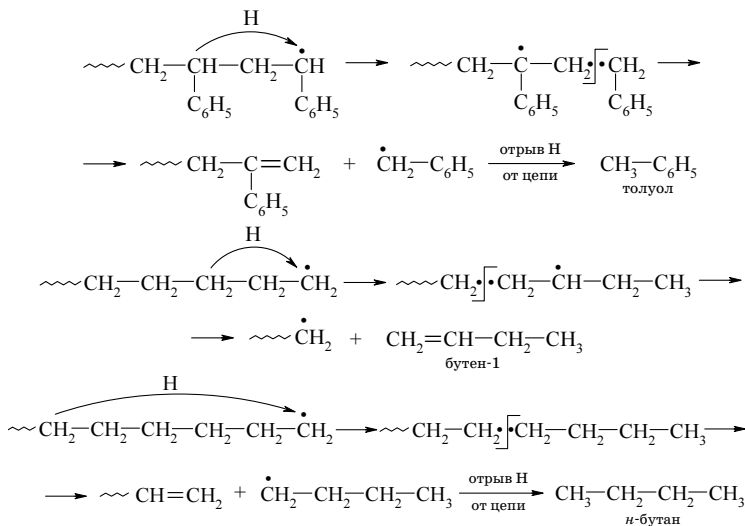


Таблица 12

Энергия активации механо- и термодеструкции ( $U_0$  и  $E^*$ ) полимеров

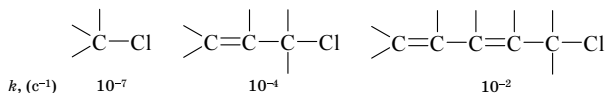
Полимер	$U_0$ , кДж/моль	$E^*$ , кДж/моль
Полиэтилен	105	105
Полипропилен	120	110
Полиметилметакрилат	130	145
Полистирол	122	145
Поливинилтолуол	105	109

\* Приведены энергии активации первой стадии термической деструкции.

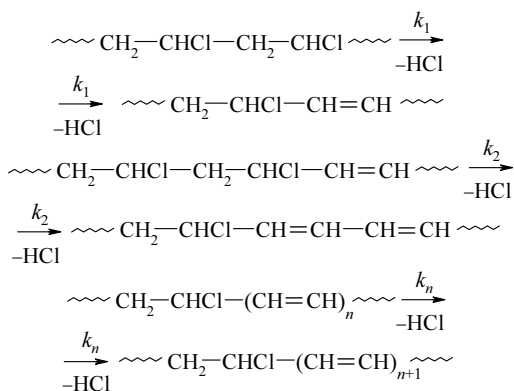
Некоторые полимеры (поливинилхлорид, поливинилацетат, поливиниловый спирт и др.) подвергаются термическому разложению по молекулярному механизму (реакция отщепления).

Поливинилхлорид — один из наименее термически стойких полимеров. Его разложение с заметной скоростью начинается от 150°C. Продуктом термического разложения поливинилхлорида является хлороводород, на глубоких стадиях — следы бензола.

Для выяснения механизма разложения поливинилхлорида была изучена кинетика дегидрохлорирования ряда модельных соединений. Из приведенных ниже значений  $k$  ( $\text{с}^{-1}$ ) следует, что значение константы скорости мономолекулярной реакции дегидрохлорирования при 170°C значительно возрастает для тех соединений, в которых имеется сопряжение связи C—Cl с одной или двумя непредельными связями:

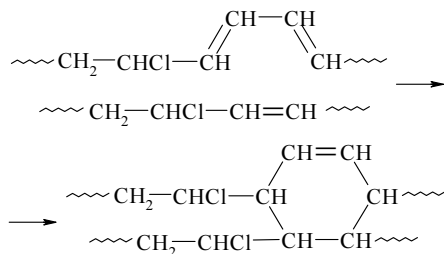


Эти данные хорошо объясняют образование полиеновых последовательностей на самой ранней стадии дегидрохлорирования. Двойные связи, образовавшиеся после случайного отщепления хлороводорода от основной цепи, активируют соседние связи C—Cl. При увеличении длины ненасыщенного участка эффект активации возрастает. Указанная особенность распада поливинилхлорида может быть представлена схемой:

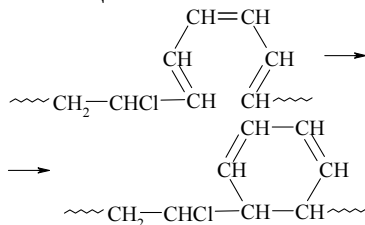


где  $k_n \gg k_2 \gg k_1$  при  $n > 2$ .

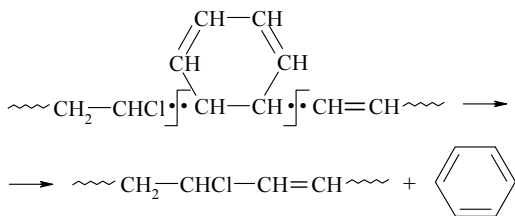
Полиеновые последовательности увеличиваются с возрастающей скоростью до тех пор, пока их рост не ограничивает одна из реакций, вызывающих потерю сопряжения между ненасыщенной группировкой и связью С-Сl. Одна из них — реакция Дильса — Альдера — приводит к сшиванию цепей и потере растворимости полимера:



К нарушению сопряжения полиеновой последовательности со связью С-Сl приводит также реакция внутримолекулярной циклизации:



Образующиеся циклодиенильные фрагменты при высокой температуре неустойчивы. При согласованном распаде двух связей С—С, сопряженных с диеновой последовательностью, отщепляется молекула бензола:



Расчеты показывают, что скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида, инициируемого в результате случайного отщепления хлороводорода, существенно меньше наблюдаемой в опытах. На основании этих результатов был сделан вывод, что первые акты отщепления хлороводорода, которые можно рассматривать как стадию инициирования, проходят с участием аномально подвижных атомов хлора. В промышленных образцах поливинилхлорида такие атомы хлора, часто называемые лабильными, могут находиться в непосредственной близости к случайным дефектам полимерной цепи — разветвлениям, контактам мономеров по типу «голова к голове», пероксидным или кислородсодержащим ненасыщенным группам.

Значительное каталитическое влияние на термическое разложение поливинилхлорида оказывает хлороводород. Этот продукт термического распада поливинилхлорида следует связывать или удалять из системы, иначе кинетические кривые приобретают автокаталитический характер (рис. 13).

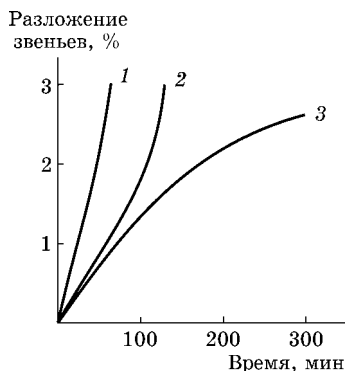


Рис. 13  
Кинетические кривые разложения поливинилхлорида при 200°C:

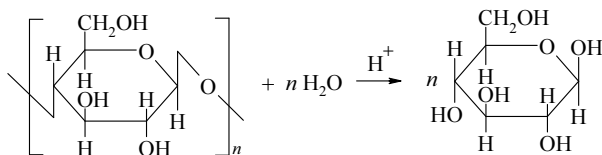
1 — с введением HCl; 2 — без удаления HCl; 3 — с удалением HCl.

**Механодеструкция.** При действии больших механических напряжений как в твердом полимере, так и в растворе может иметь место разрыв макромолекул. Механодеструкция является специфической реакцией для полимеров; она связана с их цепным строением и относительно малой подвижностью макромолекул. Механодеструкция близка по механизму к термодеструкции: в обоих случаях химические процессы имеют цепную природу и инициируются радикалами, образующимися при разрыве химической связи основной цепи. Для ряда полимеров установлено, что продукты и энергии активации (см. табл. 12) термо- и механодеструкции практически одинаковы, поэтому механодеструкцию полимеров можно рассматривать как термическую деструкцию, активированную механическим напряжением. Действие механических сил приводит к заметному уменьшению прочности химических связей.

В настоящее время доказано, что процессы механодеструкции и механического разрушения полимерных тел тесно связаны. При механическом воздействии полимерное тело испытывает деформации. Относительно небольшие деформации приводят лишь к изменению конформаций макромолекул, значительные деформации вызывают напряжения в химических связях и деформацию валентных углов. Поскольку напряженные химические связи ослаблены, они легко разрываются. Образовавшиеся макрорадикалы инициируют различные реакции, в том числе и образование срединных радикалов в результате реакции передачи цепи. Срединные радикалы также являются механически напряженными, поэтому они легко распадаются с генерированием концевых радикалов. Таким образом, в результате быстрого распада по цепному механизму химических связей в напряженных областях полимера возникают микротрещины, которые, соединяясь, образуют макротрещину. Представление о ведущей роли механодеструкции при механическом разрушении полимеров используется в современной теории механической прочности полимерных материалов (см. раздел 5.6).

Интенсивная механодеструкция имеет место и при механическом воздействии на растворы полимеров. Так, при воздействии ультразвука на 1%-ный раствор полиметилметакрилата его молекулярная масса за один час уменьшается от  $10^6$  до  $10^5$ , т. е. на порядок. Перемешивание того же раствора в течение одного часа со скоростью 2000 об/мин приводит к уменьшению молекулярной массы полимера в 1,5...2 раза.

**Химическая деструкция.** Распространенным видом химической деструкции является *гидролитическая* деструкция, играющая большую роль в процессах переработки и усвоения продуктов питания живыми организмами. Гидролитическая деструкция приводит к разрыву связей основной цепи по закону случая; она катализируется ионами  $H^+$  и/или  $OH^-$ . Этому виду деструкции подвержены гетероцепные полимеры — сложные полиэферы, полиамиды (белки), полиацетали и полисахариды. Ниже приведена схема реакции полного гидролиза целлюлозы до *D*-глюкозы, катализируемого минеральными кислотами:



Анализ продуктов этой реакции позволил установить строение исходной целлюлозы.

При разрыве цепи по закону случая, в противоположность деполимеризации, молекулярная масса полимера значительно изменяется. Поскольку реакция гидролитической деструкции обратна реакции поликонденсации, изменение молекулярной массы в ходе обоих процессов качественно можно представить одной кривой. На рисунке 9 ход кривой слева направо отвечает поликонденсации, а справа налево — гидролитической деструкции. Последняя используется в лесотехнической промышленности.

### 3.5. ТЕРМО- И ФОТООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ. ФОТОДЕСТРУКЦИЯ

Наибольшее практическое значение имеют *термоокислительная* и *фотоокислительная* деструкции. Первая может привести к быстрому разрушению полимера в процессе переработки или эксплуатации при повышенной температуре, вторая вызывает ухудшение механических свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения (рис. 14).

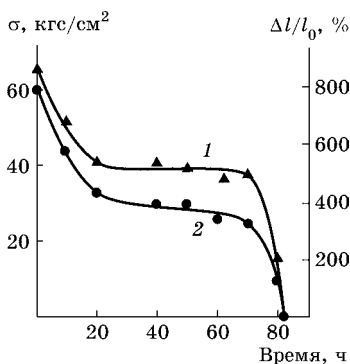
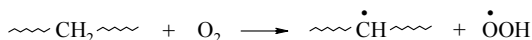


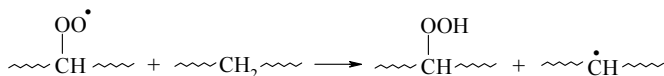
Рис. 14  
Зависимость механических свойств натурального каучука от времени окисления при 100°C:  
1 — относительное удлинение; 2 — разрушающее напряжение.

**Термоокислительная деструкция** — это цепной радикальный процесс, включающий стадии окисления и термического разложения полимеров. Окисление полимеров, содержащих связи С-Н, протекает аналогично цепному радикальному окислению углеводородов со стадиями иницирования, развития и обрыва кинетической цепи. Элементарным актом иницирования цепного процесса окисления является реакция

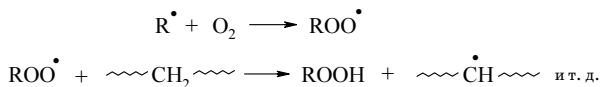


Эта реакция протекает с гораздо меньшей скоростью и поэтому имеет меньшее значение, чем реакция иницирования радикалами, образующимися в результате распада и превращения случайных примесей. К ним относят, например, инициатор, оставшийся в полимере после синтеза, окисленные фрагменты макромолекул и ионы переменной валентности катализатора, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях.

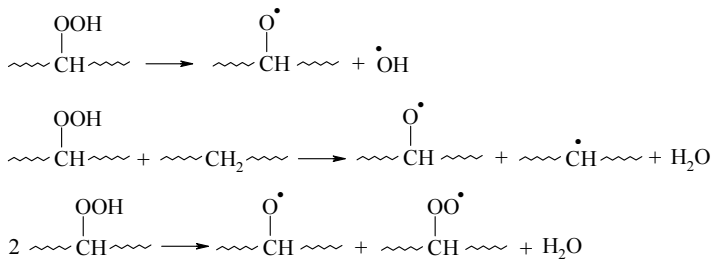
Реакция развития цепи заключается во взаимодействии алкильных радикалов с молекулой кислорода, что в итоге приводит к образованию гидропероксидов:



В случае инициированного окисления процесс протекает следующим образом:



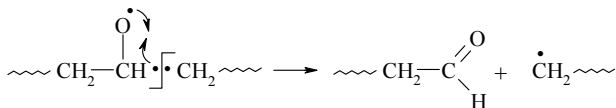
Обрыв кинетических цепей происходит в результате бимолекулярного взаимодействия радикалов путем рекомбинации или диспропорционирования. В этих реакциях могут участвовать как алкильные, так и алкоксильные радикалы, высоко- и низкомолекулярные. Как видно, цепное окисление полимеров можно рассматривать как эстафетное перемещение свободной валентности, сопровождающееся поглощением кислорода и образованием гидропероксида. Вследствие миграции свободной валентности процесс окисления быстро захватывает весь объем образца полимера. Распад гидропероксидов, получающихся при окислении полимера, приводит к дополнительному образованию свободных радикалов и, следовательно, вырожденному разветвлению цепи<sup>13</sup>. В результате скорость окисления увеличивается, т. е. процесс приобретает автокаталитический характер. Распад гидропероксидов может проходить по-разному:



<sup>13</sup> Если в элементарном акте роста цепи образуется несколько активных центров, то цепную реакцию называют разветвленной; если образуются один активный центр и соединение, распадающееся в дальнейшем с образованием новых активных центров, то такую цепную реакцию называют *вырожденно-разветвленной*.

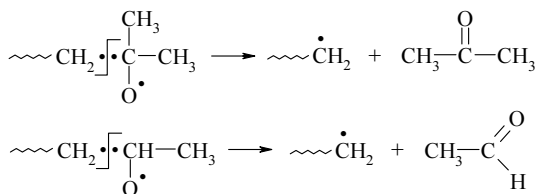
В полимере, содержащем подвижные атомы водорода, наиболее вероятна вторая реакция. Из-за относительно малой скорости диффузии в твердом полимере выход радикалов из «клетки» не превышает 10%. По этой же причине реакция окисления полимеров часто протекает в диффузионном режиме, когда общая скорость процесса определяется не скоростью химического взаимодействия, а скоростью диффузии кислорода.

Окисление полимеров при достаточно высокой температуре сопровождается быстрым уменьшением их молекулярной массы. Разрыв цепей происходит вследствие распада срединных алкоксильных радикалов, образующихся при разложении гидропероксидных групп:



В результате этой реакции образуются концевые алкильные радикалы, реакции которых, наряду с реакциями срединных алкильных радикалов, приводят к появлению продуктов, характерных для чисто термического разложения полимеров, — мономера, насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Специфическим продуктом окисления полимеров является вода, получаемая в результате разложения гидропероксидных групп.

Реакции алкоксильных радикалов приводят к образованию незначительных количеств альдегидов и кетонов:



В качестве примера рассмотрим термоокислительную деструкцию полиметилметакрилата. Ранее указывалось, что этот полимер в инертной среде разлагается в две стадии с энергиями активации 92 и 252 кДж/моль соответственно. На воздухе термическое разложение полиметил-

метакрилата протекает в одну стадию с энергией активации 88 кДж/моль, основным продуктом является мономер (выход более 96%). Кинетические кривые свидетельствуют об автокаталитическом характере термоокислительной деструкции полиметилметакрилата. По сравнению с процессом в инертной среде или вакууме деструкция на воздухе приводит к более быстрому уменьшению молекулярной массы полимера. Об этом можно судить по относительному изменению молекулярной массы полиметилметакрилата  $\bar{M}_0/\bar{M}$  ( $\bar{M}_0 = 4 \cdot 10^5$ ,  $\bar{M}$  — молекулярные массы полимера до и в процессе деструкции) при 220°C на воздухе и в вакууме:

Время, мин	30	60	90	120
$\bar{M}_0/\bar{M}$				
Термоокислительная деструкция	5	7	10	15
Термическая деструкция	1,5	1,7	1,8	2,0

Рассмотренные особенности термоокислительной деструкции полиметилметакрилата свидетельствуют о том, что деполимеризация этого полимера на воздухе инициируется в результате окисления и последующего разрыва основной цепи.

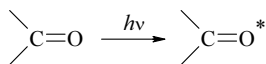
**Фотоокислительная деструкция и фотодеструкция.** Как было отмечено ранее, быстрое старение полимера в естественных условиях происходит в результате фотоокислительной деструкции. Так, пленка полиэтилена, широко применяемая в настоящее время в сельском хозяйстве, теряет прочность и разрушается всего за два сезона. Фотоокислительную деструкцию можно рассматривать как окислительную деструкцию, инициируемую радикалами, возникающими при воздействии ультрафиолетового излучения на полимер.

Фотохимические превращения в полимере происходят под действием ультрафиолетового ( $400 > \lambda > 180$  нм) и видимого ( $700 > \lambda > 400$  нм) света, если полимер содержит химические связи или группы, поглощающие излучение в этих областях спектра (так называемые хромофорные группы). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого

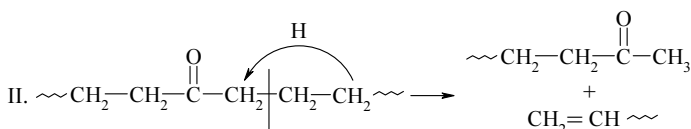
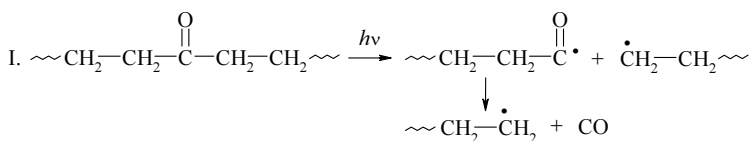
может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции разложения, деполимеризации, изомеризации, передачи цепи и т. д. Следует иметь в виду, что возбужденные хромофорные группы могут дезактивироваться, поэтому квантовый выход (отношение числа квантов, вызвавших реакцию, к общему числу поглощенных квантов) обычно очень мал, порядка  $10^{-4}$ .

Солнечный свет, достигший поверхности Земли, содержит ультрафиолетовый участок спектра с  $\lambda \geq 270$  нм. Казалось бы, интенсивной фотодеструкции должны подвергаться лишь полимеры, содержащие в макромолекулах хромофорные группы, поглощающие свет в близкой области, — карбонильные ( $\lambda = 279; 285$  нм) и ароматические ( $\lambda = 193; 260$  нм). Однако фотостарению под действием естественного освещения подвергаются практически все полимеры. Это обусловлено содержанием хромофорных групп в составе случайных примесей (пластификаторов, стабилизаторов) и в продуктах окисления полимера. Такие неконтролируемые хромофорные группы могут инициировать фотостарение полимера, выступая в качестве фотосенсибилизаторов или фотоинициаторов. Молекулы сенсибилизатора, поглотившие кванты света, передают энергию возбуждения макромолекулам, что приводит к диссоциации химических связей. Фотоинициатор под действием света распадается на радикалы, которые инициируют цепные реакции с участием макромолекул.

Первичные процессы в полимерах, проходящие под действием света, зависят от природы хромофорной группы. Как было отмечено ранее, наиболее часто встречаются карбонильные и ароматические хромофорные группы. Карбонильные группы при облучении светом с длиной волны 270...330 нм легко переходят в возбужденное синглетное (антипараллельная ориентация спинов  $\pi$ -связи) и триплетное (параллельная ориентация спинов) состояния:

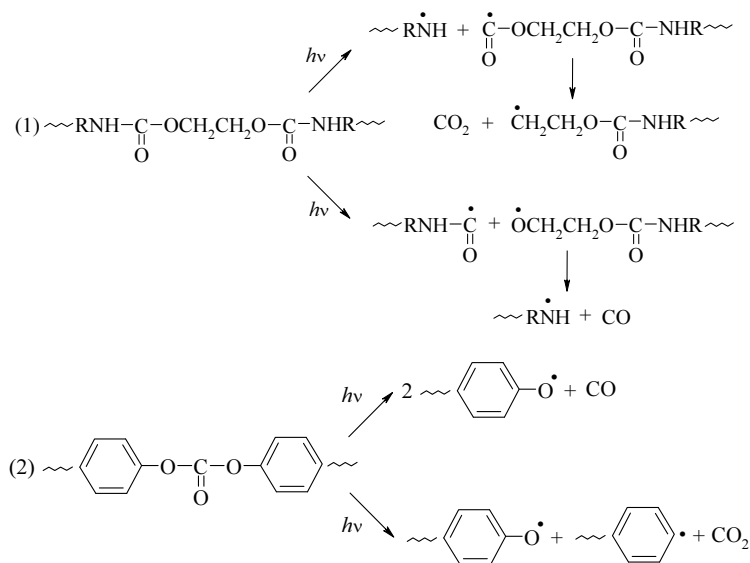


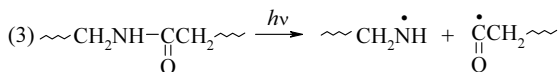
Затем идут процессы по механизму Норриша I или II типа. Ниже приведены схемы реакций I и II типа сополимера этилена с оксидом углерода:



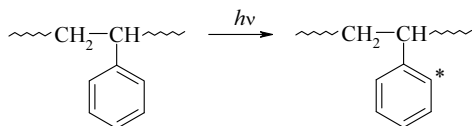
Как видно, реакция Норриша I типа протекает по радикальному, а II типа — по скрыторадикальному механизму. Обе реакции приводят к разрыву цепи. Свободные радикалы, образующиеся в реакции I типа, могут вызвать дальнейшие превращения в полимере.

Реакция Норриша I типа играет важную роль при фотоллизе полиуретанов (1), поликарбонатов (2) и полиамидов (3):



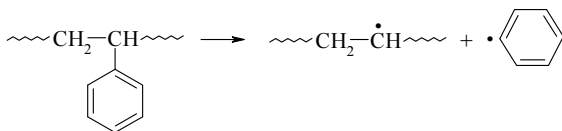


В качестве полимера, содержащего ароматические хромофорные группы, рассмотрим полистирол. Первичным актом фотодеструкции этого полимера является поглощение квантов света бензольными кольцами, что приводит их в возбужденное синглетное состояние:

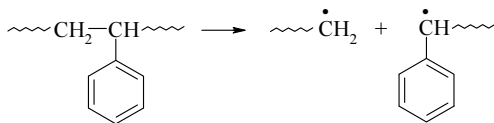


Из этого состояния бензольные кольца самопроизвольно переходят в возбужденное триплетное состояние, в котором реагируют по нескольким направлениям:

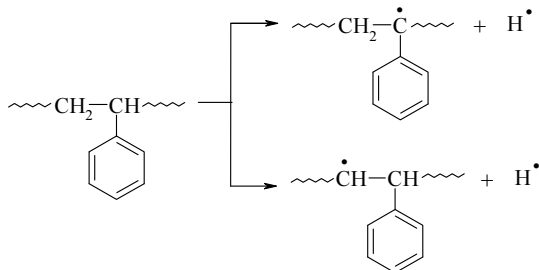
- отщепление заместителя:



- разрыв основной цепи:



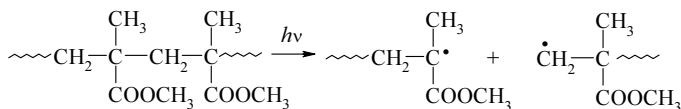
- отрыв атома водорода:



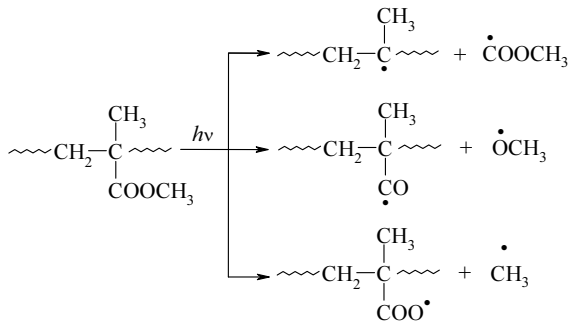


Фотолиз полиметилметакрилата протекает с заметной скоростью при облучении полимера ультрафиолетовым излучением с  $\lambda \leq 250$  нм. Поглощение полимером квантов света вызывает одновременное протекание реакций трех типов:

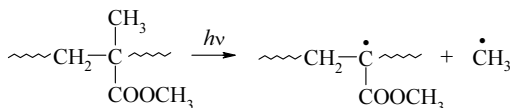
- разрыв основной цепи по закону случая:



- распад эфирных групп:



- отщепление метильных заместителей:



Из темновых реакций, вызываемых образовавшимися при фотолизе радикалами, наибольшее значение имеет деполимеризация. При комнатной температуре длина цепи деполимеризации незначительна и составляет пять-шесть мономерных звеньев на один разрыв цепи. С повышением температуры эта величина возрастает и при 160 °С достигает 220 единиц.

