

БАКАЛАВР. АКАДЕМИЧЕСКИЙ КУРС



Под редакцией А. Б. Зезина

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ



МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени
М. В. ЛОМОНОСОВА

Юрайт
ИЗДАТЕЛЬСТВО

УМО ВО рекомендует

biblio-online.ru

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

Под редакцией А. Б. Зезина

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве
учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по естественнонаучным направлениям и специальностям*

Москва • Юрайт • 2021

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
В93

Редактор:

Зезин Александр Борисович — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, член-корреспондент Российской академии наук.

Рецензенты:

Киреев В. В. — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, заслуженный химик Российской Федерации;

Прокопов Н. И. — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С. С. Медведева, первый проректор Московского государственного университета тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова.

Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для вузов /
В93 **М. С. Аржаков [и др.] ; под редакцией А. Б. Зезина.** — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 340 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-01322-1

В современном мире профессиональная деятельность большинства химиков непосредственно связана с высокомолекулярными соединениями — полимерами. Учитывая неотъемлемую полимерную «нишу» при производстве перспективных гибридных материалов и нанocomпозитов, к когорте «полимерщиков» следует отнести также значительную часть физиков, материаловедов, технологов и инженеров.

Сегодня знание теоретических основ и практических приложений междисциплинарной науки о полимерах — необходимая и насыщенная составляющая «багажа» исследователей и специалистов широкого профиля.

В учебнике с единой позиции на основе представлений о цепной природе полимерных молекул изложены все существенные аспекты химии, физической химии и физики высокомолекулярных соединений, а также рассмотрены основные тенденции развития полимерного материаловедения.

Издание обобщает многолетний опыт преподавания дисциплины «Высокомолекулярные соединения» на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова и полностью соответствует образовательным программам химических, химико-технологических и биологических факультетов и отделений ведущих отечественных вузов.

Изложение теоретических основ науки о полимерах сопровождается методическим комплексом, включающим примеры решения задач, контрольные вопросы и задания.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Зезина А. Б.: <https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-01322-1

© Коллектив авторов, 2016
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Авторский коллектив	7
Предисловие	8
Глава 1. Общие представления о полимерах	11
1.1. Отличительные свойства полимеров и полимерных материалов.....	12
1.2. Классификация полимеров	16
1.3. Конфигурация макромолекул	25
1.4. Конформация макромолекул	31
1.4.1. Основные положения конформационной изомерии макромолекул.....	32
1.4.2. Гибкость макромолекул	33
1.4.3. Модели полимерной цепи	36
1.4.4. Статистический сегмент	41
1.4.5. Персистентная длина цепи.....	43
1.5. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	44
<i>Примеры решения задач</i>	48
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	49
Глава 2. Растворы полимеров	51
2.1. Основные понятия и определения физической химии растворов полимеров.....	52
2.2. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «полимер — растворитель»	55
2.3. Термодинамика растворов полимеров	58
2.3.1. Осмотическое давление раствора и его экспериментальное определение	59
2.3.2. Решетчатая модель идеального раствора и его уравнение состояния.....	61
2.3.3. Теория Флори — Хаггинса для полимерных растворов.....	63
2.3.3.1. Расчет энтропии смешения.....	63
2.3.3.2. Расчет энтальпии смешения.....	66
2.3.4. Уравнение состояния полимерного раствора.....	67
2.4. Термодинамическое качество растворителя и Θ -состояние полимерного раствора	69
2.4.1. Понятие о Θ -температуре	70
2.4.2. Природа Θ -состояния полимерного раствора.....	71
2.4.3. Температурная зависимость второго вириального коэффициента.....	72
2.4.4. Связь Θ -температуры со степенью полимеризации и критической температурой растворения полимера.....	74
2.4.5. Невозмущенные размеры макромолекул.....	76
2.5. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров	79
2.5.1. Вязкость жидкости.....	79
2.5.2. Причины повышенной вязкости растворов полимеров	80
2.5.3. Методология вискозиметрических измерений.....	81

2.5.4. Характеристическая вязкость и ее связь с размерами макромолекул и молекулярной массой полимера.....	83
2.6. Теоретические основы и экспериментальные методы фракционирования полимеров.....	87
2.6.1. Препаративное фракционирование	87
2.6.2. Аналитическое фракционирование.....	89
2.6.2.1. Турбидиметрическое титрование	89
2.6.2.2. Гель-проникающая хроматография.....	90
2.7. Теоретические и экспериментальные основы исследования растворов полимеров методом светорассеяния	94
2.7.1. Статическое светорассеяние малыми частицами.....	95
2.7.2. Статическое светорассеяние большими частицами.....	97
2.7.3. Динамическое светорассеяние	99
<i>Примеры решения задач</i>	100
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	102

Глава 3. Полиэлектролиты104

3.1. Классификация и применение полиэлектролитов.....	104
3.2. Термодинамика растворов полиэлектролитов	107
3.2.1. Осмотическое давление и эффект Доннана	107
3.2.2. Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе.....	112
3.2.3. Ионизационное равновесие в бессолевых растворах полиэлектролитов	113
3.3. Конформационные превращения макромолекул линейных полиэлектролитов в растворах	120
3.4. Особенности поведения полиамфолитов	125
3.5. Кооперативные реакции макромолекул полиэлектролитов.....	129
<i>Примеры решения задач</i>	133
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	134

Глава 4. Структура и механические свойства полимеров.....136

4.1. Основные понятия и определения	136
4.2. Аморфные полимеры	139
4.2.1. Структура аморфных полимеров	139
4.2.2. Молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел.....	140
4.2.3. Термомеханический анализ.....	143
4.2.4. Физико-механическое поведение аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии.....	146
4.2.4.1. Природа высокоэластичности	146
4.2.4.2. Вязкоупругие свойства линейных каучуков.....	150
4.2.4.3. Физико-механическое поведение сшитых каучуков	155
4.2.4.4. Динамометрия каучуков	155
4.2.4.5. Гистерезисные явления в каучуках.....	156
4.2.4.6. Динамический механический анализ	158
4.2.4.7. Температурно-временная суперпозиция.....	162
4.2.5. Стеклование полимеров.....	163
4.2.6. Физико-механическое поведение полимеров в стеклообразном состоянии	166
4.2.7. Вязкотекучее состояние полимеров	168
4.2.8. Пластификация полимеров	170
4.3. Кристаллические полимеры.....	171

4.3.1. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров.....	172
4.3.2. Кристаллизация и плавление полимеров.....	174
4.3.2.1. Структурные критерии кристаллизации	174
4.3.2.2. Термодинамика кристаллизации и плавления	175
4.3.2.3. Кинетика кристаллизации.....	177
4.3.2.4. Релаксационный характер кристаллизации и плавления.....	181
4.3.3. Температура плавления полимеров и факторы, ее определяющие....	182
4.3.3.1. Влияние химической структуры на температуру плавления полимеров	183
4.3.3.2. Влияние молекулярно-массовых характеристик на температуру плавления полимеров.....	184
4.3.3.3. Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимеров	185
4.3.4. Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров....	186
4.3.4.1. Термомеханический анализ полукристаллических полимеров	187
4.3.4.2. Динамометрия полукристаллических полимеров	188
4.4. Прочность полимеров.....	191
4.4.1. Теория хрупкого разрушения Гриффита	192
4.4.2. Термокинетическая теория разрушения Журкова	193
4.4.3. Факторы, контролирующие прочность полимеров	194
<i>Примеры решения задач</i>	<i>195</i>
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>196</i>

Глава 5. Синтез полимеров.....198

5.1. Полимеризация	198
5.1.1. Общие представления.....	198
5.1.2. Радикальная полимеризация	203
5.1.3. Ионная полимеризация	212
5.1.3.1. Катионная полимеризация.....	213
5.1.3.2. Анионная полимеризация.....	219
5.1.4. Сополимеризация	224
5.1.4.1. Радикальная сополимеризация	225
5.1.4.2. Ионная сополимеризация.....	230
5.1.5. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации..	232
5.1.6. Способы проведения полимеризации.....	238
5.2. Поликонденсация.....	240
5.2.1. Общие представления.....	240
5.2.2. Основные классы конденсационных полимеров	243
5.2.3. Основные стадии поликонденсации, термодинамические аспекты и кинетика процесса	245
5.2.4. Трехмерная поликонденсация	250
5.2.5. Способы проведения поликонденсации	251
5.3. Новые методы синтеза полимеров	254
5.3.1. Полимеризация с раскрытием цикла.....	254
5.3.2. Металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы в полимеризации олефинов.....	255
5.3.3. Метатезисная и аддитивная полимеризация	258
5.3.4. Комплексно-радикальная полимеризация.....	260
5.3.5. «Живая» ионная и псевдоживая радикальная полимеризация	262
5.3.6. Теломеризация	265
5.3.7. Синтез дендримеров и сверхразветвленных полимеров.....	266
5.3.8. «Зеленая химия» в синтезе полимеров	267

5.3.8.1. Полимеризация в сверхкритических средах.....	267
5.3.8.2. Синтез полимеров в ионных жидкостях	269
<i>Примеры решения задач</i>	270
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	271
Глава 6. Химические превращения полимеров.....	273
6.1. Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации	274
6.1.1. Полимераналогичные реакции	274
6.1.1.1. Эффект цепи	277
6.1.1.2. Эффект соседних звеньев	278
6.1.1.3. Конфигурационный эффект	283
6.1.1.4. Конформационные эффекты	284
6.1.1.5. Концентрационный эффект	285
6.1.1.6. Надмолекулярные эффекты	286
6.1.1.7. Электростатические эффекты	287
6.1.2. Внутримолекулярные превращения	289
6.1.2.1. Реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей	290
6.1.2.2. Реакции внутримолекулярной циклизации	290
6.2. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации	291
6.2.1. Цепная деструкция	293
6.2.2. Окислительная деструкция	298
6.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации	300
6.3.1. Реакции сшивания	300
6.3.2. Синтез блок- и привитых сополимеров	305
<i>Примеры решения задач</i>	314
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	315
Глава 7. Полимерные материалы	317
7.1. Конструкционные полимерные материалы	318
7.1.1. Каучуки	319
7.1.2. Пластики	320
7.1.3. Волокна	322
7.1.4. Смеси полимеров	324
7.1.5. Композиционные материалы	325
7.2. Функциональные полимерные материалы и полимеры специального назначения	327
7.3. Полимеры для нанотехнологии и индустрии наноматериалов	331
Список рекомендуемой литературы.....	334
Предметный указатель	335

Авторский коллектив

Аржаков Максим Сергеевич — доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 4, 7);

Зезин Александр Борисович — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (отв. ред.);

Антипина Алла Дмитриевна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 5, 6);

Ефимова Анна Александровна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 6);

Жирнов Артем Евгеньевич — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 4);

Королев Борис Александрович — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 2, 3, 6);

Лачинов Михаил Борисович — доктор химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 5);

Литманович Екатерина Аркадьевна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 3);

Лысенко Евгений Александрович — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 2, 3);

Ноа Ольга Викторовна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 6);

Спиридонов Василий Владимирович — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 4);

Ужинова Любовь Дмитриевна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 5, 6);

Черникова Елена Вячеславовна — доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 5, 6);

Чернов Игорь Валентинович — кандидат химических наук, ассистент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 5);

Шибает Валерий Петрович — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова (гл. 1, 4, 5, 7).

Предисловие

В течение многих десятилетий общий теоретический курс «Высокомолекулярные соединения» входит в образовательные программы химических, химико-технологических и биологических факультетов и отделений ведущих отечественных вузов. Цель курса — ознакомление студентов с основами науки о полимерах, ее важнейшими теоретическими положениями и практическими приложениями, знание которых необходимо широкому кругу специалистов.

В настоящее время во всем мире профессиональная деятельность более 60% химиков непосредственно связана с полимерами. Учитывая тенденции развития современного материаловедения, направленные на создание композиционных и гибридных материалов с применением последних достижений нанохимии и нанотехнологий, к когорте «полимерщиков» следует отнести значительную часть физиков, материаловедов, технологов и инженеров.

Объективной основой фундаментальной научной дисциплины «Высокомолекулярные соединения» служит тезис о том, что полимерное состояние — это особая форма существования химических веществ, которая в основных химических, физико-химических и физических проявлениях принципиально отличается от низкомолекулярных соединений или, по крайней мере, характеризуется рядом специфических черт. В рамках данного направления все существенные аспекты науки о полимерах рассматривают с единой позиции, базирующейся на представлениях о макромолекулярной цепной природе полимера.

Настоящий учебник обобщает многолетний опыт преподавания курса «Высокомолекулярные соединения» на химическом факультете Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Данный учебный курс был создан в результате труда большого коллектива преподавателей и сотрудников кафедры высокомолекулярных соединений. Значительный вклад в его разработку внесли В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакеев, А. В. Ермолина, А. В. Волынский, В. И. Герасимов, В. Б. Голубев, Е. С. Гарина, А. В. Ефимов, В. А. Изумрудов, В. А. Касаикин, Л. Б. Строганов, В. С. Пшежецкий и др., а также авторский коллектив предлагаемого учебника.

Учебник включает семь глав, в которых изложены современные представления о молекулярной и надмолекулярной структуре полимеров, их физико-химическом и физико-механическом поведении, о поведении макромолекул в растворе, о полиэлектролитах, об основных подходах и закономерностях синтеза и химических реакций макромолекул, а также рассмотрены основные тенденции развития полимерного материаловедения. Изложение теоретических основ науки о полимерах сопровождается методическим комплексом, включающим примеры решения задач, контрольные вопросы и задания для самостоятельной работы.