Фотодеструкция приводит к иницированию процессов окисления и, следовательно, к старению полимеров. С этой точки зрения данный процесс нежелателен. Ниже

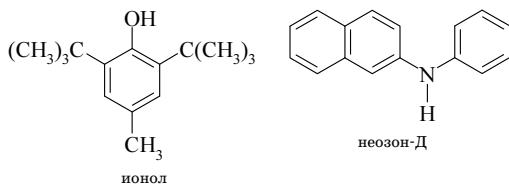
будут рассмотрены пути его предотвращения. Однако в некоторых случаях фотодеструкцию полимеров используют с определенными практическими целями. В качестве примера можно указать на разработку рецептур саморазлагающихся полимерных упаковочных материалов, а также на использование фотохимических процессов сшивания и деструкции фоточувствительных полимеров при изготовлении электронных микросхем методом фотолитографии.

### 3.6.

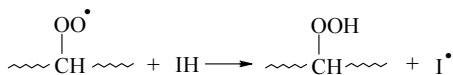
#### СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Как следует из вышеизложенного, наиболее интенсивно процессы разрушения полимеров протекают в результате термо- и фотоокислительной деструкции. Поэтому главная задача стабилизации полимеров заключается в изыскании эффективных ингибиторов (стабилизаторов), предотвращающих эти реакции.

В качестве ингибиторов окисления (антиоксидантов) используются соединения, относящиеся к классу вторичных ароматических аминов, фенолов, бисфенолов, фенолсульфидов, содержащие подвижный атом водорода. Большое распространение, в частности, получили такие антиоксиданты, как ионол (2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол) и неозон-Д (N-фенил- $\beta$ -нафтиламин):



Молекулы ингибиторов (ИИ) обрывают кинетические цепи окисления, реагируя преимущественно с пероксидными радикалами:

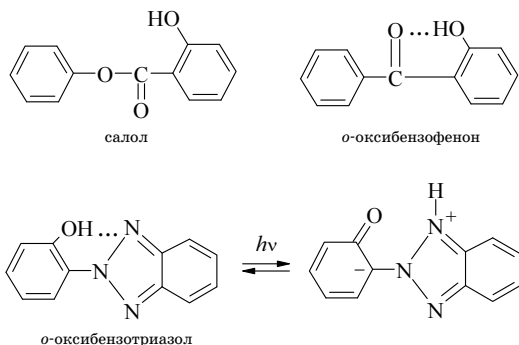


В результате образуются малореакционноспособные радикалы  $I^{\bullet}$ , участвующие в основном в реакциях бимолекулярного обрыва. Для предотвращения зарождения новых цепей и вырожденного разветвления в полимер вводят сульфиды или фосфиты — вещества, взаимодействующие с гидропероксидами без генерирования радикалов. При совместном использовании таких веществ с антиоксидантами эффект усиливается, а данные смеси называют *синергическими*. Введение в полимер антиоксидантов делает его устойчивым к комбинированному воздействию температуры и кислорода воздуха в течение определенного времени, называемого индукционным периодом. Особенно необходима стабилизация каучуков и резин, поскольку макромолекулы этих полимеров содержат ненасыщенные связи, легко окисляющиеся уже при комнатной температуре.

В качестве фотостабилизаторов применяются неорганические и органические соединения, отражающие или поглощающие ультрафиолетовое излучение. К первым относятся неорганические пигменты, в первую очередь оксиды различных металлов. Так, оксид цинка является очень эффективным и экономически выгодным фотостабилизатором светового излучения с длиной волны 240...380 нм.

Соединения, поглощающие ультрафиолетовое излучение, называют УФ-абсорберами. Эффективно поглощает ультрафиолетовый и видимый свет сажа, однако ее применение ограничено, так как она окрашивает полимер в черный цвет.

Первыми органическими фотостабилизаторами, нашедшими широкое техническое применение, стали салицилаты. Наиболее известный из них — фенилсалицилат (салол) — широко применяется до настоящего времени. Введение 1% салицилатов в ацетилцеллюлозные или полиэтиленовые пленки увеличивает срок их службы в условиях облучения солнечным светом от нескольких месяцев до нескольких лет. Большое распространение в качестве фотостабилизаторов получили *o*-оксibenзофеноны и оксibenзотриазолы:



Для молекул этих соединений характерно образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. При поглощении света молекулы *o*-оксибензофенона и *o*-оксибензотриазола переходят в возбужденное таутомерное состояние. Быстрая таутомерия основного и возбужденного состояний способствует дезактивации молекул фотостабилизатора и препятствует ее разрушению.

Функции фотостабилизаторов не ограничиваются поглощением ультрафиолетового света. В настоящее время установлено, что молекулы фотостабилизаторов с развитой системой сопряжения, в частности *o*-оксибензофеноны и *o*-оксибензотриазолы, принимают энергию возбуждения от макромолекулы, поглотившей квант света, и тем самым предохраняют ее от разрушения.

Возможности термической стабилизации полимеров ограничены, так как в температурном интервале 250...300°C распадаются не только полимеры, но и стабилизаторы. В этом отношении исключением является поливинилхлорид. Из-за чрезмерно малой термической стойкости и окрашивания полимера на самой ранней стадии разложения его переработка и эксплуатация без стабилизатора невозможны. Стабилизаторы поливинилхлорида должны удовлетворять следующим требованиям: связывать хлороводород, который катализирует процесс дегидрохлорирования, замещать аномально подвижные атомы хлора в основной цепи, разрушать полиеновые последовательности, вызывающие окраску полимера.



---

---

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

**РАСТВОРЫ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

4.1.  
**ПРИРОДА РАСТВОРОВ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Долгое время растворы высокомолекулярных соединений относили к коллоидным, т. е. термодинамически неустойчивым. Считалось, что дисперсная фаза таких растворов состоит из мицелл — агрегатов макромолекул. Еще в 1930-е гг. немецкий химик Г. Штаудингер одним из первых указывал, что полимеры в растворах диспергированы до макромолекул.



Решающее влияние на изменение взглядов на природу растворов высокомолекулярных соединений оказало построение первых фазовых диаграмм состояния растворитель — полимер и применение к ним правила фаз в работах В. А. Каргина, С. П. Папкова, А. З. Роговина. Их опыты доказывали, что растворы высокомолекулярных соединений являются термодинамически обратимыми и, следовательно, истинными.

Эта точка зрения в настоящее время стала общепринятой.

В то же время из-за ряда свойств растворы высокомолекулярных соединений существенно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных соединений и сближаются с коллоидными. Это связано с тем, что макромолекулы по размеру и массе значительно превышают молекулы низкомолекулярных соединений, но сопоставимы с коллоидными частицами. Поэтому для растворов

высокомолекулярных соединений и коллоидных растворов характерны существенно меньшие величины скоростей диффузии, осмотического давления, изменения температур замерзания и кипения по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений.

Напротив, интенсивность светорассеяния растворов высокомолекулярных соединений и коллоидных растворов на несколько порядков больше по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ.

Растворы высокомолекулярных соединений имеют специфические, присущие только им свойства, наиболее важными из которых являются большая вязкость и наличие стадии набухания растворяемого вещества, предшествующей растворению.

Для понимания природы растворов высокомолекулярных соединений существенно, что даже разбавленные растворы далеки от идеальных. Так, уже в 0,5...1% -ных растворах имеет место перекрывание макромолекулярных клубков, тогда как в растворах низкомолекулярных соединений той же концентрации взаимодействием молекул растворенного вещества можно пренебречь.

Концентрация растворов высокомолекулярных соединений обычно выражается в массовых, объемных долях или процентах растворенного вещества, а также в числе граммов полимера в 100 мл раствора.

## 4.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Как уже отмечалось, растворению полимера предшествует его набухание, т. е. увеличение объема и массы высокомолекулярного соединения, находящегося в контакте с растворителем или его парами. Набухание вызвано проникновением молекул растворителя в полимер; оно является необходимой стадией процесса растворения. Это объясняют тем, что макромолекулы в полимере перепутаны. Растворитель, накапливаясь в полимере, увеличивает подвижность сегментов и уменьшает их межмолекулярное взаимодействие. Возникающая вследствие этого сег-

ментальная диффузия способствует распутыванию клубков и последующему их разделению. Набухание может быть неограниченным и ограниченным, как, например, в случае сшитых полимеров. Количественно набухание характеризуют степенью набухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}; \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (62)$$

где  $m_0$ ,  $V_0$  и  $m$ ,  $V$  — масса и объем исходного и набухшего полимера соответственно. Если ограничить полимер жесткими стенками, проницаемыми для растворителя, то внутри ограниченной области возникнет *давление набухания*, природа которого аналогична осмотическому давлению. Давление набухания может достигать десятков МПа. Набухание полимера завершается его растворением.

Для растворов полимеров характерна высокая вязкость. Как известно, под вязкостью подразумевается свойство жидкости оказывать сопротивление течению, т. е. внутреннее трение. Основным законом, описывающим ламинарное течение жидкостей, является закон Ньютона:

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx}, \quad (63)$$

где  $F$  — сила трения слоев жидкости;  $S$  — площадь соприкасающихся слоев;  $dv/dx$  — градиент скорости, нормальный к направлению течения;  $\eta$  — коэффициент вязкости. При ламинарном течении слои жидкости перемещаются параллельно, скорость движения слоев возрастает от границ (где она равна нулю) к середине потока.

Единицей измерения вязкости является 1 Па·с. Вязкость воды и глицерина при 20°C равна  $10^{-3}$  и 1,5 Па·с соответственно. Вязкость концентрированных растворов полимеров может достигать  $10^{10} \dots 10^{12}$  Па·с. Высокие вязкости растворов полимеров обусловлены значительным эффективным объемом клубков макромолекул и их зацеплением.

Вязкость жидкостей определяется с помощью специального прибора, называемого вискозиметром. В наиболее простых капиллярных вискозиметрах измеряется время

истечения определенного объема жидкости через капилляр вискозиметра. Этот метод основан на уравнении Пуазейля, являющемся частным случаем закона Ньютона:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Vl} \Delta p t, \quad (64)$$

где  $R$  и  $l$  — радиус и длина капилляра;  $V$  — объем жидкости, протекающей через капилляр за время  $t$ ;  $\Delta p$  — разность давления на концах капилляра.

Если жидкость течет через капилляр под действием силы тяжести, то ее вязкость  $\eta$  рассчитывают через соотношение, являющееся следствием закона Пуазейля:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta \rho_0}{\eta_0 \rho}; \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}, \quad (65)$$

где  $t_0$ ,  $\rho_0$  и  $t$ ,  $\rho$  — время истечения и плотность стандартной (с известным значением вязкости  $\eta_0$ ) и исследуемой жидкостей соответственно. Для разбавленных растворов полимеров обычно рассчитывают так называемую *относительную вязкость*

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (66)$$

где  $\eta$ ,  $t$  и  $\eta_0$ ,  $t_0$  — соответственно вязкость и время истечения раствора и чистого растворителя (плотности раствора полимера и растворителя приняты равными). Через  $\eta_{\text{отн}}$  рассчитывают удельную и приведенную вязкости растворов полимеров:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1; \quad \eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c}. \quad (67)$$

Приведенная вязкость — это удельная вязкость на единицу концентрации полимера ( $c$ ). Как видно на рисунке 15, приведенная вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера. Экстраполяция этой зависимости до нулевой концентрации позволяет определить *характеристическую вязкость* полимера  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}}/c) \text{ при } c \rightarrow 0. \quad (68)$$

Обычно применяемая размерность этой величины — дл/г (децилитр на грамм), что соответствует концентрации раствора, выраженной в г/100 мл.

Закономерности течения растворов гибкоцепных полимеров установлены при допущении, что макромолекулярные клубки являются непроницаемыми («непротекать») для растворителя. Это означает, что полимерный клубок с содержащимся в нем растворителем рассматривается как единое целое, в первом приближении как сферическая частица с радиусом, равным радиусу инерции клубка. Такое допущение позволяет применить к разбавленным растворам полимеров уравнение А. Эйнштейна, описывающее вязкость суспензий с невзаимодействующими сферическими частицами:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi, \quad (69)$$

где  $\varphi$  — объемная доля растворенного вещества. Используя это уравнение, П. Флори и Т. Фокс установили зависимость между характеристической вязкостью  $[\eta]$  и размером макромолекулы:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{\bar{M}}, \quad (70)$$

где  $\Phi$  — постоянная Флори, равная  $2,84 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> при выражении  $[\eta]$  в дл/г;  $\bar{M}$  — средняя молекулярная масса;  $\bar{r}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи (см. рис. 3). Если вязкость измеряют в  $\Theta$ -растворителе, где объемные эффекты исключены, то по формуле Флори — Фокса можно рассчитать невозмущенные размеры макромолекул:

$$[\eta]_{\Theta} = \Phi \frac{(\bar{r}_{\Theta}^2)^{3/2}}{\bar{M}}. \quad (71)$$

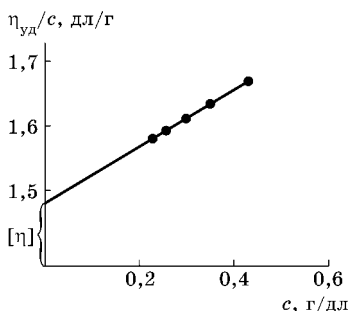


Рис. 15  
Зависимость приведенной вязкости раствора полистирола в бензоле от концентрации полимера

Таблица 13

Постоянные  $K$  и  $a$  для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^5$	$a$
Полиметилметакрилат	Ацетон	25	7,5	0,70
Полибутилметакрилат	Бензол	30	4,0	0,77
Полистирол	Бензол	25	27,0	0,66
Поливинилацетат	Ацетон	25	19,7	0,66

Разделив соотношение (70) на (71) и учитывая зависимость (16), получаем простую формулу, которая позволяет определить коэффициент набухания  $\alpha$  макромолекулярных клубков вискозиметрическим методом:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{\Theta}} = \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{(\bar{r}_{\Theta}^2)^{3/2}} = \alpha^3. \quad (72)$$

Наиболее часто измерение вязкости используется для определения молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом. В этом случае применяется уравнение Марка — Куна — Хаувинка, которое первоначально было получено эмпирически:

$$[\eta] = K\bar{M}^a, \quad (73)$$

где  $K$  — постоянная, зависящая от природы растворителя, полимера и температуры;  $a$  — постоянная, определяемая конформацией макромолекул в растворе (табл. 13). Величина  $a$  может служить приближенной характеристикой меры свернутости макромолекул в растворе. Для жестких сферических частиц (глобулярные белки)  $a = 0$ , для дендримеров и сверхразветвленных полимеров  $0 < a < 0,2$ , для гауссовых клубков в  $\Theta$ -растворителе  $a = 0,5$  (в термодинамически хорошем растворителе эта величина равна 1,0...1,5). Для палочкообразных жесткоцепных полимеров  $a = 1,8$ . Следует отметить, что клубки последних являются «протекаемыми».

Зависимость приведенной вязкости раствора полимера от его концентрации (рис. 15) описывается уравнением М. Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (74)$$

где  $K'$  — константа, зависящая от взаимодействия полимера с растворителем (константа Хаггинса). Величина  $[\eta]$  и наклон прямой зависимости (74) чувствительны к природе растворителя и температуре. С ухудшением качества растворителя макромолекулярные клубки сжимаются, что приводит к уменьшению  $[\eta]$  и увеличению константы Хаггинса.

Для растворов высокомолекулярных соединений понятия концентрированного и разбавленного раствора сильно отличаются от аналогичных представлений для растворов низкомолекулярных соединений. В общем случае свойства растворов полимеров зависят от концентрации, их молекулярной массы и природы растворителя. Два последних фактора в определенной степени учитываются величиной  $[\eta]$ . Поэтому области концентраций удобно характеризовать произведением  $[\eta] \cdot c$ . При  $[\eta] \cdot c \leq 1$  раствор считается разбавленным ( $c \approx 0,1 \dots 1\%$ ), макромолекулы разделены растворителем и контакты между ними незначительны.

При  $[\eta] \cdot c \leq 10$  раствор является умеренно концентрированным, для него характерно взаимодействие и взаимное проникновение макромолекулярных клубков.

При  $[\eta] \cdot c > 10$  раствор является высококонцентрированным. Макромолекулы в нем настолько сближены и переплетены, что образуют пространственную флуктуационную сетку зацеплений. Характерным свойством такого раствора является эластичность, т. е. наличие обратимой высокоэластической деформации.

При течении концентрированных растворов происходит разрушение их структуры, деформация и ориентация по потоку полимерных клубков. В результате с увеличением приложенного давления или в общем случае механического напряжения, называемого напряжением сдвига, вязкость раствора уменьшается (рис. 16). Минимальная вязкость, отвечающая полностью

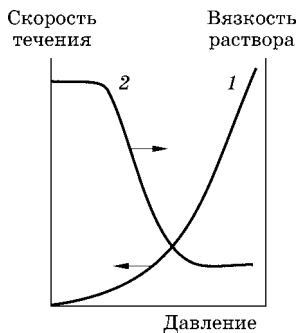


Рис. 16

Зависимости скорости течения раствора полимера через капилляр (1) и его вязкости (2) от давления

разрушенной структуре раствора полимера, называется минимальной ньютоновской вязкостью ( $\eta_{\text{мин}}$ ). Минимальное и максимальное значения вязкости для раствора полимера могут различаться на несколько порядков.

**Определение молекулярных масс полимеров.** Как уже указывалось, среднечисловые величины молекулярных масс полимеров определяются через коллигативные свойства растворов, т. е. свойства, значения которых зависят от числа частиц в растворе. К ним относятся давление пара, температуры замерзания и кипения, осмотическое давление. Значения всех этих свойств зависят от активности растворителя  $a_1$ , которая пропорциональна его мольной доле  $X_1$ :

$$a_1 = \gamma X_1, \quad (75)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности. В свою очередь,

$$X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{m_1/M_1}{(m_1/M_1) + (m_2/M_2)}, \quad (76)$$

где  $N_1, N_2$  — числа молекул (частиц) компонентов;  $m_1, m_2$  — их массы;  $M_1, M_2$  — их молекулярные массы.

Поскольку молекулярная масса полимера  $M_2$  велика, то даже при значительной массе  $m_2$  число макромолекул  $N_2$  в растворе мало. Поэтому изменение давления пара растворителя, понижение температуры его замерзания и повышение температуры кипения для растворов полимера крайне незначительны и применяются для измерения молекулярной массы лишь низкомолекулярных полимеров, до  $M = 10^4$ . Осмотическое давление растворов полимеров достигает величин, более доступных для точного измерения. Этот метод с успехом используют для определения молекулярных масс полимеров с  $5 \cdot 10^5 > M > 0$ .

Среднемассовые молекулярные массы полимеров определяют методами светорассеяния и ультрацентрифугирования. Эти методы связаны с использованием достаточно сложной аппаратуры и трудоемкими расчетами. Значительно проще рассмотренный выше вискозиметрический метод, однако этот метод относительный, поскольку тре-

бует предварительного определения коэффициентов  $a$  и  $K$  уравнения (73) одним из описанных выше абсолютных методов. Вискозиметрическим методом определяют средневязкостные молекулярные массы  $\bar{M}_\eta$ . Для полидисперсного полимера  $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$ , для монодисперсного  $\bar{M}_n = \bar{M}_\eta = \bar{M}_w$ .

В последнее время для характеристики молекулярно-массового распределения полимеров большое распространение получил метод гель-проникающей хроматографии. Метод заключается в том, что раствор полимера пропускают через колонки, наполненные набухшим гелем другого полимера, чаще всего полистирола. При прохождении через колонку макромолекулы изучаемого полимера проникают в поры геля, в результате чего скорость их прохождения становится зависящей от молекулярной массы. Поскольку число пор, в которые могут проникнуть макромолекулы, уменьшается с увеличением их молекулярной массы, первыми из колонки выходят высокомолекулярные фракции, затем фракции с последовательно уменьшающейся молекулярной массой.

### 4.3. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Термодинамическая теория разбавленных растворов полимеров разработана П. Флори и М. Хаггинсом на основе решеточной (квазикристаллической) модели регулярного раствора. В регулярном растворе, как и в идеальном, распределение молекул хаотичное, однако тепловой эффект его образования, в отличие от идеального, не равен нулю. Каждая из ячеек решетки может заполняться либо молекулой растворителя, либо отрезком (сегментом) макромолекулы.

Самопроизвольное смешение компонентов возможно при уменьшении функции Гиббса системы  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Энтальпию растворения высокомолекулярных соединений рассчитывают аналогично энтальпии растворения низкомолекулярных соединений. При определенных

допущениях<sup>14</sup> можно считать, что энтальпия растворения равна изменению энергии межмолекулярного взаимодействия, называемой *энергией взаимообмена*. Если в избытке вещества *A* (компонент 1) растворяется 1 моль вещества *B* (компонент 2), то

$$\Delta H = z(E_{11}/2 + E_{22}/2 - E_{12}) = z\Delta E, \quad (77)$$

где  $z$  — число контактов между разными молекулами;  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{12}$  — энергии, необходимые для разделения 1 моль пар *A-A*, *B-B*, *A-B*. Величина  $z$  не поддается расчету, поэтому вводится полуэмпирический энергетический параметр  $\chi$ , называемый параметром взаимодействия:

$$\chi = \frac{\Delta e}{kT} = \frac{\Delta E}{RT}, \quad (78)$$

где  $\Delta e = e_{11}/2 + e_{22}/2 - e_{12}$  — изменение энергии при образовании в растворе одного контакта растворитель-полимер;  $e_{11}$ ,  $e_{22}$ ,  $e_{12}$  — энергии одного контакта, т. е. энергии, необходимые для разделения двух молекул растворителя, двух сегментов макромолекул и молекулы растворителя с сегментом полимера. Из уравнения (78) следует, что параметр  $\chi$  численно равен энергии, необходимой для переноса одной молекулы растворителя или 1 моль растворителя из чистого растворителя в полимер, отнесенной к «тепловой» энергии  $kT$  или  $RT$ . С учетом (78)

$$\Delta H = N_1\chi\phi_2kT$$

или

$$\Delta H = n_1\chi\phi_2RT, \quad (79)$$

где  $N_1$  — число молекул растворителя;  $n_1$  — количество молей растворителя;  $\phi_2$  — объемная доля полимера.

Для малополярных веществ тепловые эффекты смешения связаны с мольными энтальпиями парообразования  $\Delta_v H_1$  и  $\Delta_v H_2$ . Это закономерно, ибо  $\Delta_v H_1 \sim e_{11}$  и  $\Delta_v H_2 \sim e_{22}$ . Для таких систем получено

<sup>14</sup> Основное допущение состоит в том, что объем системы принимают неизменным. В действительности при растворении общий объем системы может изменяться.

$$\Delta H = N_1 \Phi_2 \bar{V}_1 \left[ \left( \frac{\Delta_v H_1}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta_v H_2}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right], \quad (80)$$

где  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$  — мольные объемы компонентов.

Отношение  $\Delta_v H_i / \bar{V}_i$  называют *плотностью энергии когезии*, а квадратный корень из этого отношения  $(\Delta_v H_i / \bar{V}_i)^{1/2}$  — *параметром растворимости Гильдебранда*. Параметры растворимости полимеров определяют косвенным образом, поскольку макромолекулы нелетучи. Обычно изучают набухание сшитого полимера в различных растворителях. За величину параметра растворимости полимера принимают значение параметра растворимости того растворителя, в котором степень набухания полимера максимальна. Ценность этого параметра состоит в том, что он является единственной количественной характеристикой, с помощью которой можно определить круг возможных растворителей для полимера. Чем ближе по величине параметры растворимости полимера и растворителя, тем больше вероятность образования раствора.

Тепловой эффект растворения определяют величиной и знаком изменения энергии взаимодействия. Для малополярных веществ

$$e_{12} \leq \frac{e_{11} + e_{22}}{2}, \quad (81)$$

поэтому смешение таких веществ атермично ( $\Delta H = 0$ ) или эндотермично ( $\Delta H > 0$ ).

Растворение полярных веществ, как правило, является экзотермическим процессом ( $\Delta H < 0$ ). В этом случае между веществами *A* и *B* возникают слабые донорно-акцепторные или водородные связи, в результате чего

$$e_{12} > \frac{e_{11} + e_{22}}{2}. \quad (82)$$

Энтропия растворов, даже в идеальных системах, не является аддитивной величиной, иначе эндотермический процесс растворения был бы невозможен из-за  $\Delta G > 0$ . Данные таблицы 14 свидетельствуют об обратном. Следовательно, при растворении вещества энтропия системы возрастает.

Таблица 14

## Энтальпии растворения некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$\Delta H$ , Дж/г
Натуральный каучук	Бензол	5,71
	Бензин	0,42
	Хлороформ	-12,60
Поливиниловый спирт	Этанол	9,66
	Вода	-8,53
Полистирол	Толуол	-18,14
	Ацетон	-9,87
	Этилацетат	-13,68
Поливинилацетат	Этилацетат	0
	Ацетон	-0,46
Полиметилметакрилат	Метилизобутират	0
	Дихлорэтан	-50,40
Целлюлоза	Вода	-42,00

Приращение энтропии сверх аддитивного значения называют *конфигурационной* или *комбинаториальной* энтропией смешения и обозначают как  $S_K$ . Она обусловлена тем, что в растворах может быть реализовано множество энергетически эквивалентных перестановок разных молекул. Это приводит к увеличению термодинамической вероятности  $W$  системы и к дополнительному увеличению ее энтропии в соответствии с формулой Л. Больцмана

$$S = k \ln W.$$

Расчеты на основе простейшей решеточной модели приводят к следующему выражению для конфигурационной энтропии идеальной смеси низкомолекулярных соединений:

$$\Delta S_K = -k(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2), \quad (83)$$

где  $N_1, N_2$  — числа молекул компонентов 1 и 2;  $X_1, X_2$  — их мольные доли;  $k$  — постоянная Больцмана.

Выражение для конфигурационной энтропии растворов высокомолекулярных соединений получено впервые П. Флори и М. Хаггинсом:

$$\Delta S_K = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2). \quad (84)$$

Сопоставление уравнений (83) и (84) позволяет сделать вывод, что конфигурационная энтропия растворов высокомолекулярных соединений существенно выше, чем растворов низкомолекулярных соединений, поскольку при малом числе молекул  $N_2$  объемная доля полимера  $\varphi_2$  может быть весьма значительна. С физической точки зрения большие значения  $\Delta S_k$  для растворов высокомолекулярных соединений объясняются тем, что при переходе макромолекул в раствор возникает самопроизвольная диффузия или микроброуновское движение их сегментов. Это приводит к появлению возможности самопроизвольной смены конформаций (в твердом полимере конформации в отсутствие внешних воздействий «заморожены») и, следовательно, к увеличению энтропийного вклада макромолекулы. Аномально высокие значения  $\Delta S_k$  растворов высокомолекулярных соединений являются основной причиной их отклонения от идеальности.

Из выражений для энтальпии и энтропии растворения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  можно легко получить выражение для функции Гиббса растворения и далее, через уравнение

$$\partial G / \partial n_1 = \partial \mu_1$$

— выражение для изменения химического потенциала растворителя. Последнее особенно важно, ибо  $\Delta \mu_1$  связано с экспериментально измеряемыми свойствами растворов. Уравнение, связывающее значение термодинамических функций с параметрами и свойствами системы в равновесном состоянии, называют *уравнением состояния*. Для теории растворов высокомолекулярных соединений особое значение имеет уравнение состояния, включающее осмотическое давление, поскольку это уравнение легко может быть подвергнуто экспериментальной проверке. Уравнение состояния выводят из известного термодинамического выражения для осмотического давления  $\pi = -(\Delta \mu_1 / \bar{V}_1)$ . В результате упрощения и некоторых допущений, оправданных для малых концентраций, конечное уравнение предстает в следующем виде:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M_2} + A_2 c \right), \quad (85)$$

где

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right); \quad (86)$$

$c$  — концентрация раствора;  $\pi/c$  — приведенное осмотическое давление;  $\rho_1, \rho_2$  — плотности растворителя и полимера;  $M_1, M_2$  — их молекулярные массы. Параметр  $A_2$  называют вторым вириальным коэффициентом<sup>15</sup>. Он является одной из важнейших термодинамических характеристик растворов полимеров, поскольку связан с параметром взаимодействия  $\chi$ . Экспериментально значения  $A_2$  и далее  $\chi$  определяются из линейной зависимости осмотического давления от концентрации.

По термодинамическому сродству к полимеру растворители могут быть охарактеризованы следующим образом:

$A_2 = 0, \chi = 1/2$  — идеальный растворитель;

$A_2 > 0, \chi < 1/2$  — хороший растворитель;

$A_2 < 0, \chi > 1/2$  — плохой растворитель.

С уменьшением  $\chi$  термодинамическое качество растворителя возрастает: для очень хороших растворителей параметр  $\chi$  может быть отрицательным, для плохих — превышать единицу.

Идеальный растворитель — это  $\Theta$ -растворитель, в котором межмолекулярные клубки приобретают невозмущенные размеры. Важно помнить, что идеальным растворителем является лишь в одной точке (при  $\Theta$ -температуре). Согласно определению П. Флори при  $\Theta$ -температуре  $\Delta G = 0$  и, следовательно,

$$T_{\Theta} = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \quad (87)$$

При  $\Theta$ -температуре  $\pi = cRT$ , т. е. применимо уравнение для осмотического давления идеальных растворов.

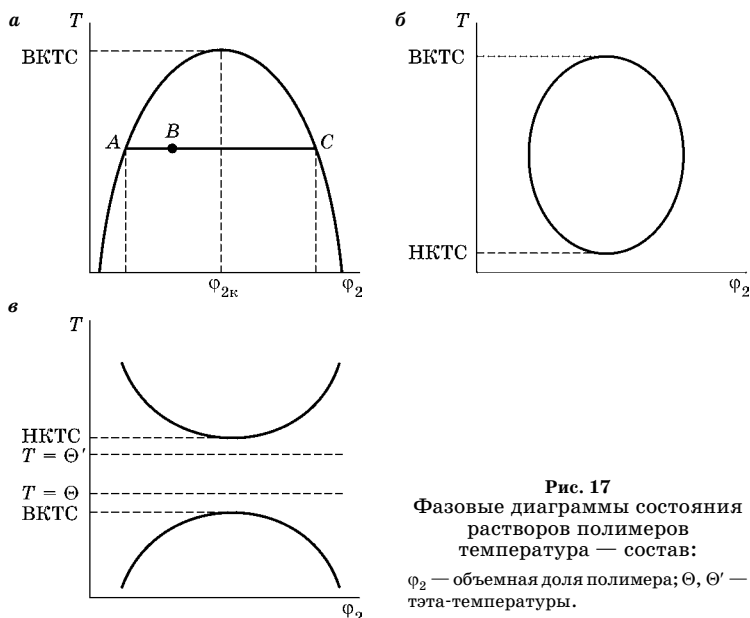
Теория Флори — Хаггинса была полностью подтверждена в работах по растворам натурального каучука в углево-

<sup>15</sup> Экспериментальную зависимость осмотического давления от концентрации удобно представлять в виде ряда:  $\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)$ , коэффициенты которого  $A_1, A_2, A_3$  называются вириальными. При малых значениях  $c$  указанная зависимость является линейной. В этом случае ограничиваются первыми членами ряда с коэффициентами  $A_1$  и  $A_2$ . Согласно (85) первый вириальный коэффициент  $A_1 = 1/M_2$ .

дородах. Установлено, что энтропия растворения натурального каучука в бензоле существенно больше идеальной и практически совпадает с энтропией смешения, вычисленной по формуле (84). Как и следует из теории, величина параметра взаимодействия  $\chi$  для растворов натурального каучука в неполярных растворителях не зависит от концентрации. При описании свойств растворов полярных полимеров теория Флори — Хаггинса встречает известные затруднения. Это неудивительно, поскольку модель регулярного раствора, использованная при создании этой теории, предусматривает лишь атермическое и эндотермическое растворение. Несмотря на это, теория Флори — Хаггинса по праву считается классической, а ее основная ценность состоит в том, что она позволяет понять природу растворения высокомолекулярных соединений, в частности значение энтропийного фактора.

#### 4.4. ОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Для растворов высокомолекулярных соединений, как и для смесей низкомолекулярных веществ, характерно явление ограниченной растворимости. При достижении предельной растворимости полимеров в результате изменения температуры или концентрации раствор разделяется на две фазы. При этом возможны два варианта. Если полимер способен кристаллизоваться, то при определенных условиях выделяется твердая кристаллическая фаза. Растворы аморфных полимеров разделяются на две жидкие фазы — разбавленный и концентрированный растворы. Такое разделение называют жидкостным. На рисунке 17 приведены типичные фазовые диаграммы состояния растворов полимеров в координатах температура — состав. Кривые, называемые бинодалью, разделяют каждую из диаграмм *a*, *б*, *в* на две области. Область вне бинодали соответствует однофазному раствору, внутри бинодали — двухфазному. Состав фаз раствора, например, в точке *B* (рис. 17*a*) определяется точками пересечения прямой,



**Рис. 17**  
Фазовые диаграммы состояния растворов полимеров  
температура — состав:

$\phi_2$  — объемная доля полимера;  $\Theta$ ,  $\Theta'$  — тэта-температуры.

параллельной оси абсцисс и проходящей через эту точку, с бинадалью (точки А и С).

При определенных температурах ветви бинадали сходятся. Такие температуры называются критическими; в этих точках составы сосуществующих фаз одинаковы. Максимум бинадали отвечает верхней критической температуре смешения (ВКТС), минимум — нижней (НКТС). Тип диаграммы состояния раствора полимера определяется термодинамическими критериями. Рассмотрим наиболее характерные случаи.

1. При  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S = 0$  или  $\Delta H = 0$  и  $\Delta S > 0$  полимер неограниченно растворяется при любой температуре<sup>16</sup>.

2. При  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$  диаграмма состояния (рис. 17а) включает точку ВКТС. Такие диаграммы характерны для малополярных полимера и растворителя: полистирол — циклогексан, полиизобутилен — бензол, ацетат целлюлозы — хлороформ и др.

<sup>16</sup> За исключением условий, оговоренных в п. 4.

3. При  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  на диаграмме состояния появляется точка НКТС. Такие диаграммы характерны для систем с сильным энергетическим взаимодействием между полимером и растворителем; здесь уменьшение энтропии связано с образованием ассоциатов между звеньями полимера и молекулами растворителя. НКТС характерна для полярных полимера и растворителя, например полиэтиленоксид — вода, нитроцеллюлоза — этиловый спирт. При повышении температуры время жизни ассоциатов уменьшается, а энтропия системы возрастает, что в конце концов приводит к  $\Delta S > 0$ . Следовательно, у рассматриваемых систем, помимо НКТС, должна наблюдаться ВКТС. Общей формой диаграммы состояния для таких систем является замкнутый контур, напоминающий овал (рис. 17б). На практике такие диаграммы наблюдаются редко из-за наложения явлений кипения или кристаллизации растворителя.

4. В интервале между температурой кипения растворителя и критической температурой перехода жидкость — пар в условиях значительного давления пара растворителя у многих полимеров обнаружена точка НКТС второго типа, которая лежит выше точки ВКТС (рис. 17в; табл. 15). Это явление характерно для смеси веществ, близких по строению, но сильно различающихся мольными объемами. Существование двух критических температур смешения приводит к двум  $\Theta$ -температурам ( $\Theta$  и  $\Theta'$ , рис. 17в).

Важные выводы об особенностях диаграмм состояния растворов полимеров позволяет сделать теория Флори —

Таблица 15

Верхние и нижние (второго типа) критические температуры смешения для некоторых полимеров и растворителей

Полимер — растворитель	ВКТС, °С	НКТС, °С
Полистирол — циклогексан	30	180
Полистирол — этилбензол	5	150
Полиизобутилен — бензол	23	160
Поливинилацетат — метанол	3	206
Поливиниловый спирт — вода	-70	231

Хаггинса, несмотря на то, что она предсказывает лишь ВКТС. Согласно этой теории положение точки ВКТС ( $\varphi_{2к}$ ) определяются выражением

$$\varphi_{2к} = \frac{1}{1 + \sqrt{\bar{V}_2/\bar{V}_1}}. \quad (88)$$

Поскольку мольный объем полимера  $\bar{V}_2$  пропорционален его молекулярной массе и по этой причине намного превышает мольный объем растворителя  $\bar{V}_1$ , при  $M_2 \rightarrow \infty$   $\bar{V}_2/\bar{V}_1 \rightarrow \infty$  и  $\varphi_{2к} \rightarrow 0$ . Отсюда следует, что точка ВКТС наблюдается при малом содержании полимера  $\varphi_2$  и, следовательно, диаграммы фазового состояния растворов высокомолекулярных соединений смещены в область малых концентраций по сравнению с аналогичными диаграммами для растворов низкомолекулярных веществ.

Второй вывод относится к термодинамической характеристике раствора в точке ВКТС. Величина параметра взаимодействия в этой точке описывается выражением

$$\chi = \frac{1}{2} + \sqrt{\bar{V}_1/\bar{V}_2} + \bar{V}_1/2\bar{V}_2. \quad (89)$$

При  $M_2 \rightarrow \infty$   $\bar{V}_1/\bar{V}_2 \rightarrow 0$  и  $\chi \rightarrow 1/2$ , следовательно, ВКТС можно рассматривать как  $\Theta$ -температуру раствора полимера с бесконечно большой молекулярной массой; в этих условиях растворитель можно охарактеризовать как идеальный. При  $0 < M_2 < \infty$   $\chi > 1/2$ , т. е. растворитель термодинамически плохой.

Явление ограниченной растворимости или фазового разделения растворов полимеров широко применяется для фракционирования полимеров по молекулярным массам. С увеличением молекулярной массы полимера его растворимость всегда уменьшается, поэтому при достижении условий фазового разделения системы вследствие изменения температуры или увеличения концентрации раствора первыми будут выделяться высокомолекулярные фракции, затем фракции с последовательно уменьшающимися молекулярными массами. На практике растворяющую способность растворителя чаще всего изменяют путем добавления осадителя. Существуют

две разновидности метода препаративного (с выделением фракций) фракционирования. При дробном осаждении к раствору полимера добавляют осадитель, что приводит к выделению фракций с уменьшающимися молекулярными массами. При последовательном растворении полимер обрабатывают растворителем с последовательно уменьшающейся добавкой осадителя. В результате фракции полимера переходят в раствор поочередно, начиная с низкомолекулярной.

#### 4.5. СТУДНИ

Ограниченная растворимость полимеров является одной из причин образования студней. В отличие от растворов,



студни нетекучи, что связано с существованием в них пространственной структуры или пространственной сетки связей.

В зависимости от природы последних студни делят на два типа.

К первому типу относят студни, образующиеся при набухании сшитых полимеров, в которых пространственный каркас образуется за счет химических связей. При набухании сшитого полимера участки цепей между сшивками распрямляются. Этот эффект достигает максимального значения при равновесном набухании. Примером образования студня этого типа является набухание резины.

Ко второму типу принадлежат студни с пространственным каркасом, образованным слабыми межмолекулярными связями, обусловленными действием сил Ван-дер-Ваальса, или водородными связями. Студни этого типа получают при расслаивании системы на две фазы в результате изменения температуры или добавки осадителя. Более концентрированная фаза образует каркас, в котором находятся микрокапли менее концентрированной фазы. При этом вязкость концентрированной фазы должна быть достаточно высока для того, чтобы

предотвратить слияние капель менее концентрированной фазы и расслоение системы. Студни второго типа образуют растворы метил- и оксиэтилцеллюлозы при нагревании.

Физико-химические свойства студней в значительной степени определяются их природой. Так, для студней первого типа обратимая деформация достигает сотен процентов и имеет энтропийную природу, т. е. связана с изменением конформаций участков цепей. Для студней второго типа обратимая деформация достигает меньших величин (50...100%) и имеет энергетическую природу, что связано с упругим изгибом элементов каркаса при приложении внешней силы. В случае приложения больших нагрузок и длительного времени их воздействия в студнях обоих типов возникает остаточная необратимая деформация, т. е. течение. Необратимая деформация студней первого типа сопровождается разрывом химических связей и образованием новых за счет рекомбинации частиц. Этот процесс называется *химическим течением*.

В зависимости от отношения к изменению температуры студни делят на *обратимые* и *необратимые*. Студни первого типа являются необратимыми. Студни второго типа обратимы, их температуры плавления (застудневания) близки к температурам фазового расслоения системы и, следовательно, могут быть представлены диаграммами состояния, приведенными на рисунке 17а, б.

Оптические свойства студней двух типов принципиально различны. Студни первого типа прозрачны, второго — мутны или отличаются большим светорассеянием.

Старение студней связано с развитием двух процессов — кристаллизации полимера и синерезиса. Явление синерезиса заключается в отделении жидкости от студня. Оно наблюдается при изменении температуры или увеличении плотности шивок студней первого рода. Для студней второго типа синерезис — самопроизвольное явление, вызванное слиянием частиц разбавленной фазы.

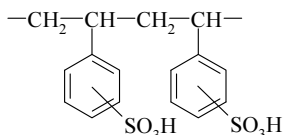
Студни играют большую роль в природе и производственной деятельности человека. Формообразование в живых организмах, а также в различных технологических

процессах, например при приготовлении пищи, часто происходит путем студнеобразования. Велика его роль при переработке полимеров, например при формовании волокон, пленок и полупроницаемых мембран из растворов.

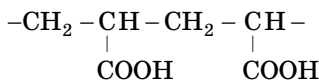
#### 4.6. РАСТВОРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полиэлектролитами называются высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации на ионы. В зависимости от природы и степени диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты делятся на сильные и слабые поликислоты и полиоснования, а также полиамфолиты. Полиэлектролиты последнего типа содержат и основные, и кислотные группы. Известно много синтетических и природных полиэлектролитов. Из последних особенно большое значение имеет белок, составляющий основу тканей живых организмов и играющий важную роль в обеспечении процессов жизнедеятельности. Белок образуется из аминокислот различного строения и включает полипептидную цепь с повторяющейся группировкой  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ . Некоторые из заместителей полипептидной цепи содержат кислотные и основные группы, поэтому белок является полиамфолитом. Ниже приведены примеры полиэлектролитов:

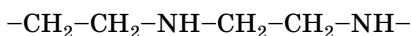
- полистиролсульфо кислота (сильная поликислота):



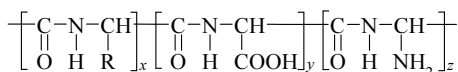
- полиакриловая кислота (слабая поликислота):



- полиэтиленимин (слабое полиоснование):



■ белок (полиамфолит):



Свойства растворов полиэлектролитов заметно отличаются от свойств растворов как низкомолекулярных соединений, так и обычных полимеров. Эти отличия в основном обусловлены взаимодействием зарядов полиионов между собой, а также с противоионами. Большинство свойств полиэлектролитов удовлетворительно описываются моделью гибкой заряженной цепи, состоящей из сегментов, в которых заряд сконцентрирован в центре массы сегмента. В зависимости от величины суммарного заряда такая цепь может принимать различные конформации: от невозмущенного клубка до предельно вытянутой цепи (соответственно при зарядах, равных нулю и максимальных).

Наиболее ярко взаимодействие зарядов проявляется при изучении вязкостных свойств растворов полиэлектролитов. Рассмотрим зависимость вязкости раствора желатины (белка) от pH среды (рис. 18). Минимальной вязкостью обладают растворы при pH 4,7, отвечающем изоэлектрической точке. В изоэлектрическом состоянии число диссоциированных кислотных и основных групп макромолекул амфолита равно и минимально, вследствие чего сум-

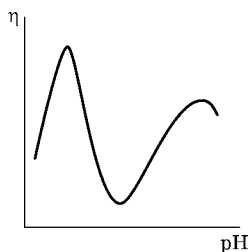
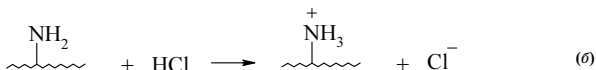
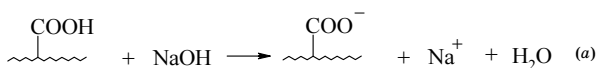


Рис. 18  
Зависимость вязкости  
раствора желатины  
(амфотерный  
полиэлектролит)  
от pH среды

марный заряд макромолекулы равен нулю. При этих условиях для цепи характерны свернутые конформации.

При изменении pH (по сравнению с pH изоэлектрической точки), вызванном добавкой низкомолекулярного электролита (кислоты или щелочи), степень диссоциации ионогенных групп желатины возрастает. Увеличение pH приводит к диссоциации кислотных групп (а); уменьшение pH вызывает диссоциацию основных групп (б):



В обоих случаях цепь разворачивается в результате возникновения и отталкивания одноименных зарядов в ней. Это приводит к значительному возрастанию вязкости раствора. По достижении определенной степени диссоциации кислотных или основных групп, равной примерно 0,8, вязкость раствора при дальнейшем изменении pH начинает падать. Это происходит из-за уменьшения электростатического отталкивания зарядов цепи вследствие их экранирования противоположными добавляемого электролита.

Взаимодействие полииона с низкомолекулярными противоположными ионами приводит также к необычному виду зависимости приведенной вязкости раствора полиэлектролита от концентрации. На рисунке 19 видно, что с уменьшением концентрации раствора полиэлектролита его приведенная вязкость не уменьшается, как у растворов электронейтральных полимеров, а увеличивается. Этот эффект обусловлен тем, что разбавление раствора приводит к уменьшению концентрации противоположных ионов и, следовательно, к уменьшению степени экранирования заряда полииона. В результате электростатическое отталкивание зарядов цепи увеличивается, и она разворачивается. Описанный эффект получил название *полиэлектролитного набухания*. Он может быть устранен добавками электролита, ионы которого вызывают дополнительное экранирование зарядов полииона (рис. 19).

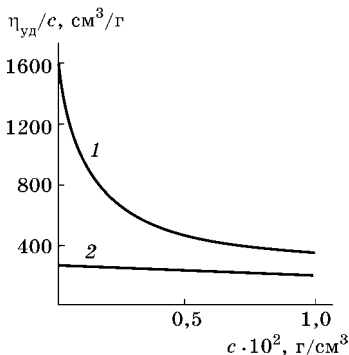
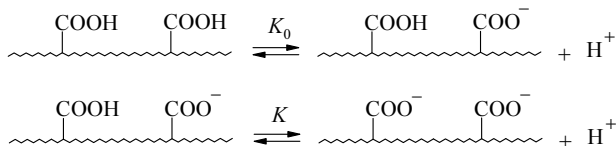


Рис. 19

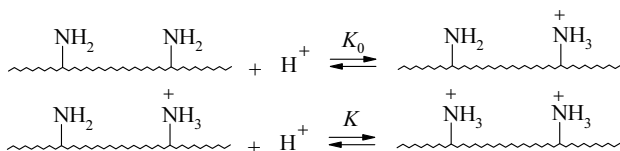
Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиэлектролита:

1 — водный раствор поли-4-винил-N-бутилпиридиний бромид; 2 — то же, с добавкой KBr.

Благодаря взаимодействию полиионов с противоионами поликислоты и полиоснования являются более слабыми электролитами по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Так, в процессе титрования полиакриловой кислоты отрыв ионов водорода затрудняется из-за возрастающего притяжения их к полианиону. Поэтому поликислота ведет себя как более слабый полиэлектролит, т. е.  $K_0 > K$ :



В случае полимерных оснований по мере протонирования основных групп положительно заряженная цепь все сильнее отталкивает ионы водорода; в результате кислотность полимера возрастает, а основность уменьшается, т. е.