В результате освоения данного учебника студент должен:

знать

- основные определения, понятия и термины науки о полимерах;
- принципы классификации полимеров и полимерных материалов;
- особенности строения макромолекул и структуры аморфных и кристаллических полимеров;
- особенности физико-химического, физического и механического поведения полимеров;
- основные методы исследования полимеров;
- механизмы и способы синтеза полимеров и химических реакций с их участием;
- перспективы и тенденции использования полимеров;
- химические, физико-химические и физические основы создания конструкционных и функциональных полимерных материалов;

уметь

- определять и рассчитывать размеры макромолекул и молекулярно-массовые характеристики полимеров;
- прогнозировать поведение раствора полимера и параметры макромолекулы при изменении температуры и качества растворителя;
- оценивать основные физико-механические параметры полимерного материала (модуль упругости, предел вынужденной эластичности, прочность, удлинение при разрыве) на основе результатов механических испытаний;
- определять температуры релаксационных и фазовых переходов, используя механические и теплофизические методы исследования;
- выбирать оптимальный тип полимеризации для данного мономера;
- оценивать предельную температуру полимеризации и молекулярную массу полученного полимера;
- строить диаграмму состава сополимера по известным значениям констант сополимеризации;
- оценивать состав конечного полимера после протекания химических реакций;
- рассчитывать степень сшивки полимерной сетки;
- оценивать изменение эксплуатационных параметров полимеров и материалов на их основе при химической, физической и физико-химической модификации, смешении и наполнении;

владеть

- методами моделирования изолированных макромолекул и расчетными процедурами оценки их размеров;
- методологией изучения полимеров в растворе и математическим аппаратом расчета характеристик высокомолекулярного соединения на основе уравнений Хаггинса, Флори — Фокса и Марка — Куна — Хаувинка;
- основными теориями, механизмами и моделями, описывающими физико-механическое и физическое поведение полимеров в растворах, расплавах и в твердом состоянии;
- методологией производства полимерных материалов с заданным комплексом свойств;
- приемами регулирования реакций синтеза полимеров, изомерии и молекулярно-массовых характеристик конечного материала путем изменения концентраций компонентов, температуры, качества растворителя и т.д.;

- принципами направленной модификации химической структуры полимера для придания материалу требуемого комплекса свойств;
- методологией создания новых полимерных материалов на основе взаимосвязи «состав — структура — свойство».

Учебник соответствует действующим типовым образовательным программам российских университетов, однако может быть использован и для химико-технологических вузов.

Глава 1

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- принципы классификации полимеров и основные классы высокомолекулярных соединений;
- основные понятия физики и химии полимеров: конфигурация и конформация макромолекул, степень полимеризации, средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение;
- механизмы гибкости макромолекул;

уметь

- рассчитывать размеры макромолекулы и термодинамического сегмента, молекулярно-массовых характеристик высокомолекулярных соединений;
- проводить сравнительный анализ гибкости, размера макромолекулы и термодинамического сегмента полимеров с различной химической структурой;

владеть

- методами моделирования поведения изолированной макромолекулы;
 - расчетными процедурами оценки размеров макромолекул и молекулярно-массовых характеристик высокомолекулярных соединений.
-

С древнейших времен человечество использует натуральные полимерные материалы, такие как древесина, кожа, шерсть, шелк, растительные волокна и натуральный каучук. Первые упоминания о синтетических полимерах, аналогов которым в природе не существует (полистирол, поливинилхлорид), относятся к первой половине XIX в. Однако тогда их рассматривали как нежелательные побочные продукты «осмоления» низкомолекулярных соединений. В 1839 г. американский предприниматель и инженер Ч. Гудбир (Goodyear) разработал технологию серной вулканизации натурального каучука, что положило начало развитию резинотехнической промышленности.

В первой половине XX в. совокупность теоретических и практических исследований позволила выделить науку о полимерах в отдельную естественнонаучную дисциплину.

Автором принципиально новых представлений о полимерах как соединениях, построенных из цепных макромолекул, стал немецкий химик Г. Штаудингер. Неоценимый вклад в теорию физической химии и статистической механики полимеров внес американский физикохимик П. Флори.

С практической точки зрения до конца 1920-х гг. наука о полимерах развивалась в основном как поиск методов получения синтетического каучука — заменителя натурального. Основоположником промышленного способа получения синтетического каучука стал советский химик С. В. Лебедев, который в 1926—1931 гг. с группой сотрудников разработал технологию син-

теза каучука на основе полибутадиена, а также рецептуру приготовления из него резинотехнических изделий.

В 1930-х гг. были теоретически обоснованы и экспериментально доказаны радикальный (Г. Штаудингер и др.) и ионный (американский химик Ф. Уитмор и др.) механизмы полимеризации. В это же время в работах американского химика У. Карозерса были развиты представления о поликонденсационных процессах. Он же в 1931 г. синтезировал совместно с Дж. А. Ньюландом хлоропреновый каучук (неопрен), а в 1937 г. разработал метод получения полиамидов.

Становление российской науки о полимерах связано с именами С. С. Медведева, который в 1930-х гг. впервые установил свободнорадикальную природу активных центров роста цепи при иницировании полимеризации пероксидами и сформулировал понятие передачи цепи; А. П. Александрова, в эти же годы развившего представления о релаксационной природе деформации полимеров; В. А. Каргина, доказавшего термодинамическую обратимость растворов полимеров и сформулировавшего систему представлений о физических состояниях аморфных высокомолекулярных соединений; К. А. Андрианова, синтезировавшего в 1937 г. полиорганосилоксаны, и др.

За прошедшие годы наука о полимерах обрела междисциплинарный характер, была создана полимерная промышленность, и сегодня высокомолекулярные вещества широко используются в различных сферах человеческой деятельности.

1.1. Отличительные свойства полимеров и полимерных материалов

- **Высокомолекулярные соединения** — химические соединения с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц.

Подавляющее большинство высокомолекулярных соединений составляют полимеры (от греч. *πολύ* — много + *μέρος* — часть).

Уже в самом термине «полимер» заложена информация о том, что данные соединения построены путем многократного повторения атомных групп (*составных звеньев*), соединенных в макромолекулы химическими связями. Химическую структуру макромолекулы описывают как n повторений составных звеньев — [составное звено] $_n$. Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение полимера, называется *повторяющимся звеном*. Наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера (исходного соединения) при полимеризации, называется *мономерным звеном*. Количество мономерных звеньев в макромолекуле носит название «*степень полимеризации*».

Согласно рекомендации ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) название линейного полимера образуют прибавлением приставки «поли-» к названию мономера, т.е. исходного химического соединения, из которого данный полимер получен. Например, полимер, который получают полимеризацией этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ за счет раскрытия двойной связи, носит название полиэтилен; для него повторяющимся звеном является груп-

па $-\text{CH}_2-$, а мономерное звено есть $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Соответственно, структурную формулу полиэтилена можно представить как $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ или $[-\text{CH}_2-]_{2n}$. Для многих полимеров, например для полипропилена, который получают полимеризацией пропилена $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, повторяющееся и мономерное звенья совпадают $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$.

Высокая молекулярная масса полимеров — понятие относительное. Согласно определению ИЮПАК «*полимер* — это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов составных звеньев, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев». Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 1.1, где приведена зависимость температуры плавления $T_{\text{пл}}$ гомологического ряда n -алканов от их молекулярной массы. Аналогичные зависимости характерны и для других физических свойств полимергомологов.

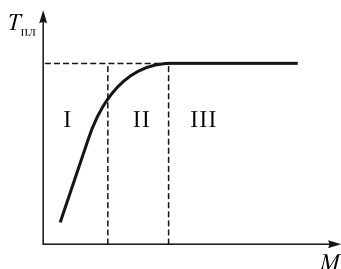


Рис. 1.1. Зависимость температуры плавления n -алканов от молекулярной массы

Область I резкого изменения свойства (в данном случае $T_{\text{пл}}$) соответствует низкомолекулярным соединениям (до нескольких сотен углеродных единиц). Область III, где $T_{\text{пл}}$ практически не зависит от молекулярной массы, отвечает высокомолекулярным соединениям или полимерам (молекулярные массы составляют десятки тысяч — миллионы углеродных единиц). Промежуточная область II характерна для олигомерных соединений с молекулярной массой от нескольких сотен до нескольких тысяч углеродных единиц.

Приведенный пример позволяет прийти к следующему заключению.

- **Полимерное состояние** — это особая форма существования химических соединений, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от низкомолекулярных веществ.

Итак, полимеры состоят из макромолекул, огромные размеры и цепное строение которых обуславливают два основных аспекта современной науки о полимерах — их роль в биологических процессах и в производстве современных материалов.

Что касается биологического аспекта, отметим лишь некоторые из важнейших свойств и функций ряда биополимеров:

- нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне, являясь материальным субстратом наследственности;

- мышечные белки способны превращать химическую энергию в механическую, их сократительная функция лежит в основе мышечной деятельности;

- ферменты и глобулярные белки обладают каталитической активностью, что определяет высокую скорость и избирательность реакций обмена, распада одних и синтеза других веществ в живой природе.

Использование полимеров в качестве современных материалов обусловливается *комплексом их уникальных физико-механических и физико-химических свойств*, которые являются следствием цепного строения макромолекул. В качестве примеров приведем лишь некоторые свойства полимеров, принципиально отличающие их от низкомолекулярных веществ и материалов.

1. Большая длина макромолекул придает им гибкость, следствием которой является уникальная способность к большим обратимым деформациям при повышенных температурах. В определенных условиях аморфные полимеры переходят в *высокоэластическое*, или каучукоподобное, состояние, для которого характерны большие (до 1000%) обратимые деформации, причем модуль упругости каучуков очень низок ($\sim 10^{-4}$ ГПа) и сопоставим с модулем упругости газа. Причиной наблюдаемого поведения является энтропийная природа деформации полимеров, которая определяется внутримолекулярным тепловым движением специфических фрагментов макромолекулы — *сегментов* (см. гл. 4). С точки зрения термодинамики деформация каучуков аналогична термоупругому поведению сжатого газа под поршнем. Для низкомолекулярных твердых тел, напротив, характерна энергетическая картина упругой деформации, связанная с работой против сил межмолекулярного взаимодействия и искажением валентных углов. Это приводит к эффектам, прямо противоположным тем, что отмечают для каучуков: упругое поведение низкомолекулярных тел наблюдается при очень малых (не более 1%) деформациях, а модуль упругости на 5–6 порядков выше, чем для каучуков, и достигает нескольких сотен гигапаскалей.

2. Цепное строение полимеров является причиной уникального баланса «жесткость — пластичность», характерного для пластических масс или пластиков. Эти материалы сочетают высокие величины модуля упругости, сопоставимые с таковыми для неорганических стекол, керамики, металлов и сплавов, и хорошо развитую пластичность, т.е. способность к большим (десятки — сотни процентов) деформациям, превышающим на порядок таковые, характерные для высокомодульных неорганических материалов. В результате полимерные тела менее склонны к хрупкому разрушению и обладают повышенной ударной прочностью (см. гл. 4).

3. Полимерные материалы обладают ярко выраженной способностью к ориентации вдоль оси вытяжки образца за счет параллельной укладки выпрямленных макромолекул. Ориентация полимеров сопровождается рекордным ростом их прочности, которая для высокоориентированного состояния достигает величин, близких к теоретическим (см. гл. 4).

4. Физико-механические и физико-химические свойства полимеров могут резко изменяться путем введения небольшого количества низкомолекулярных веществ. Например, введение небольшого количества низкомолекулярного агента — *пластификатора* — сопровождается существенным понижением температуры стеклования полимера (см. гл. 4). Так, 0,05 масс. %

касторового масла уменьшает температуру стеклования нитрата целлюлозы на 80°C, что весьма важно для переработки жесткоцепных полимеров, у которых температура размягчения близка к температуре их химического разложения. Под действием небольших количеств специальных химических реагентов — *сшивателей* — в полимерах протекают межмолекулярные химические реакции сшивания. Подобные реакции (см. гл. 6), например вулканизация каучуков и отверждение синтетических смол, приводят к образованию пространственной трехмерной сетки, в результате чего комплекс свойств исходного линейного полимера коренным образом меняется. Для сшитого полимера характерны повышенная стойкость к агрессивным средам, термостабильность и т.д.

5. Вязкость разбавленных (до 1 масс. %) растворов полимеров намного превышает вязкость растворов низкомолекулярных соединений той же концентрации, а само растворение обязательно проходит через стадию набухания полимера в растворе (см. гл. 2).

6. Для макромолекул характерны особые реакции — реакции деструкции и деполимеризации, которые сопровождаются разрывом связей основной цепи (см. гл. 6). При деструкции до 10–15% (а в некоторых случаях и выше) исходный полимер практически не теряет своих основных физико-механических характеристик. Это замечательное свойство полимеров широко используют для облегчения переработки полимеров. Для получения биопрепаратов, например, из отходов мясоперерабатывающей промышленности проводят полную химическую деструкцию сырья до аминокислот. Термическая деполимеризация некоторых полимеров, например полиметилметакрилата, приводит к полной регенерации мономера, в данном случае метилметакрилата.

7. Способность макромолекул полиэлектролитов и полиамфолитов превращать химическую энергию в механическую характерна исключительно для полимеров, макромолекулы которых имеют функциональные ионогенные группы, способные к электролитической диссоциации. Кулоновское отталкивание одноименно заряженных ионов приводит к так называемому *полиэлектролитному набуханию макромолекул*, т.е. к резкому увеличению их размеров (см. гл. 3). Именно этот принцип положен в основу известной *химической машины «рН-мускула»*. При попеременном увеличении и уменьшении своих размеров за счет изменения рН среды макромолекулы совершают механическую работу.