Таким образом, измеряемая константа диссоциации полиэлектролита является усредненной, кажущейся величиной. Она не зависит от величины молекулярной массы полиэлектролита, за исключением области очень малых значений молекулярных масс. Этот факт указывает на то, что расстояние между фиксированными зарядами в цепи полиэлектролита намного меньше, чем расстояние между ее концами.

Большое теоретическое и практическое значение имеют данные потенциометрического титрования полиэлектролитов. С их помощью можно рассчитать электростатические характеристики полиионов, найти кажущиеся константы диссоциации полиэлектролитов и определить области pH, в которых они наиболее эффективно могут быть использованы в качестве ионообменников. Рассмотрим характерные особенности кривых потенциометричес-

кого титрования полиэлектролитов на примере поликислот. При малых концентрациях растворенного вещества в термодинамических выражениях могут быть использованы не активности, а аналитически определяемые концентрации. При этом условии константу диссоциации карбоксильной группы можно выразить через равновесные концентрации диссоциированных и недиссоциированных групп:

$$K = \frac{[\text{H}^+][-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} = [\text{H}^+] \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (90)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации. После логарифмирования получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (91)$$

где  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ,  $\text{p}K_a = -\lg K_a$ <sup>17</sup>.

В случае поликислоты в уравнение (91) необходимо добавить член, учитывающий энергию электростатического взаимодействия полианиона с ионом водорода. Тогда

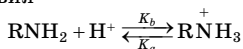
$$\text{pH} = \text{p}K_a^0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + 0,43G_{\text{эл}}/RT. \quad (92)$$

Величину  $G_{\text{эл}}$  можно получить из данных потенциометрического титрования при известном значении  $\text{p}K^0$ . Последнее также определяют из данных потенциометрического титрования путем экстраполяции зависимости

$$\left( \text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = f(\alpha)$$

к  $\alpha = 0$ . При последнем условии  $\text{p}K = \text{p}K^0$ . Описанным методом было найдено, что  $G_{\text{эл}}$  практически не зависит от молекулярной массы полииона, но весьма чувствительна к его конформации, микроструктуре цепи и наличию

<sup>17</sup> Различают  $\text{p}K$  кислот ( $K_a$ ) и оснований ( $K_b$ ). Для кислоты, сопряженной с основанием,  $\text{p}K_a = -\text{p}K_b$ . Например, для реакции кислотно-основного взаимодействия



$K_a = 1/K_b$ . Формула (91) может быть применена к слабым основаниям при условии  $\text{p}K = \text{p}K_b$ .

в растворе ионов низкомолекулярного электролита. Во многих случаях было обнаружено, что  $G_{эл}$  пропорциональна  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  в области  $0,1 < \alpha < 0,9$ . Это означает, что кривые потенциометрического титрования большинства полиэлектролитов можно описать уравнением

$$pH = pK^0 + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (93)$$

где  $n > 1$ , причем величина отклонения  $n$  от единицы характеризует величину электростатического эффекта.

На рисунке 20 представлены кривые потенциометрического титрования растворов стереорегулярной полиакриловой кислоты и ее низкомолекулярного аналога — пропионовой кислоты. Как и следовало ожидать, полиакриловая кислота является более слабой по сравнению с пропионовой. Ее кривые потенциометрического титрования располагаются в области более высоких значений pH.

Вид кривых потенциометрического титрования зависит от микроструктуры цепи полиэлектролита. Полиион с фиксированными зарядами стремится принять форму спирали в случае изотактической цепи и форму плоского вытянутого зигзага в случае синдио- или атактической цепи. Изотактическая цепь характеризуется более высокой плотностью заряда. Следовательно, при одинаковых значениях  $\alpha$  энергия электростатического взаимодействия такой цепи с противоионами будет наибольшей по сравнению с цепями другой микроструктуры, а кривая потенциометрического титрования расположена наиболее высоко (рис. 20, кривая 1).

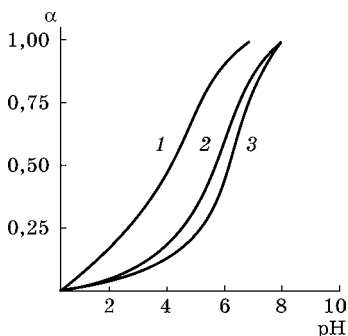


Рис. 20

Кривые потенциометрического титрования растворов:

1 — пропионовой кислоты в воде;  
2, 3 — синдио- и изотактической полиакриловой кислоты в воде.

Термодинамические свойства растворов полиэлектролитов заметно отличаются от термодинамических свойств растворов полимеров и растворов низкомолекулярных элек-

тролитов. Специфичным для растворов полиэлектролитов является так называемое равновесие Доннана, или мембранное равновесие, которое устанавливается в системах, разделенных границей раздела и содержащих ионы, способные и не способные переходить через эту границу. К последним относятся полиионы и органические ионы большого размера. Равновесие Доннана с участием полиионов, например полианионов, может возникнуть в двух типах систем:

а) раствор полиэлектролита  $M^+R^-$  разделен с раствором низкомолекулярного электролита  $M^+A^-$  полупроницаемой перегородкой;

б) ограниченно набухший сшитый полиэлектролит  $M^+R^-$  (студень) находится в растворе низкомолекулярного электролита  $M^+A^-$ .

В обоих случаях систему можно представить следующей условной схемой:



где  $R^-$  — полианионы, не способные переходить из области 1 в область 2;  $M^+$ ,  $A^-$  — низкомолекулярные ионы, способные диффундировать через границу раздела областей 1 и 2.

По установлении равновесия электролит  $M^+A^-$  должен иметь одинаковую активность по обе стороны границы раздела, т. е.

$$([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_1 = ([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_2. \quad (94)$$

При относительно малых концентрациях можно принять, что коэффициенты активности  $\gamma_{\pm} = 1$ , тогда

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2. \quad (95)$$

Обозначим исходную молярную концентрацию ионных групп полиэлектролита как  $c_1$ , электролита —  $c_2$ . При установлении равновесия часть низкомолекулярного

электролита перейдет из области 2 в область 1, вследствие чего его концентрация в области 2 уменьшится на  $\Delta c$ . На эту же величину возрастет концентрация иона  $M^+$  в области 1. После подстановки принятых значений концентраций в уравнение (95) получаем

$$[(c_1 + \Delta c)\Delta c]_1 = [(c_2 - \Delta c)^2]_2, \quad (96)$$

откуда

$$\Delta c = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (97)$$

Анализ выражения (97) приводит к трем возможным результатам:

$$\begin{aligned} c_1 \gg c_2 \quad \Delta c &\rightarrow 0; \\ c_1 \ll c_2 \quad \Delta c &= c_2/2; \\ c_1 = c_2 \quad \Delta c &= c_2/3. \end{aligned}$$

Таким образом, при концентрации полиэлектролита, соизмеримой с концентрацией низкомолекулярного электролита, последний распределяется по обе стороны проницаемой мембраны неравномерно. При более высокой концентрации полиэлектролита в занятую им область внешний электролит практически не проникает. Подобная ситуация реализуется, в частности, в биологических системах. Биологические клетки содержат относительно большое количество полиэлектролитов (до 10%) преимущественно амфотерного характера. Концентрация ионогенных групп полиэлектролитов внутри клетки на порядок выше концентрации ионов в среде, окружающей клетку. Поэтому «внешние» ионы проникают внутрь клетки в незначительной степени, благодаря чему ее солевой состав сохраняется практически неизменным.

Растворы полиэлектролитов еще более далеки от идеальных по сравнению с растворами электронейтральных полимеров. Это связано в первую очередь с наличием в них противоионов. Поэтому коллигативные (т. е. зависящие от числа частиц) свойства растворов измеряются вкладом как полиионов, так и противоионов, причем вклад последних более существен.

Рассмотрим в качестве примера осмотическое давление растворов полиэлектролитов. В первом приближении

неидеальность таких растворов можно обосновать только наличием низкомолекулярных противоионов. Тогда

$$\pi = cRT + \Phi \bar{c} \alpha RT = cRT(1 + \alpha \bar{r} \Phi), \quad (98)$$

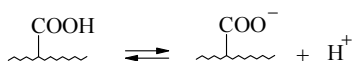
где  $c$  — концентрация макромолекул;  $\bar{r}$  — степень полимеризации;  $\alpha$  — степень диссоциации ионогенных групп;  $\Phi$  — осмотический коэффициент, характеризующий степень отклонения растворов от идеальности. Обычно  $0 < \Phi < 1$ . Поскольку  $\bar{r} \gg 1$ , при  $\alpha$ , существенно отличной от нуля, произведение  $\alpha \bar{r} \Phi \gg 1$  и, следовательно,  $\pi \approx \Phi \bar{c} \alpha RT$ . Это означает, что осмотическое давление раствора полиэлектролита примерно равно осмотическому давлению, обусловленному противоионами.

Взаимодействие полиионов с противоионами приводит к связыванию последних. Особенно активно связываются многозарядные ионы. Явление связывания противоионов приводит к тому, что их равновесная концентрация в растворе понижается, а в координационной сфере макроиона повышается по сравнению с теми значениями, которые следуют из величин констант диссоциации ионогенных групп. В результате активность противоионов и плотность заряда полиионов уменьшаются, что оказывает очень сильное влияние на такие свойства электролитов, как рассмотренные выше вязкостные, коллигативные (учитываются величиной  $\Phi$ ) и электрокинетические. Явление связывания ионов играет большую практическую роль, так как оно в значительной степени определяет эффективность ионообменных смол.

Количество связанных ионов можно легко определить методом электрофореза. Электрофоретическая подвижность, т. е. скорость движения полииона в электрическом поле, определяется его эффективным зарядом. Зная величину этого заряда, а также заряда, определяемого фиксированными ионами цепи, легко рассчитать суммарный заряд связанных противоионов.

Растущий интерес к полиэлектролитам связан также с тем, что с их помощью можно превращать химическую энергию в механическую с высоким, близким к 100% коэффициентом полезного действия. Напомним, что в современных

двигателях химическая энергия превращается сначала в тепловую и лишь затем в механическую с КПД 30...40%. Модель химического двигателя с полиэлектролитом в качестве рабочего тела впервые предложена В. Куном. Он изготовил набухающую в воде нить из ориентированного сополимера акриловой кислоты с виниловым спиртом, сшитого глицерином. В зависимости от pH раствора звенья акриловой кислоты находятся в двух формах — диссоциированной и недиссоциированной:



При  $\text{pH} \gg 7$  нейтрализованные звенья акриловой кислоты диссоциированы полностью. В результате отталкивания зарядов макромолекулы разворачиваются, и нить сополимера приобретает максимальную длину. При подкислении раствора карбоксильные группы становятся недиссоциированными. Из-за отсутствия отталкивания зарядов макромолекулы приобретают свернутые конформации, в результате чего нить сокращается, производя при наличии связанного с ней груза внешнюю механическую работу (которую можно определить как произведение приложенной силы и изменения длины), равную изменению свободной энергии полиэлектролита:

$$A = RT \ln K - RT \ln K_0, \quad (99)$$

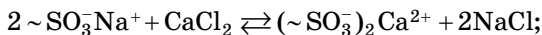
где  $K$  и  $K_0$  — константы диссоциации карбоксильных групп растянутой и нерастянутой нити, знак минус в правой части означает уменьшение свободной энергии.

Процессы, аналогичные рассмотренному, могут быть использованы в машинах, превращающих химическую энергию в механическую. Эти же процессы, по-видимому, играют существенную роль при сокращении и растяжении мышечных волокон, в значительной степени состоящих из белка — полиэлектролита амфолитной природы.

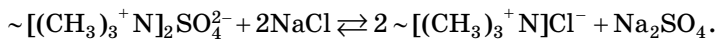
В настоящее время полиэлектролиты применяются в качестве стабилизаторов дисперсных систем — суспензий, эмульсий и пен, загустителей и структурообразователей водных растворов, а также при отделке волокон, тканей и

бумаги. Области их применения — химическая, пищевая, текстильная и некоторые другие отрасли промышленности. Особенно широко применяют полиэлектролиты в качестве ионообменных смол или полиионитов.

Существуют катионообменные и анионообменные смолы. К первым относят высокомолекулярные соединения с кислотными ионогенными группами — сульфогруппами  $-\text{SO}_3\text{H}$ , карбоксильными  $-\text{COOH}$ , фосфорнокислыми  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , мышьяковокислыми  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  и др. Анионообменные смолы содержат группы основного характера — четвертичные аммониевые  $-\text{N}^+\text{R}_3$ , третичные сульфониевые  $-\text{S}^+\text{R}_2$ , четвертичные фосфониевые  $-\text{P}^+\text{R}_3$ . К ним относятся третичные, вторичные и первичные полиамины. При контакте с раствором низкомолекулярного электролита катионообменные смолы обмениваются с ним катионом, а анионообменные — анионом, например:

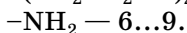
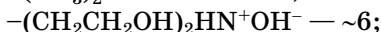
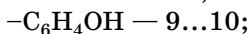
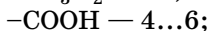
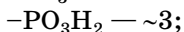
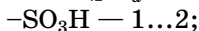


фрагмент  
катионита



фрагмент  
анионита

В зависимости от величины константы диссоциации ионообменных групп ионообменные смолы делят на сильно-, средне-, слабокислые и основные. У сильных электролитов  $pK < 1$ , у электролитов средней силы  $1 < pK < 3$ , у слабых электролитов  $pK > 3$ . Ниже приведены кажущиеся значения  $pK$  некоторых ионогенных групп полиэлектролитов ( $pK_a$  поликислот и  $pK_b$  полиоснований):



Эффективный ионный обмен имеет место при практически полной диссоциации ионогенных групп. Поэтому сильнокислотные и сильноосновные полииониты вступают

в реакцию ионного обмена при любом значении рН, средне- и слабокислые поликислоты — при  $\text{pH} > 7$ , средне- и слабоосновные полиоснования — при  $\text{pH} < 7$ . Для полиэлектролитов слабой и средней силы область рН, отвечающую практически полной ионизации ( $\alpha = 0,99$ ), приближенно можно оценить, исходя из выражения (91), следующим образом:

- для полиоснований:  $\text{pH} < \text{p}K_b + 2$ ;
- для поликислот:  $\text{pH} > \text{p}K_a + 2$ .

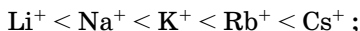
Важнейшей характеристикой ионитов является обменная емкость, которая выражается в экв/г или экв/см<sup>3</sup>. Эта характеристика показывает, сколько эквивалентов ионов может быть поглощено или вытеснено единицей массы или объема полиэлектролита. Полная обменная емкость является постоянной величиной и определяется общим количеством всех ионогенных групп ионита. Рабочая обменная емкость определяется числом ионогенных групп ионита, доступных для обмена. Полная обменная емкость обычно измеряется методом потенциометрического титрования.

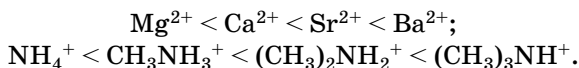
Равновесие при ионном обмене во многих случаях можно описать уравнением Никольского, которое является следствием закона действующих масс:

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = K \frac{c_1'^{1/z_1}}{c_2'^{1/z_2}}, \quad (100)$$

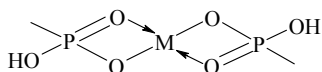
где  $c_1, c_2$  — равновесные концентрации обменивающихся ионов, связанных с ионитом;  $c_1', c_2'$  — концентрации этих же ионов в растворе;  $z_1, z_2$  — заряды ионов;  $K$  — константа ионного обмена, обычно  $1 < K < 10$ .

Уравнение Никольского отражает зависимость константы ионного обмена от величины заряда ионов: многозарядные ионы вытесняют ионы меньшего заряда из полиионита. Однако измерения показали, что константа ионного обмена чувствительна и к объему ионов. В приведенных ниже рядах ионов одинакового заряда сродство катионов к сульфокатиониту возрастает слева направо, т. е. с увеличением радиуса как неорганических, так и органических ионов:





В случае селективного ионного обмена, например при образовании комплексов связываемых ионов с полиионитом, наблюдаются особенно большие (порядка  $10^2 \dots 10^3$ ) значения констант ионного обмена. В частности, большая избирательность фосфорнокислых поликатионитов к многозарядным ионам металлов объясняется образованием ими дополнительных координационных связей:

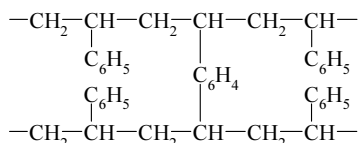


В производственных условиях ионный обмен осуществляют, пропуская растворы через колонки, заполненные набухшим полиионитом или полиионитом с пористой структурой. В последнем случае скорость ионного обмена значительно возрастает. После насыщения всех ионогенных групп полииониты регенерируются в исходное состояние, при этом извлекаются захваченные ионы. Поликатиониты регенерируются промывкой 0,2...0,5%-ным раствором кислоты, полианиониты — раствором щелочи, слабоосновные полианиониты — раствором соды.

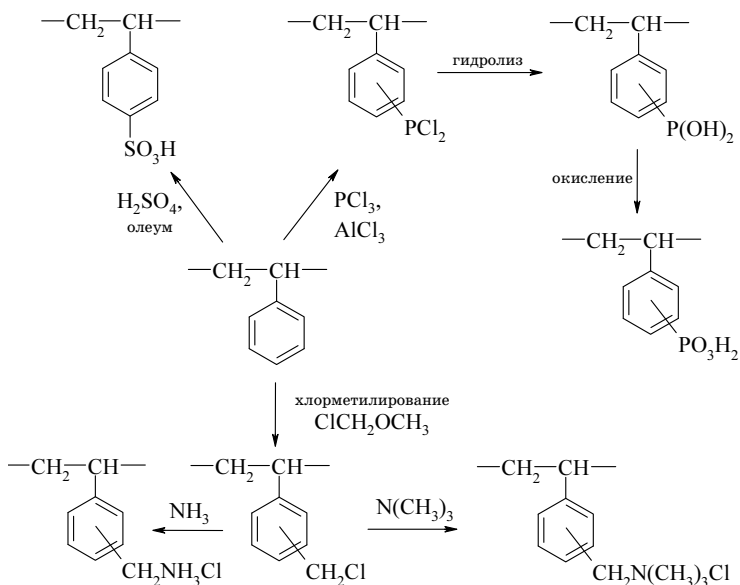
Ионообменные смолы получают тремя методами — поликонденсацией, полимеризацией и путем полимераналогичных превращений. Первым методом получают большое количество полиионитов, преимущественно кислотных, в результате реакций производных фенола с альдегидами. Недостатком ионообменных смол, получаемых методом поликонденсации, является их относительно невысокая термо- и химическая стойкость. Многие из полиионитов могут быть получены радикальной полимеризацией мономеров с ионогенными группами<sup>18</sup>, таких как акриловая и метакриловая кислоты, стиролсульфокислота, виниламины и т. д. Этот метод часто используют

<sup>18</sup> Радикальная полимеризация мономеров с ионогенными группами имеет ярко выраженные особенности. Существующие в этой области данные обобщены в монографии: *Кабанов, В. А., Топчиев, Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров.* — М. : Наука, 1975. — 224 с.

совместно с методом полимераналогичных превращений. Так, большое количество ионообменных смол, как кислых, так и основных, получают путем полимераналогичных превращений продукта радикальной сополимеризации стирола с дивинилбензолом (сшивка):



Ниже приведены примеры некоторых из полимераналогичных реакций сополимеров с участием стирольного звена:



Наиболее широко ионообменные смолы применяются для очистки воды (что позволяет достичь практически полной ее деминерализации), растворов сахара (сиропов), антибиотиков, витаминов, глицерина и формальдегида. С их помощью в промышленности извлекают ценные металлы из разбавленных растворов их солей.

---

---

## ГЛАВА ПЯТАЯ

# СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

### 5.1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**П**од структурой полимеров понимают взаимное расположение в пространстве структурных элементов, образующих полимерное тело, их внутреннее строение и взаимодействие между собой.



Первичным структурным элементом в полимерах является макромолекула. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые надмолекулярной структурой.

Регулярная структура, т. е. определенный дальний порядок в расположении макромолекул, наблюдается лишь в кристаллических полимерах. Для аморфных полимеров характерен только ближний порядок, т. е. наличие отдельных областей с более или менее упорядоченным расположением отрезков макромолекул.

Необходимым условием кристаллизации является дальний порядок в расположении звеньев цепи, что, в частности, наблюдается у стереорегулярных полимеров (атактические полимеры не способны к кристаллизации). Кроме того, должно соблюдаться основное термодинамическое условие самопроизвольного процесса:  $\Delta G < 0$ . Поскольку при кристаллизации имеет место распрямление участков цепей, она сопровождается уменьшением энтропии, т. е.  $\Delta S < 0$ . Поэтому **энтальпия кристаллизации всегда отрицательна,  $\Delta H < 0$** . Это обусловлено тем, что в кристаллических полимерах энергия межмолекулярного взаимодействия больше, чем в аморфных, вследствие более

плотной упаковки макромолекул. Последняя характеризуется коэффициентом упаковки  $K = V/V_3$ , где  $V$  — общий объем;  $V_3$  — объем молекул полимера (вещества);  $(V - V_3)$  — его свободный объем. Для кристаллических полимеров  $K = 0,71...0,75$ , для аморфных  $K = 0,63...0,68$ .

Кристаллические полимеры, как правило, не являются однородными и наряду с кристаллической содержат аморфную фазу. Поэтому для характеристики таких полимеров используется понятие степени кристалличности, отражающее отношение объема кристаллической фазы полимера к общему объему кристаллической и аморфной фаз. Степень кристалличности определяется по величине какого-либо физического свойства полимера, различного для кристаллической и аморфной фаз, и для большинства полимеров составляет 20...80%.

Наиболее надежным методом идентификации кристаллической структуры полимеров является рентгеноструктурный анализ. Степень кристалличности часто определяют дилатометрическим методом, поскольку кристаллические и аморфные области имеют разную плотность. В некоторых случаях, например для поливинилхлорида, степень кристалличности определяют методом инфракрасной спектроскопии.



Основным элементом кристаллической структуры полимера является монокристалл.

Монокристаллы образуются из разбавленных растворов и имеют форму пластины. Так, при температуре 70...80°C из 0,01% -ного раствора полиэтилена в ксилоле выделяются плоские ромбовидные кристаллы с длиной грани в несколько микрон и толщиной около 10 нм. Рентгенографическими исследованиями установлено, что оси макромолекул располагаются перпендикулярно плоскости пластины кристалла. Поскольку контурная длина макромолекулы на 1...2 порядка превышает толщину пластины, это означает, что



макромолекулы в монокристаллах находятся в складчатой конформации.

Положение о складывании полимерной цепи является фундаментом современной морфологии полимерных кристаллов; оно многократно доказано как прямыми, так и косвенными экспериментальными методами.

Складывание макромолекул в кристалле может быть регулярным и нерегулярным. В первом случае (рис. 21а) макромолекула после выхода из монокристалла сразу возвращается обратно. Петля, состоящая из 5...6 атомов основной цепи, локализована на грани кристалла, здесь же преимущественно располагаются начало и конец цепи. Во втором случае по выходе из монокристалла полимерная цепь изгибается далеко от грани и описывает петлю гораздо большего размера. Поэтому она возвращается в монокристалл далеко от места выхода (рис. 21б) или вообще не возвращается (рис. 21в), и тогда она может участвовать в построении другого монокристалла. Такие полимерные цепи называются проходными. Так, в изотактическом кристаллическом полипропилене с молекулярной массой  $1,54 \cdot 10^6$  макромолекула складывается в одном монокристалле в среднем двадцать пять раз и участвует в построении восемнадцати монокристаллов.