8. Как отмечено выше, уникальным свойством нуклеиновых кислот является возможность записи, хранения и передачи сложнейшей генетической информации. В последнее время для записи и хранения информации используют синтетические полимеры, в первую очередь, полимерные жидкие кристаллы (см. гл. 7).

Номенклатура современных полимерных материалов чрезвычайно широка и включает следующие основные классы: каучуки, пластики, волокна, пленки, покрытия, смеси полимеров, композиционные материалы, полимерные нанокомпозиты, взаимопроникающие сетки и поликомплексы.

По конструкционным (прочностным) свойствам полимерные материалы значительно превосходят металлы. В настоящее время получены полимерные волокна прочностью до 10 ГПа. Это значит, что волокно диаметром 1 мм способно выдерживать груз до 800 кг. Многие полимерные пластики

обладают высокой ударной прочностью, т.е. не разрушаются при мгновенных нагрузках, например при попадании камня или пули. В сочетании с прозрачностью, характерной, например, для полиметилметакрилата, это свойство определяет использование таких полимеров для остекления авиатехники, автомобилей, железнодорожного транспорта и т.п.

Отличительной особенностью полимерных материалов является их низкая (по сравнению с металлами и неорганическими материалами) плотность, лежащая в пределах $1,0\text{--}1,5\text{ г/см}^3$. При замене металлических материалов на полимерные этот факт определяет снижение веса конструкции, что чрезвычайно важно в первую очередь для авиа- и автомобилестроения. Например, замена алюминиевого сплава графитопластиком при изготовлении предкрылка самолета позволяет снизить его вес на 22%, причем запас прочности изделия возрастает почти в 2 раза. При этом не только понижается стоимость конструкции, но и уменьшается расход топлива.

Долгое время недостатком полимерных материалов являлась их низкая теплостойкость, не превышающая $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Однако в последнее время получены и успешно используются полимерные материалы (полиимиды, ароматические полиамиды) с максимальной температурой эксплуатации в интервале $400\text{--}700^\circ\text{C}$, что сопоставимо с температурой плавления ряда металлов, например алюминия. Углеродные волокна, пластики и композиты в присутствии кислорода можно эксплуатировать до температур $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$, что сопоставимо с температурами плавления многих сортов стали. При отсутствии кислорода указанные полимерные материалы выдерживают температуры $2000\text{--}2500^\circ\text{C}$.

Основные тенденции современного полимерного материаловедения связаны, во-первых, с разработкой полимерных материалов, сочетающих высокие конструкционные и функциональные свойства. К последним относятся оптические и фотохромные свойства, магниточувствительность, электропроводность и т.д. Во-вторых, одним из насущных требований современной техники является разработка «умных» полимерных материалов, способных изменять комплекс свойств при изменении условий эксплуатации. В-третьих, в соответствии с экологическими требованиями необходима разработка биоразлагаемых материалов, способных при захоронении эффективно разрушаться (разлагаться) под действием воды, воздуха и ферментов почвы.

Для решения этих задач используют полимерные композиты, включая нанокompозиты, жидкокристаллические полимеры, гибридные полимерные материалы и др.

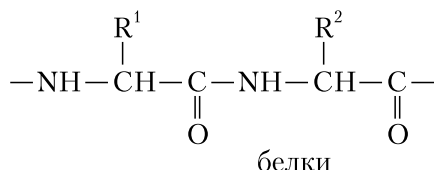
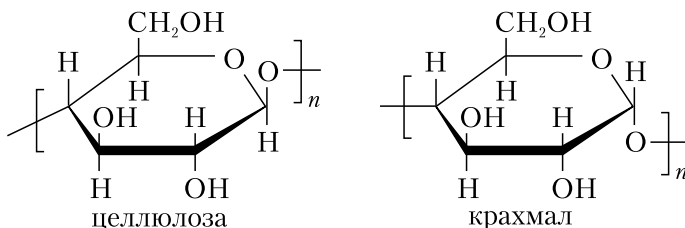
Отметим, что ассортимент полимерных продуктов год от года интенсивно расширяется, а по темпам производства и потребления полимерные материалы значительно опережают металлы и неорганические материалы.

1.2. Классификация полимеров

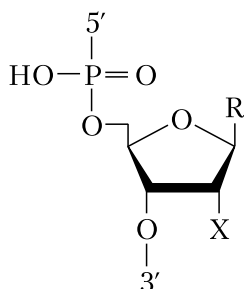
Существует несколько взаимодополняющих принципов классификации полимеров, что дает наиболее полное представление об их строении, структуре и составе.

По происхождению различают полимеры:

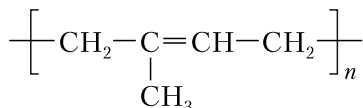
- *природные*, образующиеся в растительных и животных организмах, например:



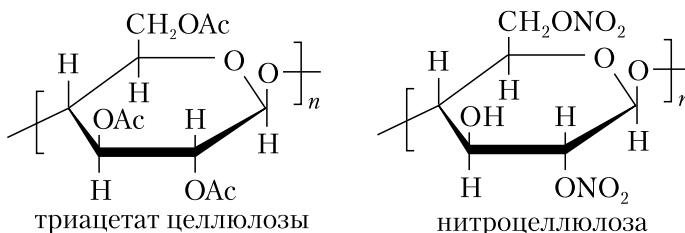
нуклеиновые кислоты: ДНК (R — аденин, гуанин, цитозин, урацил; X — H);
РНК (R — аденин, гуанин, тимин, цитозин; X — OH);



натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен) и гуттаперча (1,4-*транс*-полиизопрен):



• *искусственные*, полученные химической модификацией природных, например:



• *синтетические*, полученные химическим синтезом из мономеров или химической модификацией синтетических полимеров, например полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат и т.д.

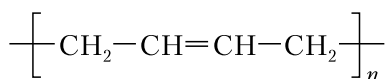
Химические формулы типичных представителей синтетических полимеров будут приведены ниже.

По химическому строению макромолекул, или по типу атомов в макромолекуле, полимеры делят на *органические*, *элементоорганические* и *неорганические*.

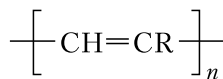
- **Органические полимеры** — полимеры, основная цепь которых построена из органических элементов (углерода, азота и кислорода).

Основные классы органических полимеров приведены ниже.

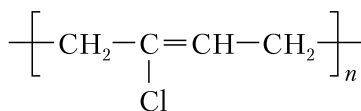
Диеновые полимеры — непредельные углеводороды. Например, упомянутый выше 1,4-полиизопрен, а также:



1,4-полибутадиен

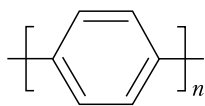


полиацетилены

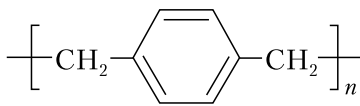


1,4-полихлоропрен

Ароматические углеводороды:

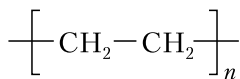


поли-*пара*-фенилен

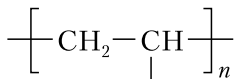


поли-*пара*-ксилилен

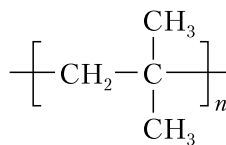
Полиолефины:



полиэтилен

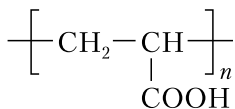


полипропилен

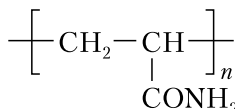


полиизобутилен

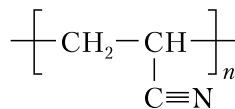
(*Мет*)акрилаты — производные акриловой и метакриловой кислот:



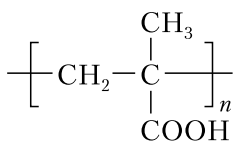
полиакриловая кислота



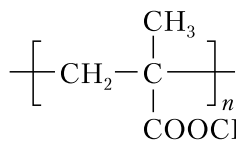
полиакриламид



полиакрилонитрил

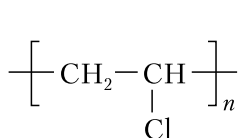


полиметакриловая кислота

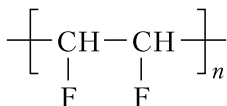


полиметилметакрилат

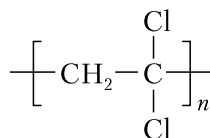
Виниловые, виниленовые и винилиденовые полимеры:



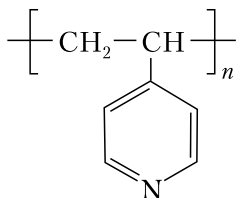
поливинилхлорид



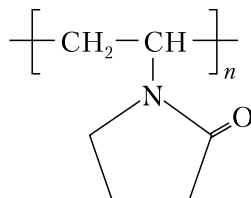
поливиниленфторид



поливинилиденхлорид

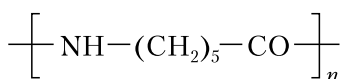


поли-4-винилпиридин

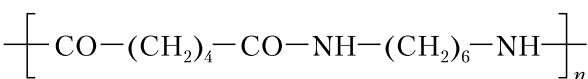


поли-N-винилпирролидон

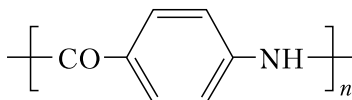
Полиамиды:



поликапроамид (ПА-6)

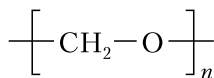


полигексаметиленадипамид (ПА-6,6)

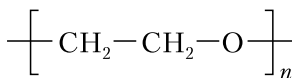


поли-*пара*-бензамид

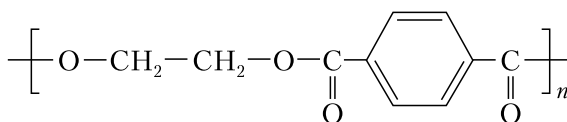
Простые и сложные полиэфиры:



полиформальдегид

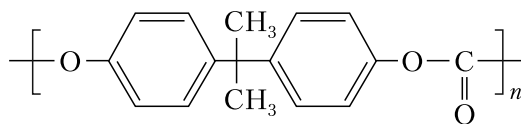


полиэтиленоксид

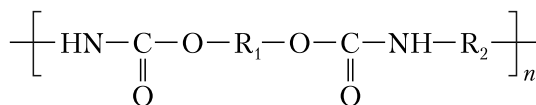


полиэтилентерефталат

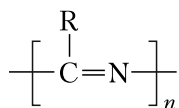
Поликарбонаты:



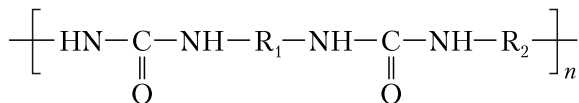
Полиуретаны:



Полинитрилы:

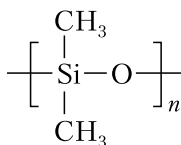


Полимочевины:

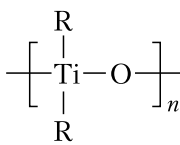


-
- **Элементоорганические полимеры** — полимеры, основная цепь которых кроме органических элементов (углерод, кислород и азот) содержит другие элементы.
-

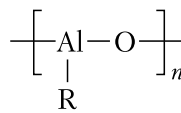
К элементоорганическим полимерам относятся, например:



полидиметилсилоксан



полититаноксаны



полиалюмоксаны

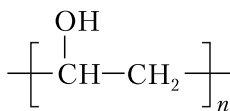
-
- **Неорганические полимеры** — полимеры, основная цепь которых полностью построена из неорганических элементов (полисиланы, пластическая сера и селен, полимеры на основе германия и олова).
-

В зависимости от **строения основной цепи**, или **типа атомов основной цепи**, различают гомоцепные и гетероцепные полимеры.

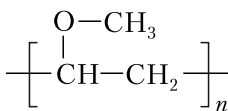
Гомоцепные полимеры. Основная цепь гомоцепных полимеров включает только один тип атомов или один химический элемент. Среди них наиболее распространены органические карбоцепные полимеры, основная цепь которых построена из атомов углерода. К ним относятся приведенные выше полиолефины, полидиены, ароматические углеводороды, (мет)акрилаты, виниловые, виниленовые и винилиденные полимеры. Примерами природных карбоцепных органических полимеров являются натуральный каучук и гуттаперча.

Синтетические гомоцепные полимеры делят на различные классы в зависимости от **природы бокового заместителя**. В качестве примеров приведем следующие классы синтетических гомоцепных полимеров.

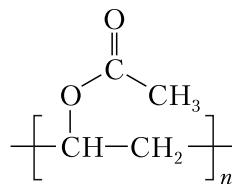
Спирты и их производные:



поливиниловый спирт



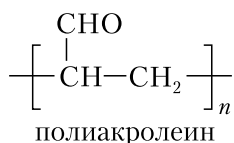
полиметилвиниловый эфир



поливинилацетат

Кислоты, типичные примеры которых (акриловая и метакриловые кислоты и их производные) показаны выше.

Альдегиды и кетоны:



Галогенпроизводные, к которым относятся, например, рассмотренные выше 1,4-полихлоропрен, поливинилхлорид, поливинилфторид, поливинилиденхлорид, а также политетрафторэтилен.

Неорганические гомоцепные полимеры представлены пластической серой и селеном.

Гетероцепные полимеры. Основная цепь таких полимеров построена из двух или более типов атомов или химических элементов. Данные полимеры классифицируют в зависимости от **природы функциональной группы**, повторяющейся в основной цепи (табл. 1.1).