Нерегулярное складывание макромолекул в кристалл встречается гораздо чаще. Оно приводит к тому, что упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные области полимерного тела прочно связаны между собой и образуют единое целое. Физические и химические свойства полимера в кристаллических и аморфных областях различны. Именно это обстоятельство было использовано для

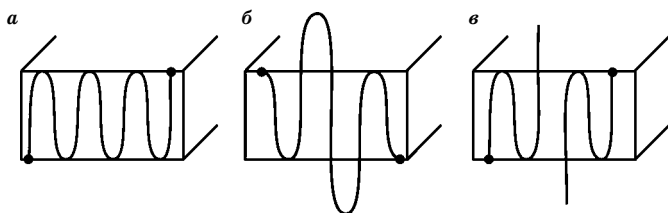
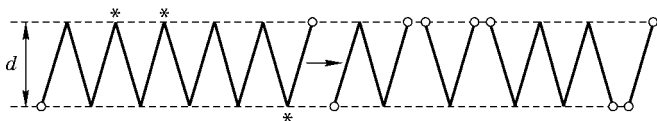


Рис. 21  
Складывание макромолекул в кристалл

доказательства строения монокристаллов полимера. При обработке кристаллических полимеров дымящей азотной кислотой или озоном участки макромолекул, выходящие за грани монокристаллов, окисляются и разрушаются. Это приводит к тому, что связи между монокристаллами (проходные цепи) рвутся и появляется возможность выделения монокристаллов из общей массы полимера.

Описанная процедура была применена к кристаллическому полиэтилену, а затем и к некоторым другим полимерам. Оказалось, что молекулярно-массовое распределение полимера в кристаллических областях является дискретным. Это может быть объяснено лишь тем, что при обработке полимера сильными окислителями разрушаются не только участки цепей, выходящие за пределы монокристаллов, но и некоторые из петель, находящихся на гранях. В результате отрезки цепи, выделенные из такого монокристалла, должны иметь степень полимеризации, кратную степени полимеризации отрезка  $p_d$  с длиной, равной толщине микрокристалла  $d$ :



На схеме разрушенные петли помечены звездочкой. Видно, что из рассматриваемого фрагмента монокристалла могут быть выделены отрезки цепи со степенью полимеризации  $p_d, 2p_d, 3p_d, 4p_d$ .

Способ укладки макромолекул в кристаллах определяется условиями кристаллизации. В разбавленных растворах полимеров с относительно небольшой молекулярной массой в маловязких растворителях подвижность макромолекул достаточно высока. В таких случаях складывание цепи происходит в равновесных условиях и является по преимуществу регулярным. Гораздо чаще кристаллизация развивается в условиях малой подвижности макромолекул — из концентрированных растворов или расплавов, при низкой температуре и большой молекулярной массе полимера. В таких условиях скорость укладки макромолекулы в кристалл значительно превышает скорость диф-

фузии ее сегментов и в кристалл входят лишь некоторые из них. Поскольку в концентрированных растворах и расплавах клубки макромолекул перепутаны, в один монокристалл одновременно складываются несколько макромолекул.

Пластинчатые монокристаллы обычно образуют структуры типа ступенчатых террас, т. е. они как бы наслаиваются друг на друга.

При кристаллизации из расплава и концентрированных растворов возникает более сложная кристаллическая структура полимера. Первичными элементами этой структуры являются монокристаллы или кристаллиты размером в несколько десятков нм, из которых получаются вторичные структурные образования. К простейшим из них относят *фибриллу* — образование ленточного типа, в котором отрезки макромолекул уложены перпендикулярно длинной оси. Считается, что фибриллы образуются в результате преимущественного роста пластинчатых кристаллов в одном направлении. Более сложным типом вторичного образования является *сферолит*, размер которого может достигать нескольких миллиметров и даже сантиметров. В зависимости от способа расположения аморфных и кристаллических областей различают радиальные и кольцевые сферолиты. В первых каркас формируется из ленточных кристаллических образований, направленных от центра к периферии, а оси макромолекул в кристаллических областях направлены перпендикулярно радиусу сферолита. Во вторых каркас образован из лент, свернутых в виде спирали. Частным видом кристаллической структуры полимера является регулярная структура, построенная из сферических полимерных частиц — глобул. Такая структура обнаружена у некоторых полимеров природного происхождения, например у вируса табачной мозаики.

Строение структурных образований в кристаллических полимерах показано на рисунке 22.

Кристаллизация полимера из расплава возможна в достаточно широком температурном интервале между температурами плавления и стеклования. Из-за малой

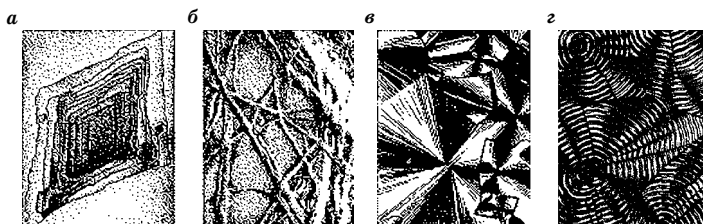


Рис. 22

Типы кристаллических образований в полимерах:

*a* — кристаллит; *б* — фибрилла; *в* — радиальные сферолиты; *г* — кольцевые сферолиты.

подвижности макромолекул процесс кристаллизации протекает относительно медленно, в течение нескольких часов. Скорость кристаллизации обычно экстремально зависит от температуры, что показано на примере натурального каучука (рис. 23). Такая зависимость объясняется трудностью укладки сегментов макромолекул в кристалл при высокой и низкой температурах. В первом случае укладке сегментов препятствует чрезмерно высокая, во втором — чрезмерно малая подвижность.

Большое влияние на процесс кристаллизации полимеров оказывает деформация, поскольку она также воздействует на подвижность сегментов макромолекул. Выше указывалось, что интенсивное тепловое движение сегментов препятствует кристаллизации, так что кристаллизация натурального каучука при комнатной температуре протекает крайне медленно (рис. 23). Однако при растяжении на 300% и более этот же каучук кристаллизуется в процессе деформации, которая приводит к фиксации вытянутых конформаций макромолекул. Это явление обратимо и имеет энтропийную природу. Кристаллизация каучука при растяжении приводит к значительному по-

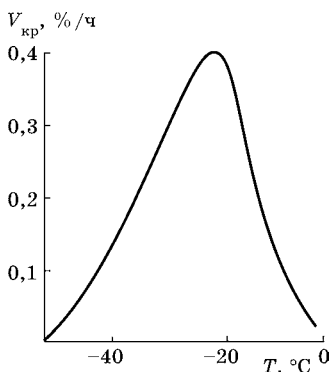


Рис. 23

Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

тов препятствует кристаллизации, так что кристаллизация натурального каучука при комнатной температуре протекает крайне медленно (рис. 23). Однако при растяжении на 300% и более этот же каучук кристаллизуется в процессе деформации, которая приводит к фиксации вытянутых конформаций макромолекул. Это явление обратимо и имеет энтропийную природу. Кристаллизация каучука при растяжении приводит к значительному по-

вышению его прочности. Именно по этой причине механические свойства натурального каучука долгое время оставались существенно лучшими, чем искусственного. И лишь когда был разработан синтез стереорегулярного искусственного каучука, его свойства приблизились к натуральному.

Деформация также оказывает большое влияние на кристаллизацию из расплавов и концентрированных растворов полимеров. При кристаллизации гибкоцепных полимеров в условиях больших растягивающих напряжений происходит выпрямление макромолекул, в результате чего образуются кристаллы с выпрямленными цепями.

Для жесткоцепных полимеров действие больших напряжений не обязательно. Эти полимеры образуют в расплавах или концентрированных растворах жидкокристаллическую фазу, состоящую из совокупности отдельных областей — доменов — с параллельной укладкой выпрямленных цепей. Достаточно незначительных механических воздействий на подобные растворы, например простой вытяжки, чтобы неупорядоченная ориентация доменов сменилась на упорядоченную. В результате после удаления растворителя образуются кристаллы с выпрямленными цепями.

Кристаллическая структура полимера с выпрямленными цепями является наиболее совершенной. Прочность таких полимеров приближается к теоретической и зачастую превосходит прочность стали. Следует иметь в виду, однако, что такие структуры устойчивы лишь для жесткоцепных полимеров; в гибкоцепных они разрушаются при возникновении тепловой подвижности сегментов.

Выше указывалось, что в аморфных полимерах наблюдается лишь ближний порядок в расположении структурных элементов. Макромолекулы в аморфном полимере могут иметь конформации рыхлого статистического клубка и глобулы. В каждом из этих случаев образуются принципиально различные структуры.

При рассмотрении структуры, образованной рыхлыми клубками, необходимо выяснить, изменяется ли конформация клубка при переходе от разбавленных растворов

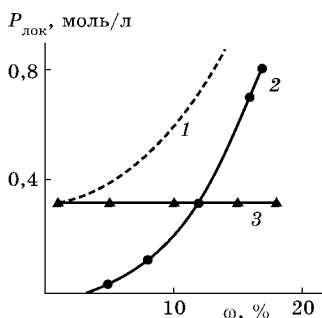


Рис. 24

Зависимость локальной плотности мономерных звеньев в клубке от массовой доли полимера в растворе. Локальная плотность:

1 — суммарная мономерных звеньев в клубке; 2 — мономерных звеньев «чужих» макромолекул; 3 — собственных мономерных звеньев.

полимеров к концентрированным и далее к полимерным стеклам. Об этом можно судить, в частности, по изменению локальной плотности звеньев в клубке<sup>19</sup>.

На рисунке 24 видно, что с увеличением концентрации раствора плотность собственных звеньев в клубке не изменяется, в то время как плотность звеньев других клубков, проникших в координационную сферу данного клубка, постоянно растет. Это означает, что при повышении концентрации раствора полимера и взаимном перекрывании клубков их

собственные размеры изменяются мало. Такой вывод имеет общий характер, он справедлив не только для концентрированных растворов, но и для расплавов и стекол аморфных полимеров. Об этом можно судить, в частности, по приведенным ниже значениям среднеквадратичных радиусов инерции  $\bar{s}$  макромолекул полистирола различной молекулярной массы в блоке и в разбавленных растворах в циклогексане; радиусы измерены методом рассеяния нейтронов:

$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{s}$ , нм (раствор)	$\bar{s}$ , нм (блок)
21	3,8	4,2
160	10,7	11,7
1100	29,7	29,3

<sup>19</sup> Локальную плотность звеньев часто определяют по уширению линий спектра ЭПР парамагнитной метки, специально вводимой в макромолекулу. В этом случае определяется плотность звеньев в сфере с радиусом, равным расстоянию, на котором метки оказывают взаимное влияние на вид спектра ЭПР. Это расстояние соизмеримо с длиной сегмента макромолекулы.

Аналогично в случае полиметилметакрилата было найдено, что в растворе *n*-бутилхлорида ( $\Theta$ -растворитель)  $\bar{s} = 12,5$  нм, тогда как в блоке  $\bar{s} = 11,0$  нм. Таким образом, в результате физических измерений (преимущественно методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов) было установлено, что



в стеклообразных аморфных полимерах макромолекулы имеют конформации гауссова клубка с размерами, аналогичными размерам клубков тех же полимеров в  $\Theta$ -растворителях, т. е. с размерами, близкими к размерам невозмущенного клубка.

Разница между клубками макромолекул в растворе и в блоке аморфного полимера состоит в том, что в первом случае координационная сфера клубка заполнена молекулами растворителя, во втором — звеньями других макромолекул. Конформации клубков в растворе постоянно изменяются; в блоке конформации «заморожены».

То очевидное обстоятельство, что клубки макромолекул в блоке аморфного полимера взаимно проницаемы и перепутаны, стало основой для построения первой качественной модели структуры аморфного полимера, получившей название *войлока*. Второе важное обстоятельство, учитываемое практически во всех моделях аморфного полимера, связано с их структурной неоднородностью. Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами структурная неоднородность полимера определяется по наличию областей с разной плотностью. Предполагается, что в областях с большей плотностью полимера имеет место более упорядоченное взаимное расположение отрезков макромолекул. Разница в плотностях упорядоченных и неупорядоченных областей аморфных полимеров не превышает 1,5%, у кристаллических полимеров эта разница достигает 30%. Поэтому можно заключить, что структура упорядоченных областей аморфных полимеров несовершенна. Об этом же свидетельствуют данные о размерах упорядоченных областей — у кристаллических полимеров они значительно больше.

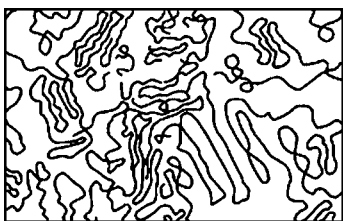


Рис. 25  
Морфологическая модель  
аморфного полимера по Иеху

Существует несколько моделей, в которых изложенные общие положения о структуре аморфных полимеров детализированы. Одной из наиболее распространенных моделей структуры аморфного полимера является модель Иеха (рис. 25), согласно которой полимер состоит из связанных между собой зерен (доменов) диаметром  $4 \dots 10$  нм. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером  $2 \dots 4$  нм. Упорядоченная область окружена пограничной областью, в которую входят концы, петли и складки цепей; толщина этой оболочки достигает  $1 \dots 2$  нм. Зерна связаны между собой проходными цепями, пространство между зернами заполнено клубками макромолекул.

Довольно часто аморфные полимеры имеют глобулярную структуру.

Как было сказано выше, плотность звеньев в глобулах близка к плотности звеньев в сухом полимере<sup>20</sup>; фактически это макрочастицы твердого полимера. Глобулы образуются в результате скручивания в клубок одной или нескольких макромолекул в условиях преобладания внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным. Такие условия создаются, например, при образовании внутримолекулярных водородных связей в макромолекулах и в средах с малым термодинамическим сродством к полимеру, т. е. в осадителях. Глобулярные структуры образуются при гетерофазной полимеризации в массе мономеров с полярными группами — акриловой и метакриловой кислот, акрилонитрила и метакрилонитрила. Из-за точечного контакта между глобулами такие полимеры обычно пористы, непрозрачны и имеют малую прочность. При одинаковых

<sup>20</sup> Напомним, что в рыхлом статистическом клубке средняя плотность звеньев достигает лишь нескольких процентов от плотности сухого полимера.

размерах глобул, что имеет место лишь в полимерах природного происхождения, возможно образование кристаллической структуры, построенной по принципу наиболее плотной упаковки сфер одинакового радиуса.

Итак, структура синтетических полимеров — кристаллического и аморфного — неоднородна и содержит упорядоченные и неупорядоченные области. Структурная неоднородность полимера оказывает большое влияние на его физические и химические свойства. Как правило, химические вещества — реагенты, стабилизаторы, пластификаторы, а также молекулы газов — концентрируются преимущественно в неупорядоченных областях, имеющих наибольший свободный объем. Следовательно, различного рода химические превращения в полимере, в том числе и приводящие к его разрушению, протекают прежде всего в неупорядоченных областях. Совершенствуя структуру полимера, можно существенно повысить его стойкость по отношению к различным разрушительным процессам — химической, термоокислительной деструкции и т. д. Упорядоченные и неупорядоченные области имеют различные физико-механические свойства, поэтому регулирование структуры полимера приводит к существенному изменению комплекса его потребительских свойств.

## 5.2. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Жидкокристаллическое состояние — это равновесное фазовое состояние вещества, промежуточное между аморфным и кристаллическим. Поэтому такое состояние часто называют мезоморфным (*греч.* «mesos» — средний, промежуточный). Молекулы, способные образовывать мезофазы, называются мезогенными, материалы на их основе — мезоморфными. Мезофазу отличают три характерных признака:

- ориентационный порядок в расположении макромолекул или их фрагментов;
- анизотропия физических свойств при отсутствии внешних воздействий;
- самопроизвольность образования.

Последнее свойство может наблюдаться при нагревании или охлаждении (эти жидкокристаллические полимеры называются термотропными), а также при растворении в определенных растворителях (такие полимеры называются лиотропными).

Различают три основных класса мезофаз — жидкие кристаллы, пластические кристаллы и конформационно неупорядоченные или «кондис»-кристаллы. Наиболее многочисленную группу составляют жидкие кристаллы. Название возникло благодаря текучести этой мезофазы при сохранении анизотропии свойств. Жидкокристаллическое состояние вещества впервые наблюдал в 1888 г. Ф. Райнитцер при плавлении производных холестерина, которые при нагревании образовывали мутные анизотропные жидкости, а затем при определенной температуре превращались в изотропный прозрачный раствор.

Свойства жидких кристаллов — как низко-, так и высокомолекулярных — изучены достаточно хорошо.

**Структура.** Мезогены располагаются в мезофазе различными способами, каждому из которых соответствует характерный рисунок — «текстура», наблюдаемая в поляризационном микроскопе. Наиболее простая — нематическая структура, для которой характерно изотропное распределение молекулярных центров и ориентация больших осей молекул в одном направлении. Для холестерической структуры характерна прецессия вектора преимущественной ориентации от слоя к слою молекул. Самую большую группу мезофаз представляют смектики, молекулы которых образуют параллельные слои, отличающиеся наклоном вектора молекулярной ориентации, внутрислойной упаковкой, согласованностью молекулярного движения (вращения) и др.

**Особенности строения жидких кристаллов.** Молекулам мезогенов свойственны определенные характеристики, необходимые для достижения жидкокристаллического состояния:

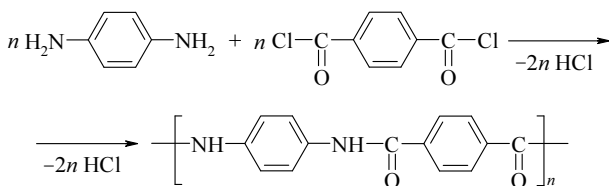
- структурная анизотропия;
- постоянный дипольный момент достаточно большой величины;
- высокая анизотропия поляризуемости.

Конфигурация таких молекул должна соответствовать стержню или диску. Обычно это достигается связыванием замещенных ароматических фрагментов «мостиками сопряжения»  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ , что обеспечивает жесткость всей конструкции. Заместителями могут быть алкильные или алкоксильные группы, а также поляризуемые группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ .

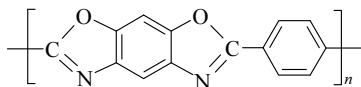
Принципы формирования жидкокристаллической структуры для жесткоцепных и гибкоцепных полимеров различны. Жесткоцепной считают макромолекулу с длиной сегмента  $K_{\text{уна}} A = 10 \dots 100$  нм и числом звеньев в сегменте  $n > 100$ , гибкоцепной — с  $A = 1,5 \dots 5$  нм и  $n = 10 \dots 15$ . Из раздела 1.5 следует, что, чем больше сегмент  $K_{\text{уна}}$  и число звеньев в сегменте, тем жестче цепь. К жесткоцепным полимерам относятся ароматические полиамиды, полиизоцианаты, биополимеры со спиральной конформацией цепи.

**Жесткоцепные жидкокристаллические полимеры.** Макромолекулы жесткоцепных полимеров можно рассматривать как жесткие стержни и, следовательно, как мезогены. Такие полимеры имеют очень высокие температуры текучести, часто превышающие температуры их разложения, поэтому образование термотропной мезофазы для них, как правило, невозможно. По этой причине жесткоцепные полимеры образуют лишь лиотропные жидкие кристаллы, что используется при разработке технологии производства высокопрочных волокон.

Рассмотрим в качестве примера ароматический полиэфир — поли-*n*-терефталамид (широко известный под торговой маркой «Кевлар»), получаемый по схеме

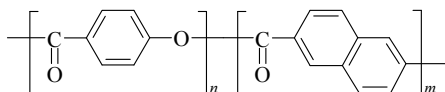


а также гетероциклический жидкокристаллический полимер с более жесткой цепью — поли-*n*-фениленбензобисоксазол



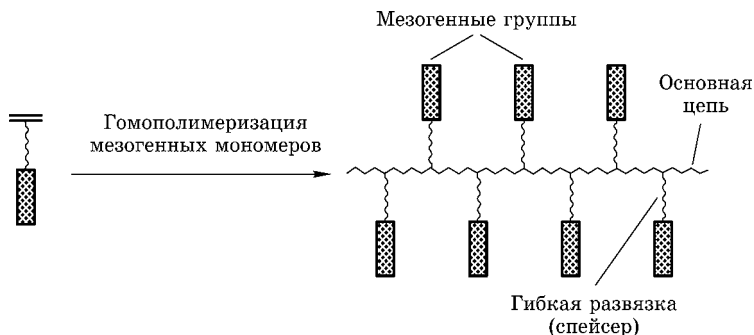
Прочность их волокон на разрыв составляет 2,8 и 3,4 ГПа, модуль упругости при растяжении — 180 и 450 ГПа соответственно. Удельная прочность таких волокон в 2...4 раза выше прочности стеклянных и стальных волокон и в 20...25 раз выше прочности полиамидных волокон типа капрона и нейлона.

Для получения термотропных жидкокристаллических полимеров с достаточно жесткой цепью, но пониженной температурой текучести (ниже температуры начала разложения), обычно прибегают к сополимеризации. Так, в качестве примера можно указать на сополимер «Вектра», имеющий следующую структуру:

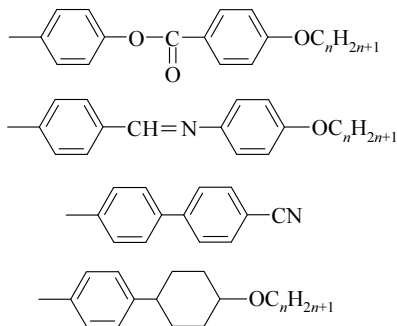


При продавливании подобных термотропных жидкокристаллических анизотропных расплавов через капилляры литьевых машин образуются волокнистые жидкокристаллические структуры, армирующие материал. В результате на выходе получают волокна, прочность которых в несколько раз превышает прочность изотропных материалов (волокон и пластиков).

**Гибкоцепные жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами.** Впервые принципы синтеза гибкоцепных жидкокристаллических полимеров были предложены химиками Московского государственного университета в 1974 г. (В. П. Шibaев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ). В качестве основной цепи используются полиакриловые, поливиниловые, полисилоксановые полимеры. С основной цепью связаны гибкие «развязки», называемые спейсерами, а с последними — мезогены:



Обычно в качестве спейсеров используют алифатические или оксиалифатические фрагменты, в качестве мезогенов — любые из низкомолекулярных мезогенов, охарактеризованных выше. Ниже представлены примеры стержнеобразных мезогенных групп:



Дискообразные мезогенные группы используются реже. Термотропные жидкокристаллические полимеры переходят в жидкокристаллическое состояние выше температуры стеклования, если они аморфны, или выше температуры текучести, если они кристаллизуются. Верхнюю температурную границу жидкокристаллического состояния полимера называют температурой просветления. В жидкокристаллических полимерах образуются те же типы мезофаз, что и в низкомолекулярных жидких кристаллах.

Используя электрические и магнитные поля, можно управлять структурой жидкокристаллических полимеров

в мезофазе, ориентируя мезогенные группы в нужном направлении. Так, ориентация электрическим полем нематического гребнеобразного полимера, находящегося между двумя токопроводящими прозрачными стеклянными пластинами, позволяет превращать мутный образец в прозрачную пленку и получать тонкопленочные оптические материалы — отражатели инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областей спектра. Воздействуя лазерным лучом на прозрачную пленку с определенной ориентацией мезоморфных групп, можно вызвать локальный перегрев полимера выше его температуры просветления. Полимер плавится, затем при перемещении луча охлаждается и вновь образует жидкокристаллическую пленку, но уже неориентированную, мутную. Таким способом при перемещении лазера формируется рисунок, что эквивалентно записи информации. Этот прием перспективен для долговременного хранения информации, получения микрофиш, картографирования.

### 5.3. ТРИ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры характерны три различных физических состояния — *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*. Первые два относят к твердому агрегатному состоянию, последнее — к жидкому. Высокоэластическое состояние является специфичным для полимеров.

Температурные области существования различных физических состояний полимеров определяются по зависимости какого-либо свойства от температуры. Наиболее простыми и надежными являются dilatометрический<sup>21</sup> и термомеханический методы. В первом случае изучают изменение объема, во втором — деформации в зависимости от температуры. Термомеханический метод был

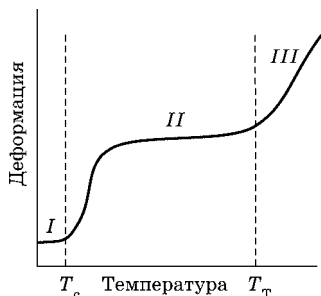
---

<sup>21</sup> Dilатометрический метод позволяет надежно определить лишь переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

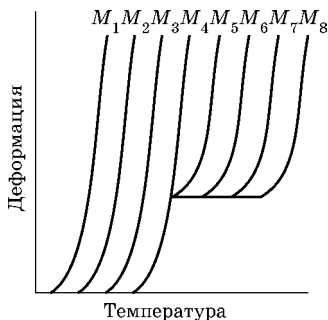
впервые разработан и широко применен для исследования полимеров В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой.

Зависимость величины деформации полимера от температуры, выраженная в графической форме, называется термомеханической кривой. На рисунке 26 приведена типичная термомеханическая кривая аморфного полимера. Кривая состоит из трех участков, соответствующих трем физическим состояниям. Участок I отвечает области стеклообразного состояния, для которого характерны незначительные обратимые деформации. Участок II относится к высокоэластическому состоянию полимеров, главной особенностью которого являются большие обратимые деформации. Участок III представляет область вязкотекучего состояния полимеров, которому свойственны необратимые деформации или течение. На рисунке 27 видно, что температура текучести  $T_T$  возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Аналогичный эффект наблюдается для температуры стеклования  $T_c$ , но лишь в области очень малых молекулярных масс. По достижении молекулярной массы, характерной для механического сегмента данного полимера, его  $T_c$  далее не изменяется.

Термомеханическая кривая существенно трансформируется в случае сшитых и кристаллических полимеров. У первых исчезает область вязкотекучего, у вторых возникает область высокоэластического состояния.



**Рис. 26**  
Термомеханическая кривая аморфного полимера (общий вид)



**Рис. 27**  
Термомеханические кривые ряда полимергомологов:  
 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6 < M_7 < M_8$ .

**Высокоэластическое состояние.** Наиболее характерным признаком высокоэластического состояния полимеров является наличие больших обратимых деформаций. Так, образец натурального каучука при растяжении может увеличить длину на 700...800%, а после прекращения действия растягивающей силы вернуться к исходному размеру. Если сравнить модули упругости (см. раздел 5.6) ряда материалов, то увидим, что их значения (в МПа), характерные для газов и каучуков, близки между собой и в то же время на много порядков меньше значений, характерных для многих твердых материалов: сталь —  $2 \cdot 10^5$ , медь —  $1 \cdot 10^5$ , стекло —  $7 \cdot 10^4$ , каучуки — 0,2, газы — 0,1.

Природа упругой деформации этих двух групп материалов различна. В твердых кристаллических телах она имеет энергетическую природу. При их деформации изменяется равновесное положение ионов, атомов или молекул, что приводит к изменению внутренней энергии системы.

В случае газов упругость проявляется как противодействие силам сжатия через увеличение давления (при расширении — наоборот). По прекращении воздействия газ возвращается к исходному состоянию в результате теплового движения его молекул. Следовательно, упругость газа имеет кинетическую природу.

Близость модулей упругости газа и каучука позволяет заключить, что упругость последнего также имеет кинетическую природу, на что указывает изменение температуры газа и каучука при деформации. Однако природа подвижности молекул в этих случаях различна. В газе молекулы перемещаются как целое; при обратимой деформации каучука перемещаются лишь сегменты макромолекулы без изменения их взаимного расположения. Природа упругой силы, обуславливающей обратимость деформации, может быть выявлена при анализе термодинамики высокоэластической деформации. Рассмотрим растяжение идеального каучука, т. е. тела, деформация которого не сопровождается изменением объема. При обратимом процессе, происходящем в условиях постоянного объема

и температуры, изменение функции Гельмгольца системы будет описываться уравнением

$$dF = dU - T\Delta S. \quad (101)$$

При растяжении каучука совершается механическая работа  $\partial A = fdl$ , где  $f$  — сила;  $dl$  — деформация (изменение длины образца). Поскольку  $dF = \partial A$ ,  $fdl = dU - T\Delta S$ ,

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right) - T \left( \frac{dS}{dl} \right). \quad (102)$$

Из уравнения (102) следует, что существует два вида упругой силы, связанные с изменением внутренней энергии и энтропии. В рассматриваемом случае  $V = \text{const}$ , следовательно, внутренняя энергия системы при растяжении не изменяется и  $\left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} = 0$ .

Но в таком случае  $f = -T \left( \frac{dS}{dl} \right)$ , т. е. упругая сила при высокоэластической деформации полимеров имеет энтропийную природу. С физической точки зрения это вполне понятно. Согласно уравнению Л. Больцмана, энтропия определяется термодинамической вероятностью системы  $W$ :  $S = k \ln W$ , где  $k$  — постоянная Больцмана. Для макромолекулы величина  $W$  пропорциональна числу конформаций при заданном расстоянии между концами макромолекулы. Очевидно, что для рыхлого клубка  $W$  и  $S$  велики, поскольку при  $\bar{r}^2 = \text{const}$  может быть реализовано множество конформаций. Максимально вытянутой и предельно свернутой макромолекуле отвечают единичные конформации. Отсюда следует, что зависимость  $W - \bar{r}^2$  для макромолекулы должна быть экстремальной. Как растяжение, так и сжатие клубка приводят к отклонению его состояния от термодинамически наиболее вероятного, и после прекращения действия деформирующей силы он возвращается в это состояние.

**Стеклообразное состояние.** Стеклообразное состояние — это твердое состояние аморфных полимеров. Переход полимеров из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное осуществляется при

понижении температуры или повышении давления и называется стеклованием. При стекловании происходит скачкообразное изменение теплоемкости, температурного коэффициента объемного расширения, коэффициента термической сжимаемости, тогда как на кривых зависимостей удельного объема, энтальпии, энтропии от температуры наблюдается лишь излом. Стеклование не является фазовым переходом, хотя скачкообразное изменение теплоемкости характерно для фазового перехода второго рода. В отличие от фазовых переходов стеклование приводит к неравновесному метастабильному состоянию вещества<sup>22</sup>.

Наиболее общий механизм стеклования полимеров основан на представлениях о роли свободного объема. Согласно этим представлениям, интенсивность движения сегментов в полимере, имеющего кооперативный характер, зависит от величины свободного объема полимера.

Свободный объем распределен по полимеру в виде микропустот. Если  $T > T_c$ , то расширение полимерного тела при нагревании в основном обусловлено увеличением свободного объема и характеризуется температурным коэффициентом объемного расширения  $\alpha_1$ . При понижении температуры свободный объем и вместе с ним подвижность сегментов уменьшаются, по достижении  $T = T_c$  свободный объем достигает минимальной величины и далее не изменяется. В этих условиях сегменты теряют подвижность, и полимер стеклуеться. Дальнейшее понижение температуры приводит к менее заметному изменению объема полимера, происходящему по закону, характерному для твердых кристаллических тел с коэффициентом объемного расширения  $\alpha_2$ . Для большого ряда полимеров температурные коэффициенты объемного расширения связаны с температурой стеклования  $T_c$  эмпирическим правилом Бойера—Симхи:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)T = 0,113. \quad (103)$$

---

<sup>22</sup> В том случае, когда его кристаллизация возможна, но кинетически затруднена.

Для полярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием хорошее подтверждение получает теория, впервые развитая С. Н. Журковым. Согласно этой теории стеклование полимера, т. е. прекращение теплового движения сегментов, обусловлено образованием пространственной сетки слабых межмолекулярных связей между макромолекулами — дипольных или донорно-акцепторных (в том числе и водородных). При температуре, близкой к температуре стеклования, энергия межмолекулярных связей в полимере соизмерима с энергией теплового движения сегментов. При повышении температуры энергия теплового движения сегментов превышает энергию межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего пространственная сетка макромолекулярных связей разрушается и сегменты макромолекул обретают подвижность.

В соответствии с теорией С. Н. Журкова, с увеличением полярности полимера и, следовательно, жесткости цепи значение  $T_c$  полимеров возрастает. Это объясняется увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах и, следовательно, разрушением сетки межмолекулярных связей при более высоких температурах.

**Вязкотекучее состояние.** При температуре выше  $T_c$  или температуре плавления  $T_{пл}$  полимеры переходят в вязкотекучее состояние, для которого характерны преимущественно необратимые деформации, т. е. течение.

В процессе течения происходит перемещение сегментов в одном преимущественном направлении, что приводит к поступательному движению макромолекул в целом. Для того чтобы сегменты перемещались, необходимо наличие двух условий — тепловой энергии, достаточной для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, и «дырок», куда перемещаются сегменты. Последнее условие является определяющим в области температур, близких к температуре стеклования. Эта область ограничена условием  $T_c < T < (T_c + 120^\circ\text{C})$ .

При  $T > (T_c + 120^\circ\text{C})$  скорость перемещения сегментов в основном определяется энергетическим фактором.

В этих условиях зависимость вязкости полимера от температуры описывается формулой Френкеля — Эйринга, выведенной на основе активационной теории:

$$\eta \sim e^{-\Delta G_b/RT} \sim e^{\Delta S_b/R} e^{-\Delta H_b/RT}, \quad (104)$$

где  $\Delta G_b$  — функция Гиббса;  $\Delta S_b$  — энтропия;  $\Delta H_b$  — энтальпия активации вязкого течения. Построение зависимости  $\ln \eta - \frac{1}{T}$  дает возможность определить энтальпию активации вязкого течения. Оказалось, что при переходе от низкомолекулярных жидкостей к высокомолекулярным соединениям аналогичного химического строения  $\Delta H_b$  возрастает лишь для первых членов полимергомологического ряда и по достижении  $\bar{p} = 20 \dots 30$  далее не изменяется. Этот факт прямо указывает на то, что в расплавах полимеров макромолекулы перемещаются в результате направленной диффузии сегментов.

Вязкостные свойства расплавов полимеров имеют много общего с вязкостными свойствами их растворов. В обоих случаях при достижении определенной (критической) молекулярной массы полимера  $M_{кр}$  образуется пространственная флуктуационная сетка зацеплений макромолекул. Зависимость вязкости расплава от молекулярной массы в областях до и после  $M_{кр}$  существенно различается. Так,  $\eta \sim M$  при  $M < M_{кр}$  и  $\eta \sim M^{3,5}$  при  $M > M_{кр}$ . Значения  $M_{кр}$  обычно значительно превышают длину сегмента.

Расплавы полимеров с  $M > M_{кр}$  обнаруживают эластические свойства, т. е. способность к большим обратимым деформациям, что также связано с наличием сплошной сетки зацеплений макромолекул. Вязкость расплавов, как и концентрированных растворов, зависит от приложенного давления (напряжения сдвига, рис. 16).

Вязкотекучее состояние полимеров исключительно важно с точки зрения переработки полимеров в изделие. Все современные высокопроизводительные методы переработки термопластов, такие как экструзия, литье под давлением, вакуум-формование и другие, связаны с переводом полимера в расплав.

#### 5.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ КАК РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

Выше указывалось, что специфичным для полимеров является наличие больших обратимых деформаций, протекающих во времени. Этот вид деформации не только полностью определяет физико-механические свойства полимера в высокоэластическом состоянии, но и в значительной мере — в вязкотекучем и, как мы увидим далее, в стеклообразном.

Наиболее существенное отличие высокоэластической деформации полимеров от упругой деформации кристаллических тел состоит в том, что первая развивается во времени, тогда как вторая мгновенно, со скоростью звука. Существенно меньшая скорость развития высокоэластической деформации связана с необходимостью перемещения сегментов макромолекул. Каждому значению приложенного напряжения отвечает определенная равновесная структура полимера с характерными для нее конформациями макромолекул.



Процесс структурной перестройки вещества при переходе из одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий называют релаксацией.

Высокоэластическая деформация, в ходе которой происходит перестройка структуры образца, является релаксационным процессом. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации  $\tau$ , необходимым для перестройки структурных элементов. Элементами структуры являются звенья, сегменты, макромолекулы, различного рода структурные и надмолекулярные образования. Каждому из них соответствует свое время релаксации, поэтому для полимера в целом характерен *спектр времен релаксации*. Тем не менее обычно пользуются усредненным временем релаксации, принимая за него время, в течение которого какое-либо свойство полимера изменилось в определенное число раз.

Рассмотрим в качестве примера релаксацию напряжения. Если быстро растянуть каучук и затем зафиксировать его размеры, то связанный с ним динамометр покажет вначале величину напряжения  $\sigma_0$ . Однако с течением времени напряжение будет уменьшаться согласно следующей зависимости:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\tau/t}. \quad (105)$$

Из уравнения (105) следует, что время релаксации  $t$  равно отрезку времени, в течение которого первоначальное напряжение уменьшится в  $e$  раз.

Не менее ярко значение релаксации проявляется в обратном примере — развитии деформации при заданном напряжении.

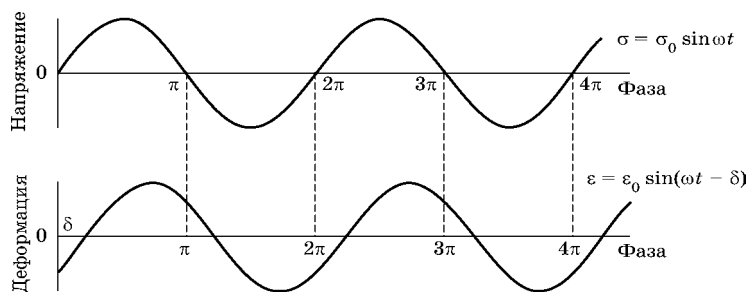
Из-за релаксационного характера высокоэластической деформации время достижения равновесного значения деформации  $\varepsilon_{\max}$  может быть очень значительным. Его можно существенно сократить путем повышения температуры, поскольку при этом возрастает скорость релаксации. Само значение  $\varepsilon_{\max}$  при этом изменяется мало. Следовательно, роль времени воздействия и температуры для достижения равновесных или предельных величин деформации одинакова. Это положение составляет суть принципа *температурно-временной суперпозиции*<sup>23</sup>, с использованием которого могут быть рассчитаны вязко-упругие характеристики полимерных систем в широком диапазоне времен воздействия и температуры по экспериментальным данным, полученным в узком интервале этих значений. Соответствующие уравнения (обычно эмпирического характера) получили название формул приведения.

Таким образом, очевидно, что развитие высокоэластической деформации, как правило, отстает во времени от изменения напряжения. Особенно наглядно это проявляется при периодических испытаниях, к которым относится, например, получивший широкую известность частотно-температурный метод Александра — Лазуркина. В этом ме-

---

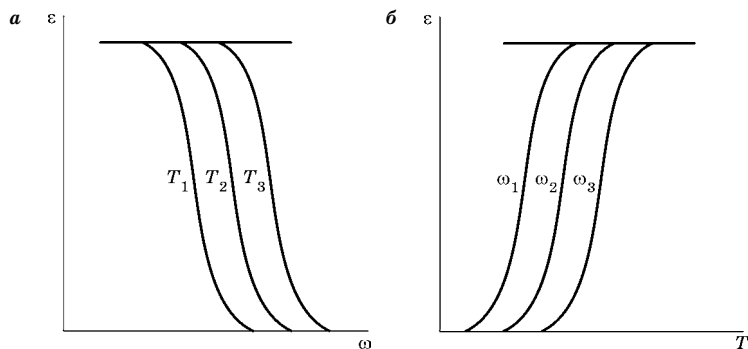
<sup>23</sup> Принцип, устанавливающий эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров.

тоде напряжение изменяется по гармоническому закону, т. е. по синусоиде (рис. 28). По такому же закону изменяется величина деформации во времени, однако в силу релаксационного характера высокоэластической деформации, вызывающего ее запаздывание, вторая зависимость сдвинута по фазе относительно первой на угол  $\delta$ . Релаксационный характер высокоэластической деформации проявляется также в зависимости амплитуды от частоты и температуры, что иллюстрируют данные рисунка 29. При малых временах воздействия (большие частоты) и низкой температуре высокоэластическая деформация не успевает развиться, она остается минимальной и является



**Рис. 28**  
Сдвиг между напряжением и деформацией при циклическом нагружении:

$\omega$  — круговая частота.



**Рис. 29**  
Частотная (а) и температурная (б) зависимости амплитуды деформации:

$T_1 < T_2 < T_3$ ;  $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$ .

деформацией упругого гукковского тела. При высокой температуре и малых частотах (большие времена воздействия) деформация развивается полностью и является равновесной. В промежуточной области наблюдается сильная зависимость амплитуды деформации от частоты и температуры. Для этой области характерны значительные механические потери, т. е. необратимый переход механической энергии в тепловую.

Механические потери количественно характеризует величина  $\operatorname{tg}\delta$ . Это связано с тем, что при отстаивании деформации от напряжения возрастает интенсивность направленного принудительного перемещения сегментов. В результате возникающего при этом внутреннего трения часть механической энергии необратимо переходит в тепловую. Механические потери могут привести к значительному разогреву изделий из каучука, эксплуатируемых в циклическом режиме, поэтому их необходимо учитывать. Так, шина автомобиля при движении на высокой скорости может разогреваться до  $100^{\circ}\text{C}$  и более.

### 5.5.

## ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Под пластификацией понимают один из способов модификации полимеров, связанный с введением в них низкомолекулярных веществ, в результате чего снижаются температуры стеклования и текучести полимера, улучшаются его эластические и пластичные свойства. Пластификаторы можно вводить в мономерную смесь перед синтезом полимера или в готовый полимер, находящийся в дисперсном состоянии (латексы), растворе или расплаве.

Существующие представления о механизме пластификации тесно связаны с теорией стеклования. Так, согласно С. Н. Журкову, механизм пластификации полярных полимеров состоит в экранировании полярных функциональных групп макромолекул молекулами пластификатора, что предотвращает образование узлов пространственной сетки. В соответствии с этой теорией

$$\Delta T_c = kn, \quad (106)$$

где  $\Delta T_c$  — снижение температуры стеклования;  $n$  — число молей пластификатора;  $k$  — коэффициент, не зависящий от природы пластификатора.

Согласно представлениям В. А. Каргина и В. Н. Малинского, для неполярных полимеров роль пластификатора сводится к повышению подвижности сегментов. В этом случае

$$\Delta T_c = k\varphi, \quad (107)$$

где  $\varphi$  — объемная доля пластификатора;  $k$  — коэффициент, не зависящий от природы пластификатора.

Более общий характер имеют теоретические положения, основанные на представлениях о роли свободного объема в полимере. Согласно этим представлениям введение пластификатора увеличивает свободный объем полимера, что повышает подвижность сегментов и ведет к уменьшению температур стеклования и текучести.

Все сказанное относится к тем системам, где пластификатор термодинамически совместим с полимером. Однако в некоторых случаях эффективными пластификаторами также оказываются вещества, имеющие малое термодинамическое сродство к полимеру или практически несовместимые с ним. Характерной особенностью таких пластификаторов является их высокая эффективность при использовании в малых количествах. Так, добавка 0,05% касторового масла снижает  $T_c$  нитрата целлюлозы на 80°. Предполагается, что механизм пластификации в данном случае связан с его сорбцией в областях, разделяющих элементы надмолекулярной структуры полимера, т. е. пластификатор играет роль смазки, повышающей их подвижность. Такая пластификация называется структурной.

## 5.6. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

К механическим свойствам полимеров относят комплекс свойств, определяющих их механическое поведение при действии внешних сил.

Принципиальные особенности полимерного состояния вещества определяют ряд характерных черт механических

свойств полимеров, к которым в первую очередь относятся: способность к большим обратимым деформациям, релаксационный характер деформации, т. е. ее зависимость от времени воздействия, способность полимеров приобретать анизотропию свойств<sup>24</sup> и сохранять ее при прекращении воздействия.

Для механических свойств полимеров в высокоэластическом состоянии характерно отчетливое проявление первых двух из перечисленных особенностей, в стеклообразном — всех трех. Под действием механических сил все тела деформируются, а при сильных или длительных воздействиях — разрушаются. В соответствии с этим различают *деформационные* и *прочностные* свойства полимеров.

**Деформационные свойства полимеров.** Из этих свойств важнейшими являются *упругость* и *эластичность* (высокоэластичность), т. е. способность тела восстанавливать форму и размеры после прекращения действия внешних сил. Эти понятия не равнозначны. Как уже упоминалось, под упругостью обычно подразумеваются деформации, развивающиеся со скоростью звука, т. е. мгновенные; под эластичностью — высокоэластические деформации, происходящие более медленно. Количественно упругость и эластичность полимеров оцениваются модулем упругости  $E$  (модулем Юнга), определяемым согласно закону Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (108)$$

где  $\sigma$  — механическое напряжение;  $\varepsilon$  — относительная деформация.

Как следует из таблицы 16, для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии,  $E = 10^3$  МН/м<sup>2</sup>, для резин  $E = 1 \dots 10$  МН/м<sup>2</sup>. Модуль упругости характеризует противодействие полимера изменению размера и формы под действием внешней силы. С этой точки зрения полимерные материалы делят на жесткие с  $E > 10^3$  МН/м<sup>2</sup> и мягкие, для которых  $E < 10^2$  МН/м<sup>2</sup>.

<sup>24</sup> Неодинаковость упругих свойств в различных направлениях (в отличие от изотропных свойств, характерных для каучука).

Таблица 16

## Характеристика механических свойств некоторых полимеров

Полимер	$\sigma$ , МН/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %	$E$ , МН/м <sup>2</sup>
Резина из натурального каучука	34	650	7
Полиэтилен:			
низкой плотности	14	300	200
высокой плотности	26	400	700
Полистирол	50	1,5	3000
Полиметилметакрилат	70	4	2700
Капрон:			
пластик	60	100	900
волокно	800	20	3500
Полиэтилентерефталат:			
пленка	170	100	3500
волокно (лавсан)	900	15	10 000
Поливинилхлорид	50	20	2500

Наглядной характеристикой деформационных свойств полимеров является кривая деформации, связывающая деформацию и напряжение для образца, который растягивают с постоянной скоростью. Вид кривых деформации аморфного полимера при различных температурах представлен на рисунке 30. Кривые деформации полимера в одном физическом состоянии, но при разных температурах принципиально различны. При температурах ниже некоторой определенной величины, называемой температурой хрупкости ( $T_x$ ), разрушению полимера предшествуют малые деформации, связанные с проявлением упругости (кривая 1). При  $T_c > T > T_x$  непосредственно за участком  $Oa$ , отвечающим упругим деформациям стеклообразных полимеров, начинается

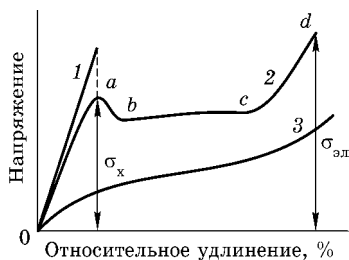


Рис. 30  
Зависимость деформации от напряжения:  
1 —  $T < T_x$ ; 2 —  $T_c > T > T_x$ ; 3 —  $T > T_c$   
(сшитый каучук).

область *bc* больших деформаций, развивающихся при практически постоянном напряжении (кривая 2).



Явление возникновения больших обратимых деформаций в полимерных стеклах под действием механического напряжения было названо А. П. Александровым вынужденной эластичностью. Это явление объясняется тем, что при действии больших механических напряжений на стеклообразный полимер сегменты его макромолекул приобретают определенную подвижность.

Важно помнить, что деформация вынужденной эластичности при  $T < T_c$  необратима, и лишь при  $T > T_c$  образец восстанавливает форму и размеры.

Таким образом,



температуру хрупкости можно охарактеризовать как температуру, выше которой в полимере развивается вынужденная эластичность.

В результате хрупкое разрушение, сопровождаемое малыми деформациями, переходит в высокоэластическое разрушение, которому предшествуют большие деформации. Очевидно, что стеклообразные полимеры следует эксплуатировать при  $T_c > T > T_x$ , ибо при  $T < T_x$  небольшие деформации приводят к разрушению полимера. Обычно  $T_x$  определяют как температуру, при которой наблюдается излом на кривых зависимостей  $\sigma - T$  и  $\varepsilon - T$ . Значения  $T_x$

Таблица 17

Температуры хрупкости и интервалы вынужденной эластичности некоторых полимеров

Полимер	$T_x, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_x - T_c, ^\circ\text{C}$
Полистирол	90	100	10
Полиметилметакрилат:			
неориентированный	10	100	90
ориентированный	-50	100	160
Поливинилхлорид	-90	81	171
Резина из натурального каучука	-80	-62	18

для некоторых полимеров приведены в таблице 17. Видно, что интервал  $T_c - T_x$  для полистирола невелик, так что хрупкость этого многотоннажного полимера в необходимых случаях уменьшают путем распределения в нем частиц каучука размером  $10^{-4}$  см. Из этой же таблицы следует, что ориентация полимера также приводит к снижению  $T_x$ . С изменением молекулярной массы  $T_x$  изменяется вначале аналогично  $T_c$ , достигая максимального значения при молекулярной массе, близкой к таковой механического сегмента, затем постепенно снижается.

**Ориентация.** Рассмотрим более детально явления, отвечающие участку  $bc$  кривой 2 (см. рис. 30). Появление и увеличение подвижности сегментов с ростом напряжения приводит к возрастанию скорости релаксации в полимере. Когда скорость релаксации напряжения сравнивается со скоростью деформации, на кривой деформации возникает плато. Напряжение, равное высоте плато, называют *пределом вынужденной эластичности*  $\sigma_{эл}$ .

Поскольку перемещение сегментов под действием приложенного напряжения носит направленный характер, его следствием является ориентация макромолекул вдоль направления вытяжки. С началом ориентации рабочая часть образца скачкообразно утончается и на ней появляется шейка, в области которой все макромолекулы ориентированы. В момент образования шейки скорость релаксации максимальна; напряжение в образце уменьшается настолько существенно, что на кривой деформации наблюдается спад (область  $ab$ ). При дальнейшем растяжении образца ориентация макромолекул продолжается, в результате чего шейка распространяется на всю его рабочую часть (область  $bc$ ). По окончании ориентации напряжение в образце снова возрастает, и по достижении предела прочности он разрушается (область  $cd$ ).

Явление ориентации, возникновение шейки, наличие плато на кривых деформации характерны как для аморфных, так и для кристаллических полимеров, однако для последних ориентированная структура выражена наиболее ярко. Модель структуры ориентированного кристаллического полимера предложил А. Петерлин (см. рис. 31).

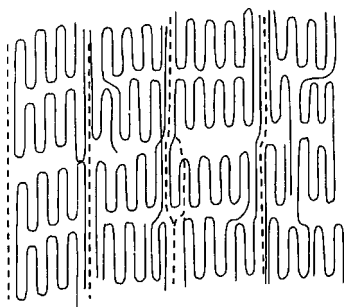


Рис. 31  
 Модель строения  
 ориентированных полимеров  
 А. Петерлина

Основным элементом структуры является фибрилла, состоящая из чередующихся областей аморфного и кристаллического полимера. Макромолекулы в кристаллических областях фибриллы уложены в складчатых конформациях таким образом, что их оси совпадают с главной осью фибриллы и направлением вытяжки. Одна и та же макромолекула может быть включена в несколько кристаллических и аморфных областей.

В поперечном направлении фибриллы также разделены областями аморфного полимера.

Такое строение ориентированного кристаллического полимера объясняет особенности его механических свойств. Так, прочность ориентированного полимера в направлении вытяжки (продольная) на порядок выше поперечной прочности. Это объясняется тем, что нагрузка в продольном направлении воспринимается большим числом частично выпрямленных цепей, а в поперечном — редкими проходными цепями, связывающими фибриллы. Слабая связь фибрилл в поперечном направлении объясняет хорошо известные факты расщепления под нагрузкой волокон кристаллических полимеров.



Ориентация в процессе вытяжки широко применяется в промышленном производстве волокон для их упрочнения.

Из данных таблицы 16 видно, что прочность капроновых и лавсановых волокон на порядок выше прочности пленок и пластиков из тех же полимеров. Для листовых материалов в настоящее время разработаны приемы двухосной ориентации.

**Прочность.** Под прочностью понимают свойство материала противостоять разрушению под действием механического напряжения. Прочность количественно оценива-

ют *пределом прочности* (т. е. напряжением, при котором происходит хрупкое разрушение или необратимая деформация образца), *предельной деформацией* образца при разрушении, а также *долговечностью* материала.

Значения предела прочности (разрушающее напряжение  $\sigma$ ), а также предельной относительной деформации ( $\varepsilon$ ) для некоторых полимеров показаны в таблице 16. Из данных рисунка 30 можно сделать вывод, что с повышением температуры прочность полимеров уменьшается, а предельная деформация возрастает.



**Долговечность** является наиболее фундаментальной характеристикой прочностных свойств материалов. Для полимеров она равна времени от нагружения до разрушения образца при постоянном напряжении.

Для многих материалов, в том числе и полимеров, суммарную зависимость долговечности  $\tau_d$  от напряжения и температуры выражают уравнением Жюркува:

$$\tau_d = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}, \quad (109)$$

где  $U_0$ ,  $\tau_0$ ,  $\gamma$  — параметры, определяющие прочностные свойства материалов.



Величина  $U_0$  близка энергии химической связи разрушаемого материала, величина  $\tau_0$  — периоду тепловых колебаний атомов в твердых телах ( $\sim 10^{-13}$  с).

Параметры  $\tau_0$  и  $U_0$  практически не зависят от индивидуальных особенностей полимера. В то же время значение параметра  $\gamma$  в уравнении (109) весьма чувствительно к структуре и строению полимера. Этот параметр имеет двойственный физический смысл. Он определяется, с одной стороны, активационным объемом, т. е. объемом, в котором протекает единичный акт разрыва связи, с другой — величиной перенапряжения, развивающегося в структурно-дефектных областях. Выражение (109) отражает *термофлуктуационный* механизм разрушения полимеров. Согласно этому механизму роль напряжения сводится

к предварительному ослаблению химических связей вследствие некоторого смещения соединяемых ими атомов. Тепловая флуктуация, т. е. самопроизвольное концентрирование энергии, разрывает деформированную химическую связь, а механическое напряжение препятствует ее повторному образованию.

Об ослаблении химических связей под действием приложенного напряжения свидетельствует изменение частот валентных колебаний этих связей, фиксируемое методом инфракрасной спектроскопии. О разрыве химических связей можно судить по возникновению свободных радикалов, которые обнаруживаются методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для полимеров термофлуктуационное разрушение сопровождается релаксационными процессами, поэтому конкретные молекулярные механизмы разрушения могут иметь специфические особенности, связанные со степенью сегментальной подвижности. При этом прежде всего необходимо различать хрупкое, нехрупкое разрушение и разрушение полимера в высокоэластическом состоянии.

Хрупкое разрушение начинается с микротрещин; наиболее развитые из них под действием ударной нагрузки переходят в магистральную трещину, распространяющуюся со скоростью, близкой к скорости звука. При неудачных нагрузках хрупкое разрушение происходит в две стадии. На первой стадии реализуется рассмотренный выше термофлуктуационный механизм роста трещины; при этом в ее вершине концентрируются напряжения, существенно превышающие средние по сечению образца. С развитием трещины площадь сечения образца уменьшается, что приводит к увеличению напряжения. После того как последнее принимает значение выше критического, превышающее теоретическую прочность материала, скорость распространения трещины резко возрастает и разрушение образца продолжается по рассмотренному механизму.

При  $T > T_x$  наблюдается нехрупкое разрушение полимеров, для которого характерно развитие релаксационных процессов. Роль этих процессов в основном сводится к снижению перенапряжения в вершинах микротрещин за счет

вынужденной высокоэластической деформации, что не позволяет им перерасти в магистральные. Поэтому главной особенностью данного механизма, названного релаксационным механизмом разрушения полимеров, является наличие больших деформаций, предшествующих разрушению, и возникновение в некоторых случаях так называемых трещин «серебра», вызывающих помутнение образца.

С рассмотренным механизмом сходен механизм разрушения полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Разрушение начинается с образования на поверхности образца микроразрывов, армированных тяжами, которые разрываются по термофлуктуационному механизму. В результате сечение образца уменьшается, а напряжение возрастает, и когда оно достигает некоторого критического значения, наступает стадия быстрого разрушения, для которого характерно развитие магистральной трещины без образования тяжей. Поскольку в данном случае высокоэластическая деформация возможна при любых напряжениях, ярко выраженное плато на кривых деформирования эластомеров отсутствует (рис. 29, кривая 3).

## 5.7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

По величине удельной электрической проводимости  $\chi$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) или обратной ей величине удельного сопротивления  $\rho$  ( $\text{Ом}\cdot\text{см}$ ) полимеры могут быть проводниками ( $\rho = 10^3 \dots 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), полупроводниками ( $10^3 \dots 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) или диэлектриками ( $> 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Полимеры являются материалами с ценными диэлектрическими (изолирующими) свойствами, которые характеризуются удельным объемным  $\rho_V$  и удельным поверхностным сопротивлением  $\rho_S$ , электрической прочностью, диэлектрической проницаемостью и уровнем диэлектрических потерь.

Объемная проводимость полимеров обычно имеет ионную природу, причем ионы, как правило, являются примесными. Она сильно зависит от наличия примесей, особенно воды, и уменьшается с ростом температуры.

Таблица 18

**Некоторые электрические свойства полимерных диэлектриков  
при комнатной температуре**

Полимер	$E_p$ , кВ/мм	$\rho_V$ , Ом·см	$\epsilon'$ при $10^8$ Гц
Полиэтилен	650	$10^{17} \dots 10^{18}$	—
Полистирол	600	—	2,56
Политетрафторэтилен	—	$10^{17}$	2,10
Поливинилхлорид	650	$10^{11} \dots 10^{16}$	3,00...3,30
Полиметилметакрилат	1000	—	2,84
Целлюлоза	120...320	—	6,00

Удельное поверхностное сопротивление полимера зависит не только от его природы и наличия адсорбированных примесей, но также и от влажности воздуха. Поскольку поверхностные загрязнения легко удалить, значения  $\rho_S$  полимеров с очищенной поверхностью и в сухой атмосфере значительно выше значений  $\rho_V$ .

Важной характеристикой диэлектриков является электрическая прочность  $E_p$  — минимальная напряженность внешнего электрического поля, при которой происходит его пробой или, другими словами, диэлектрик становится проводником (табл. 18).

**Диэлектрическая проницаемость.** Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  — безразмерная величина, равная отношению емкости электрического конденсатора, заполненного диэлектриком, к емкости того же конденсатора в вакууме. Диэлектрическая проницаемость обусловлена поляризацией и ориентацией молекул диэлектрика во внешнем поле. У молекул неполярных диэлектриков электрический момент диполя индуцируется за счет частичного разделения (деформации) зарядов в молекуле под действием внешнего поля. Результирующий электрический момент, возникающий в этом случае, называется *деформационным моментом*.

Молекулы полярных диэлектриков имеют постоянный момент диполя и в отсутствие поля. Поэтому действие поля в первую очередь сводится к ориентации уже существующих диполей. Возникающую в этом случае поляризацию

называют дипольной или тепловой, а суммарный электрический момент — *ориентационным*.

Таким образом, очевидно, что постоянные и наведенные моменты диполя диэлектрика ориентируются в соответствии с направлением приложенного поля. Однако в случае полимеров этот процесс затруднен из-за большого размера молекул и сегментов, в результате чего он продолжается некоторое время. Поэтому при действии на полимерный диэлектрик переменного электромагнитного поля возникает сдвиг фаз между вектором электрической составляющей и вектором суммарного электрического момента, обусловленного поляризацией диэлектрика, на угол  $\delta'$ , называемый *углом диэлектрических потерь*. Это приводит к потере части энергии внешнего электромагнитного поля, приложенного к полимерному диэлектрику, вследствие ее перехода в теплоту (диэлектрические потери). Количественно эти потери характеризуются *тангенсом угла диэлектрических потерь*<sup>25</sup>  $\operatorname{tg}\delta'$  и *коэффициентом диэлектрических потерь*  $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg}\delta'$ . Для удобства математической обработки введено также понятие *обобщенной диэлектрической проницаемости*:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (110)$$

где  $i = \sqrt{-1}$ . Из формулы (110) следует, что  $\varepsilon^*$  включает действительную и мнимую части.

Диэлектрические потери существенно зависят от частоты приложенного поля ( $\omega$ ) и температуры, что обусловлено релаксационным характером дипольной поляризации. Поскольку эти потери связаны в основном с наличием ориентационной поляризации, характерной для полярных полимеров, значения  $\operatorname{tg}\delta'$  для них больше, а зависимость  $\operatorname{tg}\delta'$  —  $\omega$ ,  $T$  выражена гораздо более ярко по сравнению с неполярной. При низкой температуре и/или большой частоте ориентационная (тепловая) поляризация не успевает развиться, поэтому в этих условиях все полимеры

<sup>25</sup> Диэлектрические потери, как и механические, связаны с возникновением внутреннего трения при перемещении тех или иных групп атомов под действием полей.

ведут себя как неполярные. В области высоких температур и низких частот тепловая поляризация развивается полностью. Таким образом,  $\epsilon' \rightarrow \min$  при  $\omega \rightarrow \infty$  и  $\epsilon' \rightarrow \max$  при  $\omega \rightarrow 0$  (температура постоянна), и наоборот,  $\epsilon' \rightarrow \min$  при  $T \rightarrow 0$  и  $\epsilon' \rightarrow \max$  при  $T \rightarrow \infty$  (частота постоянна). Минимальное значение  $\epsilon'$  обозначают как  $\epsilon_\infty$ , а максимальное — как  $\epsilon_0$ .

Зависимость  $\epsilon' - \omega, T$  при промежуточных значениях коррелирует со временем релаксации и, следовательно, с подвижностью различных групп в полимере. Каждой форме теплового движения отвечает свой процесс дипольной поляризации и соответствующий ему перегиб на кривой  $\epsilon' - \omega, T$  и максимум на кривой  $\epsilon'' - \omega, T$  или  $\text{tg}\delta' - \omega, T$ . При  $T > T_c$  основной формой теплового движения в полимере является сегментальная. Связанные с ним дипольная поляризация и диэлектрические потери называют *дипольно-сег-*

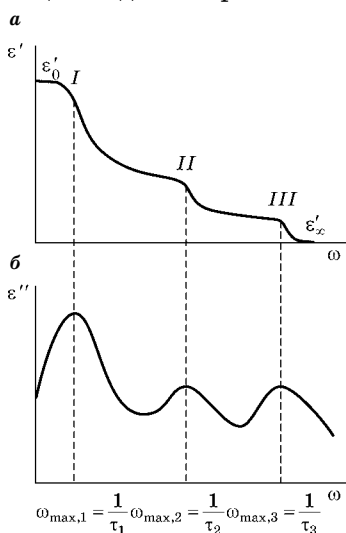


Рис. 32

Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от циклической частоты при  $T = \text{const}$  (а) и от температуры при  $\omega = \text{const}$  (б) для полимерного диэлектрика

*ментальными*. При  $T < T_c$  сегментальная подвижность вырождается, но сохраняется некоторая подвижность заместителей, а также цепей, заключенных между узлами сетки межмолекулярных связей. Поляризацию и потери, вызванные этими видами теплового движения в полимерах, называют *дипольно-групповыми*. На рисунке 32 приведены условные зависимости  $\epsilon' - \omega, \epsilon'' - \omega$  при  $T = \text{const}$  и  $\epsilon' - T, \epsilon'' - T$  при  $\omega = \text{const}$ . Из рисунка 32 следует, что для данного полимера характерны три независимые области релаксации. Соответствующие времена релаксации могут быть определены по уравнению  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega_{\max}$  соответствует макси-

муму на кривых зависимости  $\varepsilon'' - \omega$ ,  $T$  или перегибу на кривых зависимости  $\varepsilon' - \omega$ ,  $T$ .

Влияние природы полимера на величину и положение максимумов поляризуемости и  $\operatorname{tg}\delta'$  во многом аналогично такому влиянию на температуру стеклования полимера.

**Электрические моменты диполя полимеров.** Постоянные или наведенные диполи молекул создают электрический момент, называемый моментом диполя ( $\mu$ ). Постоянный момент диполя, т. е. существующий и в отсутствие внешнего электрического поля ( $\mu_0$ ), для низкомолекулярных молекул:

$$\mu_0 = ql, \quad (111)$$

где  $q$  — величина заряда;  $l$  — расстояние между разделенным положительным и отрицательным зарядами (длина диполя).

Для жесткой вытянутой макромолекулы момент диполя  $\bar{\mu}$  складывается из моментов диполя составляющих ее звеньев, поскольку такие макромолекулы ориентируются в поле как единое целое. Показано, что в этом случае

$$\bar{\mu}^2 = p^2 \mu_0^2, \quad (112)$$

где  $\mu_0$  — постоянный момент диполя мономерного звена;  $p$  — число звеньев в цепи.

Из формулы (112) видно, что полимеры с жесткими палочкообразными макромолекулами должны обладать необычайно большими моментами диполя. Это действительно обнаружено для синтетических полипептидов, макромолекулы которых имеют форму вытянутой спирали. Их моменты диполя достигают  $10^{-27}$  Кл·м. Моменты диполя гибкоцепных полимеров на 1...2 порядка ниже. Теоретические расчеты показывают, что для цепей со свободно сочлененными звеньями

$$\bar{\mu}^2 = p\mu_0^2, \quad (113)$$

а при условии заторможенного вращения звеньев, т. е. для реальных гибкоцепных полимеров,

$$\bar{\mu}^2 = p\mu_{\text{эф}}^2 = p\mu_0^2 g, \quad (114)$$

где  $\mu_{\text{эф}}$  — эффективный момент диполя мономерного звена;  $g$  — корреляционный параметр. Величина  $g$  зависит от степени заторможенности свободного вращения в цепи и, следовательно, определяется природой мономерного звена и внутримолекулярным взаимодействием. Сравнение  $\mu_{\text{эф}}$  ряда полимеров и  $\mu_0$  насыщенных соединений, аналогичных по строению мономерным звеньям, показало, что  $\mu_{\text{эф}} < \mu_0$  и, следовательно,  $g < 1$ . Так, для полиметилметакрилата  $\mu_{\text{эф}} = 4,44 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а для метилового эфира изомасляной кислоты  $\mu_0 = 5,68 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, и в этом случае  $g = 0,61$ .

**Электропроводящие полимеры.** Как указывалось выше, значение удельного сопротивления  $10^8 \dots 10^3$  Ом·см характерно для полупроводников. Полимерные полупроводники обычно содержат систему сопряженных связей или являются комплексами с переносом заряда (КПЗ). Наиболее изучены полимерные полупроводники с системой сопряженных связей. Они могут быть получены тремя методами: путем полимераналогичных превращений, полимеризации по тройным связям  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , поликонденсации ароматических соединений. Характерным свойством полимеров с системой сопряжения является наличие парамагнитных центров, что можно определить методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Их электрические свойства — электронная проводимость, фотоэлектрический эффект, т. е. увеличение проводимости при действии электромагнитного излучения, уменьшение проводимости с повышением температуры. Как правило, проводимость таких полимеров может быть существенно увеличена при образовании КПЗ<sup>26</sup>, чему способствуют низкие потенциалы ионизации и высокое сродство к электрону полимеров с системой сопряженных связей. Помимо свойств проводников, для них характерны также некоторые свойства диэлектриков, в частности высокий уровень диэлектрических потерь.

На практике полимеры с полупроводниковыми свойствами используются главным образом при создании ма-

---

<sup>26</sup> Проводимость таких систем приближается к проводимости металлов.

териалов с антистатическими свойствами. В принципе возможно их использование в качестве элементов фотоэлектрических датчиков, выпрямляющих устройств и т. д.

Электропроводящие полимерные материалы с удельным сопротивлением  $10^{-3} \dots 10^3$  Ом·см в настоящее время создаются главным образом на основе наполненных полимерных композиций. В качестве наполнителя применяются тонкодисперсные металлы (преимущественно Cu, Ni, Ag), а также сажа и графит. Электрическая проводимость материала возникает за счет контактного взаимодействия частиц наполнителя, ее максимальные значения достигаются при доле наполнителя свыше 50%. Содержание наполнителя можно уменьшить путем создания токопроводящих дорожек в композициях, включающих ферромагнитный наполнитель, воздействием магнитного поля. Электропроводящие полимерные материалы используются для изготовления нагревательных элементов, гибких электродов, печатных электрических схем и т. д.

---

---

## ГЛАВА ШЕСТАЯ

# ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

### 6.1. СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

**П**ервые природные полимеры появились с началом жизни на Земле, поскольку биологическая жизнь базируется на трех типах полимеров: ДНК, РНК, белки. Развитие растительности привело к появлению таких природных полимеров, как целлюлоза и каучук.

Искусственные полимеры были созданы в XIX в. и являлись продуктами модификации природных полимеров, в первую очередь целлюлозы и каучука. В таблице 19 приведен хронологический список полимеров, синтезированных в XIX–XX вв. В таблице 20 отражена динамика производства основных крупнотоннажных полимеров до 1980 г., когда их круг в целом определился, а по применению в качестве конструкционных материалов они стали сопоставимы с металлами.

Т а б л и ц а 19

Развитие коммерческих полимеров

Год	Полимеры
До 1800 г.	Хлопок, лен, шерсть, шелк, кожа, целлюлоза, натуральный каучук
1839	Вулканизированный каучук (Чарльз Гудьир)
1845	Эфиры целлюлозы
1846	Нитроцеллюлоза
1851	Эбонит
1860	Грампластинка, гуттаперча

Продолжение табл. 19

Год	Полимеры
1868	Целлулоид
1889	Фотопленка на основе нитроцеллюлозы
1890	Медноаммиачный искусственный шелк
1892	Вискозный шелк
1907	Фенолформальдегидные смолы
1908	Ацетат целлюлозы
1913	Поливинилацетат
1914	Взаимопроникающие сетки
1920	Мочевиноформальдегидная смола
1923	Автомобильные лаки на основе нитроцеллюлозы
1924	Ацетатные волокна
1926	Алкидный полиэфир
1927	Стеновое покрытие из поливинилхлорида
1927	Привитые сополимеры
1928	Найлон
1929	Полисульфидные синтетические эластомеры
1931	Полиметилметакрилат
1931	Полихлоропрен
1934	Эпоксидные смолы
1935	Этилцеллюлоза
1936	Небьющееся стекло из поливинилбутирала
1936	Поливинилацетат
1937	Полистирол
1937	Сополимеры стирола с бутадиеном и акрилонитрилом
1939	Меламиноформальдегидные смолы
1939	Найлон 6,6
1939	Нитрильный каучук
1940	Бутиловый каучук (изобутилен-изопреновый эластомер)
1941	Полиэтилен низкой плотности
1941	Полиэтилентерефталат

*Продолжение табл. 19*

Год	Полимеры
1942	Ненасыщенные полиэферы
1943	Тефлон
1943	Полисилоксаны
1943	Полиуретаны
1948	АБС-пластик
1949	Цианакрилат
1950	Полиэфирные волокна
1950	Полиакрилонитрильные волокна
1952	Блок-сополимеры
1953	Ударопрочный полистирол
1953	Поликарбонаты
1956	Полифениленэфир, полифениленоксид
1956	Полиоксиметилен
1957	Полиэтилен высокой плотности
1957	Полипропилен
1957	Поликарбонат
1958	Полидигидроксиметилциклогексилтерефталат
1959	<i>Цис</i> -полибутадиен и <i>цис</i> -полиизопрен
1960	Сополимер этилена с пропиленом
1961	Полиарамиды
1962	Полиамидные смолы
1964	Иономеры
1965	Полисульфоны
1965	Блок-сополимер стирол-бутадиен
1966	Жидкие кристаллы
1970	Полибутилентерефталат
1974	Полиацетилен
1982	Полиэфиримид
1982	Дендримеры

Таблица 20

## Динамика мирового производства полимеров

Материалы	Рост производства, млн т			
	1960	1970	1975	1980
Пластмассы	6,2	30	42	65
Каучуки	3,9	7,8	9	16
Волокна	3,2	7,1	10,3	18,6
Всего	13,3	44,9	61,3	99,6

Таблица 21

## Динамика производства термо- и реактопластов

Полимер	Рост производства, млн т	
	1980	2005
Термопласты:		
полиэтилен	40	60
полипропилен	12	36
поливинилхлорид	21	30
полиэтилентерефталат	—	10,5
полистирол	12	10,5
АБС-пластик	—	1
Реактопласты:		
полиуретаны	5,2	15
феноло- и аминопласты	4,5	5
полиамиды	4,5	5
эпоксидные смолы	0,7	1

В последнее время, т. е. за период 1990–2010 гг., ситуация с крупнотоннажными полимерами изменилась лишь в количественном отношении. Считается, что суммарное производство полимеров достигло 200 млн т в год. В 2005 г. было произведено 150 млн т термопластов и около 30 млн т реактопластов. Таким образом, характерное для периода становления крупнотоннажного производства полимеров соотношение объемов производства термопластов и реактопластов, равное 3:1, увеличилось до 5:1, что можно считать прогрессивным явлением. В таблице 21 приведены

объемы производства крупнотоннажных полимеров в 1980 и 2005 г. Из этих данных видно, что больше всего (в 3 раза!) увеличилось производство полиуретанов и полипропилена. Производство полиэтилена и поливинилхлорида возросло в 1,5 раза; остальные полимеры практически сохранили прежние объемы.

## 6.2. ВАЖНЕЙШИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

В зависимости от области применения полимерные материалы подразделяют на *пластомеры* (или *пластмассы*), *эластомеры* (или *каучуки*), *волокна*, *лакокрасочные материалы* и *клеи*.

**Полиэтилен.** Существует три вида этого полимера — полиэтилены высокого, среднего и низкого давления. Первый получают радикальной полимеризацией этилена при температуре 150...180°C и давлении выше 100 МПа, второй — на оксиднометаллических катализаторах при температуре 120...150°C и давлении 3,5...4,0 МПа, третий — на катализаторах Циглера — Натта при температуре 60...80°C и давлении до 1,0 МПа. Способ получения существенно влияет на свойства полиэтилена. Макромолекулы полиэтилена высокого давления разветвлены вследствие протекания меж- и внутримолекулярной реакции передачи цепи на полимер. Макромолекулы полиэтилена низкого давления разветвлены значительно меньше, а макромолекулы полиэтилена среднего давления практически линейны. Поэтому плотность полиэтилена высокого давления заметно ниже плотности полиэтиленов низкого и среднего давления. Первые являются мягкими полимерами, вторые и третьи — жесткими пластиками.

Широчайшее распространение полиэтилена связано с уникальным сочетанием хороших механических свойств, легкости переработки, высокой химической и термической стойкости. Полиэтилен плавится при температуре 105...130°C (в зависимости от марки); его перерабатывают методами литья под давлением, вакуумформования

и др. Из полиэтилена производят пленки, трубы, изолирующие оболочки электрических проводов, различную тару. Изделия из полиэтилена легко свариваются.

**Полипропилен.** В отличие от этилена, пропилен не способен к радикальной полимеризации. В промышленности получают изотактический полипропилен на катализаторах Циглера — Натта со степенью кристалличности ~75%. Высокоэффективные титанмагниево катализаторы составляют основу современного производства полиолефинов. Эти системы состоят из соединений титана, нанесенных на высокодисперсный активированный хлорид магния, модифицированный электронодонорными добавками. С их использованием производят почти весь полипропилен и значительную часть полиэтилена высокой и низкой плотности. Из полипропилена изготавливают детали машин, емкости, трубы, пенопласт, пленки, профили. Метод переработки — литье под давлением и экструзия. Волокно из полипропилена используют для производства канатов, тканей, ковров, фильтровальных материалов. Сотовый полипропилен начинает вытеснять упаковку из картона и дерева.

**Поливинилхлорид.** Поливинилхлорид получают суспензионной и эмульсионной радикальной полимеризацией. Он применяется в виде трех типов материалов — жесткого, мягкого пластифицированного и так называемых пластизолей — суспензии порошка полимера в пластификаторе. Из поливинилхлорида изготавливают пленки, стекла, листы (винипласт), изоляцию электрических проводов, искусственную кожу, пенопласты. Пластизоли применяются при нанесении покрытий, в частности на днища автомобилей, а также при изготовлении игрушек, пленок, перчаток, галош. Монолитизация пластизольных композиций происходит при нагревании в результате быстрого набухания полимера в пластификаторе. Недостатком поливинилхлорида является низкая термостойкость, так что этот полимер можно эксплуатировать лишь в присутствии стабилизатора. Резкое увеличение объема производства поливинилхлорида связано с увеличением его использования в строительстве (окна, двери, трубы).

**Полиэфиры.** Полиэфирные полимеры (смолы) получают путем конденсации многоосновных кислот или ангидридов с многоатомными спиртами. Из волокнообразующих полимеров наиболее известен полиэтилентерефталат, или лавсан, — продукт конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Лавсановое волокно получило большое распространение в текстильной промышленности. Оно обладает повышенной прочностью и износоустойчивостью, хорошо сочетается с шерстяными волокнами. Мировое производство полиэфиров составляло в 1960, 1970 и 1980 г. 0,123, 1,643 и 3,132 млн т соответственно; в настоящее время оно превышает 10 млн т в год.

**Полистирол, АБС-пластик.** Полистирол получают радикальной полимеризацией блочным, эмульсионным и суспензионным методами. В последнее время распространена полимеризация в массе до ограниченной конверсии с последующей отгонкой мономера. Полистирол размягчается при 85°C, устойчив к агрессивным средам, хорошо растворим во многих неполярных растворителях — ароматических углеводородах, сложных эфирах. Полистирол имеет прекрасные диэлектрические свойства, поэтому он широко применяется в радиотехнике. Благодаря хорошей текучести расплава полистирол является идеальным материалом для переработки литьем. Таким способом получают многочисленные предметы потребления, вплоть до раковин и ванн, радиотехнические и оптические изделия.

Существенным недостатком полистирола является хрупкость, что, однако, легко исправить добавлением небольшого количества каучука. Широкое распространение в качестве средства тепло- и звукоизоляции получил вспененный полистирол, так называемый пенопласт.

АБС-пластик — сополимер стирола с акрилонитрилом и бутадиеном. Его получают в основном эмульсионной сополимеризацией; бутадиен используют в виде латекса. Конечный продукт представляет собой сополимер стирола с акрилонитрилом, привитый на частицы эластомера, что придает сополимеру ударопрочность. Переработку этого сополимера осуществляют литьем под давлением и экструзией. АБС-пластик широко используется для изготов-

ления крупных деталей автомобилей, корпусов приборов, а также труб, арматуры, мебели.

В большом количестве производятся триблок-сополимеры стирола с диенами, в которых средним, наиболее длинным блоком является отрезок цепи полибутадиена или полиизопрена, а два крайних коротких блока образованы стиролом. Такие полимеры называют *термоэластопластами*, так как они являются термопластичными эластомерами и при высокой температуре могут быть переработаны через расплав, что нехарактерно для обычных каучуков. Влияние полистирольных блоков не ограничивается приданием материалу текучести под давлением. При умеренных температурах, когда термоэластопласт ведет себя как эластомер, т. е. каучук, полистирольные блоки образуют отдельную среду в виде доменов — микрочастиц полистирола. Посредством доменов происходит физическая сшивка длинных блоков диенов, что улучшает прочностные свойства эластомера. При температурах, превышающих температуру стеклования полистирола, блоки последнего расстекловываются, и материал обретает текучесть под давлением.

**Полиуретаны.** Полиуретаны являются одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся классов полимеров. Их получают путем поликонденсации диизоцианатов и гликолей. Из полиуретанов производят каучуки и резины, используемые при изготовлении шин с повышенной износоустойчивостью. На основе полиуретанов изготавливают искусственную кожу, по свойствам близкую к натуральной. Пенопласты на основе полиуретанов (поролон) широко применяются в обувной промышленности, при изготовлении мягких сидений в транспортных средствах, для тепло- и звукоизоляции.

**Фенопласты.** Продукт конденсации фенола и формальдегида — первый синтетический полимер, производство которого началось в 1909 г. Растворимая низкомолекулярная фенолформальдегидная смола называется новолаком; при нагревании с избытком альдегида она переходит в нерастворимую форму — резит. Фенопласты применяются при изготовлении корпусов приборов, телефонов,

электротехнических изделий, как пропиточный материал при изготовлении текстолита и древесностружечных плит. Первая из перечисленных областей применения быстро сужается вследствие конкуренции термопластов. В связи с этим объемы производства фенопластов сокращаются.

**Аминопласты.** Эти полимеры получают при конденсации формальдегида с азотсодержащими веществами — мочевиной, меламином и некоторыми другими. Области применения те же, что и для фенопластов. Кроме того, их широко используют в различных композициях лаковых покрытий.

**Полиамиды.** Из этого класса полимеров наиболее известны нейлон и энант — продукты поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином и  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты с гексаметилендиамином соответственно, а также капрон, получаемый ионной полимеризацией капролактама. Полиамиды — труднорастворимые высокоплавкие полимеры ( $T_{пл} = 200 \dots 250^\circ\text{C}$ ) с высокой степенью кристалличности. Из них получают волокна, обладающие очень большой прочностью и хорошей эластичностью. Эти свойства обусловлены наличием межмолекулярных водородных связей. Полиамиды применяются для производства волокон, тканей, канатов, труб, емкостей, шестеренок, предметов широкого потребления.

**Эпоксидные смолы.** Эпоксидные смолы используются в качестве клеев, основы лакокрасочных материалов, герметиков, компаундов, связующих для армированных пластиков. Их применение, как правило, обусловлено хорошими адгезионными, влагозащитными, диэлектрическими свойствами, химической устойчивостью, в том числе к действию радиоактивного излучения. Образование эпоксидных смол и реакция отверждения рассмотрены в разделе 3.3.

**Акрилаты, метакрилаты.** К этой группе относятся полимеры и сополимеры эфиров, амидов и нитрилов акриловой и метакриловой кислот. Их получают радикальной полимеризацией — блочной, суспензионной и эмульсионной. Наиболее известным полимером из этой группы яв-

ляется полиметилметакрилат, из которого изготавливают органическое стекло и различные светотехнические изделия, в частности фонари стоп-сигналов и указатели поворотов автомобилей. Особо качественное органическое стекло, используемое в авиастроении, получают блочным методом — радикальной полимеризацией «сиропа» (раствора полимера в мономере) в форме из силикатных стекол. Менее качественное стекло, светотехнические изделия получают методами экструзии и литья под давлением. Полимеры высших эфиров акриловой и метакриловой кислот обычно используются в виде латексов для пропитки тканей, бумаги, обработки искусственной и натуральной кожи.

**Политетрафторэтилен (тефлон).** Этот полимер производится в относительно небольших количествах методом эмульсионной полимеризации. Тем не менее он получил широкую известность благодаря уникальным свойствам. Тефлон имеет высокую механическую прочность в широком интервале температур ( $-190...300^{\circ}\text{C}$ ), необычайно высокую термическую (до  $350...400^{\circ}\text{C}$ ) и химическую стойкость, очень низкий коэффициент трения. Его применяют при изготовлении «сухих» подшипников, емкостей для агрессивных сред, в качестве конструкционного и облицовочного материала в химическом машиностроении и изолирующего материала в высокочастотной технике.

**Эластомеры.** Большая часть синтетических каучуков производится на основе диеновых мономеров. Натуральный полиизопреновый каучук известен уже несколько сотен лет, его добывают из латекса — сока южноамериканского дерева гевеи. Впервые производство синтетического каучука было освоено в 1932 г. по методу С. В. Лебедева. В конце 1950-х гг. советские химики во главе с А. А. Коротковым получили стереорегулярный 1,4-*цис*-изопреновый каучук, по свойствам не уступающий натуральному. Благодаря этому в СССР производство синтетических стереорегулярных каучуков — изопренового и дивинилового — составляло половину общего производства каучука. Эти каучуки в основном используются в шинной промышленности. Для изготовления различного рода резинотехнических

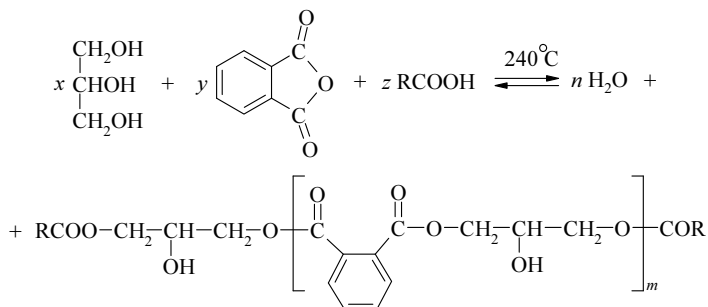
изделий, номенклатура которых достигла несколько десятков тысяч единиц, используются каучуки общего назначения, самым известным из которых является сополимер бутадиена со стиролом, производимый эмульсионным способом.

Маслостойкие резинотехнические изделия изготавливают из нитрильного каучука — сополимера дивинила с акрилонитрилом. Очень ценным сочетанием свойств обладают хлоропреновые каучуки — полимеры и сополимеры хлоропрена со стиролом, акрилонитрилом и другими мономерами. Они имеют лучшую морозо-, тепло- и химическую стойкость по сравнению с углеводородными каучуками, а также обладают лучшими клеящими свойствами.

**Полисилоксаны.** Основная цепь полисилоксанов состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, заместителями при атоме кремния являются органические радикалы. Поэтому полисилоксаны могут быть охарактеризованы как гетероцепные элементарноорганические полимеры. В СССР их производство было организовано в результате работ академика К. А. Андрианова. В настоящее время полисилоксаны получают ионной полимеризацией циклосилоксанов. По свойствам они являются каучуками с исключительно высокой хладо- и термостойкостью ( $-60 \dots 300^\circ\text{C}$ ). Однако слабым местом этих каучуков является относительно невысокая прочность. Из полисилоксанов получают также термореактивные лаки, которые применяются в качестве термостойкой изоляции в электрических двигателях и приборах, эксплуатируемых при высокой температуре.

**Полиакрилонитрил.** Этот полимер получают радикальной полимеризацией акрилонитрила в воде или водных растворах солей. Прядение проводят «мокрым» способом — путем вытяжки нити из раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде или в воде в присутствии роданида натрия. Волокна, полученные из полиакрилонитрила, по внешнему виду и некоторым свойствам близки к шерстяным волокнам. Поэтому полиакрилонитрильное волокно широко используют в качестве искусственной шерсти, а также для производства углеродного волокна.

**Лакокрасочные материалы.** Раньше лакокрасочные материалы в основном изготавливали на основе высыхающих масел природного происхождения, так называемых олиф. В настоящее время появилось много синтетических лакокрасочных материалов, причем основная их масса (до 75%) производится на основе полиэфирных полимеров, так называемых алкидных смол. Они являются продуктами конденсации многоосновных кислот (или их ангидридов), многоатомных спиртов, высших жирных кислот. Для изготовления лакокрасочных материалов в основном применяют смолы, получаемые из фталевого ангидрида и глицерина (глифталевые) или пентаэритрита (пентафталевые):



Жирную кислоту можно вводить в состав высыхающих масел (олиф) и невысыхающих масел. В первом случае отверждение смолы (краски) происходит на воздухе при 80...90°C, а в присутствии ускорителей (сиккативов) за счет окисления и полимеризации двойных связей жирной кислоты — при комнатной температуре. Во втором случае отверждение смолы осуществляется в ходе взаимодействия ее гидроксильных групп при 100...130°C со специально введенным полимером — отвердителем, в качестве которого используются фенолформальдегидные или меламинальдегидные смолы. Эти добавки способствуют также увеличению блеска, твердости, влагостойкости лаковых покрытий на основе алкидных смол. Смолы второго типа получили широкое распространение в качестве лакокрасочных покрытий автомобилей.

**Поливинилацетат.** Этот полимер получают радикальной полимеризацией в эмульсии или суспензии, реже — полимеризацией в растворе. Он используется преимущественно в виде латексов и растворов (клеев, красок и лаков). Большое количество поливинилацетата перерабатывается в поливиниловый спирт, из которого, в свою очередь, получается много ценных полимерных материалов.

### 6.3. КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В настоящее время наряду с наращиванием объемов производства и улучшением потребительских свойств хорошо известных полимерных материалов появляются полимеры с качественно новыми свойствами. Некоторые из них были известны ранее, однако последние достижения позволили придать им качественно новые свойства. Ярким примером является сверхвысокомолекулярный полиэтилен, который по удельной прочности, т. е. прочности, отнесенной к плотности, превосходит сталь. Напомним, что обычный полиэтиленовый пакет легко порвать руками; таким образом, очевидно разительное несходство качеств этих двух полимеров, одинаковых по химическому составу.

Полимеры, которые обладают выдающимися прочностными свойствами и/или термостойкостью, называются *конструкционными* или *инженерными* *пластиками*. Знакомство с такими полимерами начнем с **арамидов**. В разделе «Жидкокристаллические полимеры» уже упоминали полимер марки «Кевлар». Его выдающаяся прочность сочетается с высокой термической стойкостью. Так, при 160°C прочность «Кевлара» на разрыв уменьшается на 10...20%, при 250°C он теряет 50% массы за 70 ч, тогда как полиметилметакрилат при этих условиях разлагается полностью. Аналогичными свойствами обладает близкий по строению «Номекс»<sup>27</sup>. «Кевлар» используется для создания пуленепробиваемых жилетов и непрокальвае-

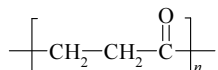
---

<sup>27</sup> В «Кевларе» амидные группы присоединены к бензольному кольцу в *para*-положении, в «Номексе» — в *meta*-положении.

мых шин, в смеси с «Номексом» — для создания огнеупорной защиты. Жилеты и огнеупорная защита из этих материалов уже спасли десятки тысяч жизней.

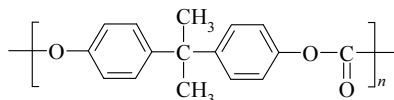
**Углеродное волокно** — продукт термического распада полиакрилонитрила, используется для усиления терморезистивных полимеров, в частности эпоксидных смол. Подобные композиционные конструкционные материалы так же прочны, как сталь, но гораздо легче. С их применением производят самые разные изделия — от частей самолетов и ракет до теннисных ракеток и шестов для прыжков в высоту (в результате произошло увеличение мирового рекорда почти на 1 м).

**Поликетоны** — новые полимеры, синтезированные в 2000 г. Наибольшее распространение получил полимер под торговой маркой «Карилон»:



представляющий собой высокоплавкий ( $220^\circ\text{C}$ ), не растворимый в органических растворителях полимер. Его получают путем реакции между этиленом и оксидом углерода (II) в присутствии катализатора на основе палладия; в процессе синтеза в этилен добавляют небольшое количество пропилена. Полимер обладает высокой ударопрочностью и термостойкостью.

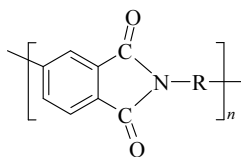
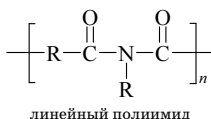
**Поликарбонаты** являются продуктом поликонденсации фосгена и двухатомных спиртов. Наиболее ценным из полимеров этого класса является прозрачный поликарбонат, получаемый из 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (бисфенол А) и фосгена, под торговой маркой «Лексан»:



Этот полимерный материал является ударопрочным органическим стеклом, по многим показателям превосходящим органическое стекло из полиметилметакрилата. Толстые листы «Лексана» непробиваемы для легкого стрелкового оружия, т. е. являются прозрачной броней.

Вторая область применения поликарбоната — очки. Благодаря меньшему удельному весу по сравнению с обычным стеклом и большому показателю преломления, очки, изготовленные из прозрачного поликарбоната, гораздо легче, чем обычные. В данном случае используют сшитый поликарбонат, сшивка производится диаллильным мономером.

**Полиимиды** — очень прочные полимеры, устойчивые к воздействию высокой температуры и химических веществ. Их получают на основе ароматических тетракарбонновых кислот (или их диангидридов) и ароматических диаминов. Существуют две структуры полиамидов — линейная, в которой атомы имидных групп являются звеньями линейной цепи, и гетероциклическая, в которой атомы имидной группы входят в состав циклического элемента полимерной цепи:



ароматический гетероциклический полиимид

Полиимиды используются как в бытовых, так и в высокотехнологичных изделиях. В первом случае это посуда и прозрачная термостойкая упаковка для микроволновых печей, во втором — детали двигателя и подвески в автомобилях, обтекатели ракет и многое другое. Прочность полиимидов обусловлена образованием комплекса с переносом заряда между макромолекулами полимера, где карбонильная группа выступает в качестве акцептора, а атом азота — в качестве донора электронов. Полиимиды обладают свойством самогашения, т. е. поверхностное обугливание предотвращает проникновение пламени. Термостойкость полиимидов находится в пределах 300...500°C в зависимости от строения. Наиболее прочны, тепло- и термостойки полиимиды, цепь которых содержит лишь имидные циклы и ароматические кольца, например поли-(N,N'-дифениленоксидпиромеллитимид):



---

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. — М. : Издательский центр «Академия», 2003–2010. — Изд. 1–5.
2. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров. — М. : Мир, 1974. — 614 с.
3. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения. — М. : Высш. шк., 1992. — 512 с.
4. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров. — М. : Химия, 1965. — 772 с.
5. Рафиков, С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров // С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. — М. : Наука, 1978. — 328 с.
6. Нарисава, И. Прочность полимерных материалов. — М. : Химия, 1987. — 400 с.
7. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров // Н. Грасси, Дж. Скотт. — М. : Мир, 1988. — 446 с.
8. Гросберг, А. Ю. Физика в мире полимеров // А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1989. — Б-чка «Квант». — Вып. 74. — 208 с.
9. Гросберг, А. Ю. Статистическая физика макромолекул // А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1983. — 344 с.
10. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. — Л. : Химия, 1988. — 500 с.
11. Энциклопедия полимеров / ред. колл. В. А. Каргин (глав. ред.) [и др.] — Т. 1. А–К. — М. : Сов. Энци., 1972.
12. Энциклопедия полимеров / ред. колл. В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] — Т. 2 Л–Полинозные волокна. — М. : Сов. Энци., 1974.
13. Энциклопедия полимеров / ред. колл. В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] — Т. 3 Полиоксадиазолы–Я. — М. : Сов. Энци., 1977.

---

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	5
<b>Введение</b> .....	6
<i>Глава первая</i>	
<b>Общие сведения о высокомолекулярных соединениях</b> .....	8
1.1. Особенности полимерного состояния вещества .....	8
1.2. Средние молекулярные массы .....	10
1.3. Конфигурация, стереохимия и конформация цепи .....	13
1.4. Классификация полимеров .....	16
1.5. Свойства макромолекул .....	18
<i>Глава вторая</i>	
<b>Синтез полимеров</b> .....	27
2.1. Основные понятия. Термодинамика синтеза .....	27
2.2. Радикальная полимеризация .....	33
2.3. Псевдоживая радикальная полимеризация .....	46
2.4. Ионная полимеризация .....	51
2.5. Ионно-координационная полимеризация .....	57
2.6. Сополимеризация .....	61
2.7. Реакционная способность мономеров в полимеризации .....	68
2.8. Характерные особенности радикальной и ионной сополимеризации .....	73
2.9. Поликонденсация .....	78
2.10. Дендримеры и сверхразветвленные полимеры .....	86
<i>Глава третья</i>	
<b>Химические свойства и превращения полимеров</b> .....	93
3.1. Особенности химического поведения макромолекул .....	93
3.2. Полимераналогичные превращения .....	95
3.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации .....	98

3.4. Термическая, механохимическая и химическая деструкция . . . . .	102
3.5. Термо- и фотоокислительная деструкция. Фотодеструкция . . . . .	116
3.6. Стабилизация полимеров . . . . .	125
<i>Глава четвертая</i>	
<b>Растворы высокомолекулярных соединений . . . . .</b>	<b>129</b>
4.1. Природа растворов высокомолекулярных соединений . . . . .	129
4.2. Свойства растворов полимеров . . . . .	130
4.3. Термодинамика разбавленных растворов высокомолекулярных соединений . . . . .	137
4.4. Ограниченная растворимость. Фракционирование . . . . .	143
4.5. Студни . . . . .	147
4.6. Растворы полиэлектролитов . . . . .	149
<i>Глава пятая</i>	
<b>Структура и физико-механические свойства полимеров . . . . .</b>	<b>163</b>
5.1. Структура кристаллических и аморфных полимеров . . . . .	163
5.2. Жидкокристаллические полимеры . . . . .	173
5.3. Три физических состояния аморфных полимеров . . . . .	178
5.4. Высокоэластическая деформация как релаксационный процесс . . . . .	185
5.5. Пластификация полимеров . . . . .	188
5.6. Механические свойства полимеров . . . . .	189
5.7. Электрические свойства полимеров . . . . .	197
<i>Глава шестая</i>	
<b>Производство полимеров и их важнейшие представители . . . . .</b>	<b>204</b>
6.1. Структура и динамика производства полимеров . . . . .	204
6.2. Важнейшие представители полимеров . . . . .	208
6.3. Конструкционные полимеры . . . . .	216
<b>Литература . . . . .</b>	<b>220</b>

*Юрий Денисович СЕМЧИКОВ  
Сергей Федорович ЖИЛЬЦОВ  
Сергей Дмитриевич ЗАЙЦЕВ*

## **ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПОЛИМЕРОВ**

*Учебное пособие*

*Издание второе, стереотипное*

Зав. редакцией химической  
литературы *М. В. Гончаренко*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10  
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.  
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 09.07.14.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 11,76. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленных диапозитивов  
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».  
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.  
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.iprps.ru