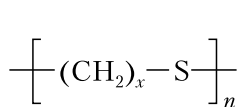
Таблица 1.1

Основные классы гетероцепных полимеров

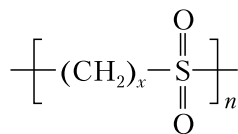
Функциональная группа	Химическая формула	Класс полимеров
Амидная	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиамиды, полипептиды
Сложная эфирная	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сложные полиэфиры
Простая эфирная	$-\text{O}-$	Простые полиэфиры
Уретановая	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретаны
Карбонатная	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Поликарбонаты
Сульфидная	$-\text{S}-$	Полисульфиды
Сульфоновая	$-\text{SO}_2-$	Полисульфоны
Нитрильная	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$	Полинитрилы
Мочевинная	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полимочевины

В зависимости от гетероатома, входящего в состав основной цепи, гетероцепные полимеры могут быть подразделены на кислород-, азот-, серосодержащие и др.

К *кислородсодержащим* полимерам относятся упомянутые выше простые и сложные полиэфиры, а также поликарбонаты, к *азотсодержащим* — полинитрилы и полимочевины (см. выше), а к *серосодержащим* — полисульфиды и полисульфоны.



Полисульфиды



Полисульфоны

По топологии (геометрии скелета макромолекулы) полимеры классифицируют следующим образом:

- *линейные*, основная цепь которых состоит из повторяющихся звеньев, соединенных друг с другом в линейную конструкцию;
- *разветвленные*, основная цепь которых содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких атомов до размеров, сопоставимых с длиной основной цепи. Предельным случаем разветвленных полимеров являются *звездообразные* полимеры, макромолекулы которых представляют собой совокупность цепей, выходящих из одного центра. К разветвленным относятся также *гребнеобразные* полимеры, содержащие короткие ответвления в каждом звене;
- *сшитые*, или *сетчатые*, состоящие из макромолекул, образующих пространственную сетку. Сшитые полимеры подразделяют на густо- и редкосшитые, существенно различающиеся по своим свойствам. К сшитым иногда также относят *лестничные* полимеры, две параллельные цепи которых соединены поперечными связями в каждом звене.

Схематически указанные классы полимеров изображены на рис. 1.2.

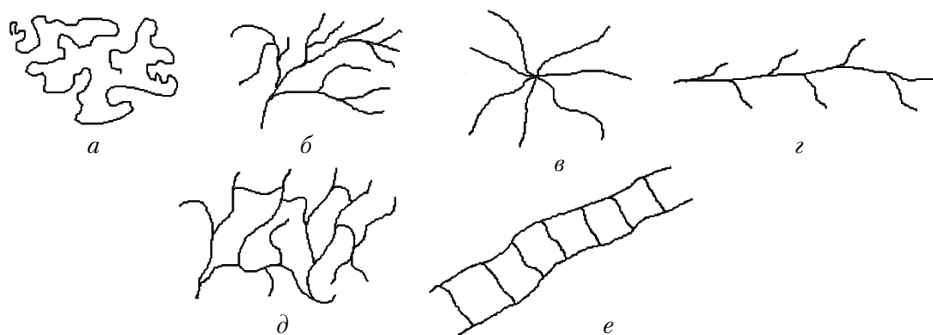


Рис. 1.2. Схематическое изображение макромолекул различной топологии:

а — линейный полимер; *б* — разветвленный полимер; *в* — звездообразный полимер; *г* — гребнеобразный полимер; *д* — сшитый полимер; *е* — лестничный полимер

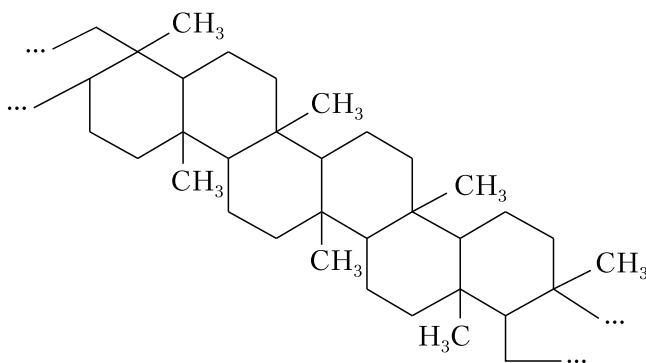
К линейным полимерам относятся целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки и подавляющее большинство синтетических полимеров, используемых для производства волокон, термопластов, пленок, покрытий и т.д.

В качестве примеров разветвленных полимеров приведем амилопектин — один из основных полисахаридов крахмала, а также полиэтилен высокого давления (т.е. полиэтилен низкой плотности), содержащий до 25—30 ответвлений на 100 мономерных звеньев. В последние годы широкое применение в медицине, быту и технике находят *гиперразветвленные полимеры* и *дендримеры*, синтезируемые из полифункциональных мономеров. Макромолекулы *гребнеобразных* полимеров содержат относительно короткие

ответвления. Типичными представителями гребнеобразных полимеров являются эфиры акриловой и метакриловой кислот, у которых в качестве эфирной группы используют производные спиртов, содержащие 5–25 метиленовых групп. Примером подобных соединений могут служить полиоктил-метакрилат и полилаурилметакрилат.

Трехмерные *сетчатые*, или *пространственные*, полимеры (полимерные сетки) построены из цепей, соединенных поперечными химическими связями. Типичными примерами таких соединений являются редкосшитые вулканизированные каучуки, которые служат основой для шинной и резинотехнической промышленности. К предельно густосшитым системам относятся, например, реактопласты на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол.

Структура *лестничных*, или *двухтяжевых*, полимеров представляет собой регулярную линейную сетку, построенную из конденсированных циклов, как, например, в случае циклизованного полиизопрена:



По химическому составу различают *гомополимеры*, полученные из одного мономера и построенные, соответственно, из одного типа мономерных звеньев, и *сополимеры*, синтезированные из двух или более мономеров. Очевидно, что химическое строение последних характеризуется комбинацией мономерных звеньев различной химической структуры.

В зависимости от характера распределения мономерных звеньев различают сополимеры:

- *статистические*, структура которых может быть представлена как хаотическое сочетание мономерных звеньев типа А и В:



Особым случаем статистических сополимеров являются *случайные* сополимеры: расположение мономерных звеньев в цепи таких сополимеров описывается законом Бернулли, и нахождение конкретного мономерного звена в любом месте цепи не зависит от природы соседних звеньев;

- *чередующиеся*, для которых характерна строгая периодичность распределения двух типов мономерных звеньев А и В:



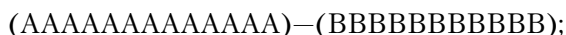
Типичным представителем чередующихся сополимеров является синтетический сополимер стирола с малеиновым ангидридом. Строгая регуляр-

ность распределения звеньев характерна для биополимеров, например полипептидов — сополимеров α -аминокислот;

- *градиентные*, для которых состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи:



- *блок-сополимеры*, представляющие собой линейные макромолекулы с протяженными полимерными блоками звеньев одного типа, ковалентно связанными с полимерными блоками звеньев другого типа:



- *привитые сополимеры* — разветвленные макромолекулы, у которых основная цепь состоит из мономерных звеньев одного типа, а боковые цепи представляют собой блоки из мономерных звеньев другого типа.

Полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные диссоциировать в растворах, называют *полиэлектролитами*.

Полиэлектролиты представлены тремя классами:

- *полимерные кислоты*, или поликислоты (например, полиакриловая и полиметакриловая кислоты);
- *полимерные основания*, или полиоснования (например, поливинилпиридин);
- *полиамфолиты* — сополимеры, в состав которых входят как основные, так и кислотные группы.

К полиэлектролитам относятся важнейшие биополимеры — белки и нуклеиновые кислоты. В промышленности на основе сшитых полиэлектролитов получают ионообменные смолы.

По целевому назначению полимеры и материалы на их основе подразделяют следующим образом:

- *каучуки*, или *эластомеры*, — производные диеновых полимеров, полисилоксаны, акрилаты и широкий круг их сополимеров;
- *пластики* — полиолефины, виниловые и (мет)акриловые полимеры, полиамиды, полиэфиры и т.д.;
- *волокнообразующие* полимеры (полимерные *волокна*) — целлюлоза и ее производные, полиолефины, полиамиды, полиэфиры, полиакрилонитрил и т.д.;
- *пленки и покрытия*.

В соответствии **со способами переработки** полимеры классифицируют как *термопласты* и *реактопласты*.

Переработка термопластов, или термопластичных полимеров, включает нагревание материала выше температуры плавления (для полукристаллических полимеров) или выше температуры текучести (для аморфных полимеров) с последующим формованием расплава методами экструзии, литья, прессования и т.д. При этом в полимере не происходит никаких химических реакций. Для этих материалов возможна вторичная переработка через расплав, что чрезвычайно важно с точки зрения утилизации полимерных отходов и повторного использования.

Изделия из реактопластов, или термореактивных полимеров, получают посредством химического формования. Этот тип переработки сопровожда-

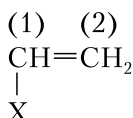
ется необратимой химической реакцией, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала. Утилизация таких полимеров затруднена, так как образующийся в результате формования сшитый полимер не может быть подвергнут вторичной переработке. Наиболее распространены реактопласты на основе фенолформальдегидных, эпоксидных и карбамидных смол.

1.3. Конфигурация макромолекул

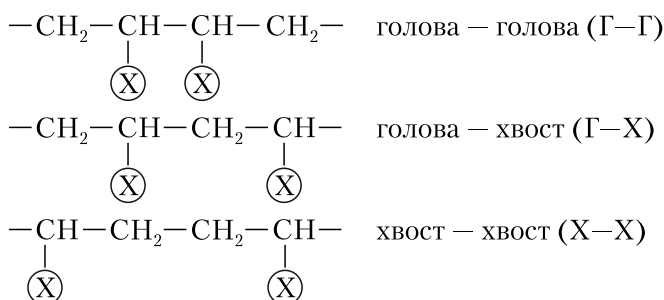
- **Конфигурация** — это относительное пространственное расположение в макромолекуле атомов или атомных групп, которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи.

Различают три типа конфигурационной изомерии: локальную изомерию, *цис-транс*-изомерию и стереоизомерию.

Локальная изомерия характерна для полимеров с асимметричным повторяющимся звеном (виниловые и винилиденые полимеры, (мет)акрилаты и т.п.). Так, у молекулы винилового мономера



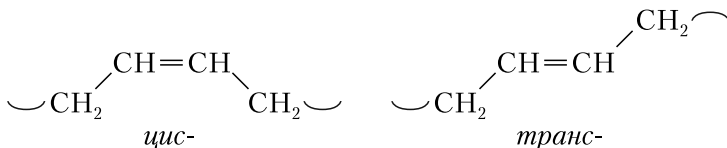
заместители при атомах С (1) (голова) и (2) (хвост) различаются, и, следовательно, возможны три типа присоединения (в диаде, т.е. в двух последовательно расположенных мономерных звеньях):



Присоединение по типу «голова — голова» менее вероятно, чем присоединение по типу «голова — хвост», прежде всего из-за возникающих стерических затруднений. Так, например, в поливинилиденфториде ($\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$)_n и полиметилметакрилате доля звеньев, присоединенных по типу «голова — голова», не превышает 5–6%.

Возможно присоединение мономеров и по типу «хвост — хвост», однако этот тип изомерии можно выделить лишь для диад повторяющихся звеньев, а в макромолекуле разница между присоединением «хвост — хвост» и «голова — голова» нивелируется.

Цис-транс-изомерия характерна для полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи (полидиены, полиацетилены), и заключается в возможности расположения заместителей по одну (*цис*-изомер) или по разные стороны (*транс*-изомер) плоскости двойной связи:



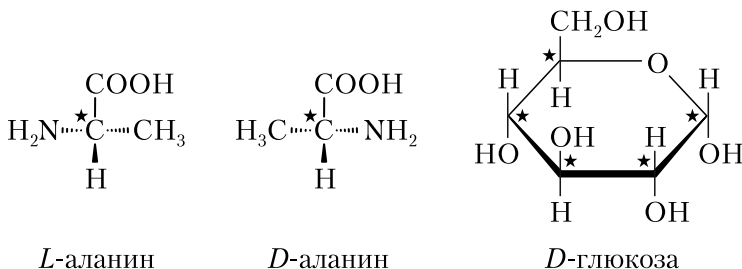
Стереои́зомерия ярко выражена для синтетических полимеров, имеющих в основной цепи асимметрические атомы углерода, а также для широкого круга природных полимеров, таких как белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты.

При этом возможны два варианта:

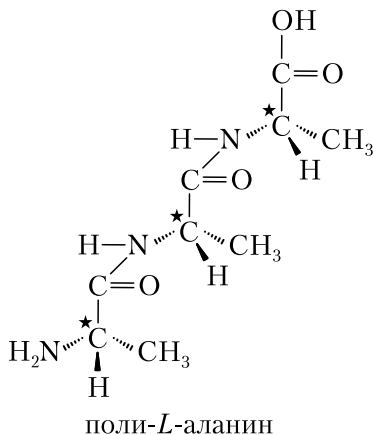
1) макромолекулы содержат в основной цепи *истинно асимметрический атом углерода* и проявляют оптическую активность (полипропиленоксид, природные полимеры);

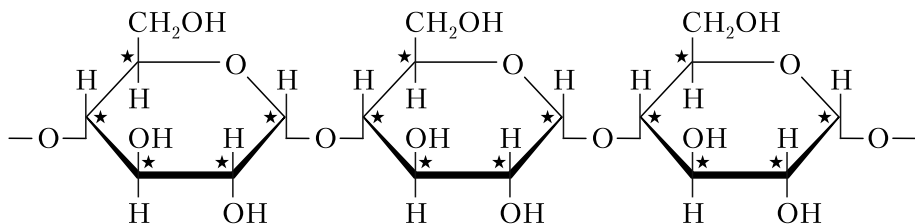
2) макромолекулы с *псевдоасимметрическим атомом углерода*, не проявляющие оптической активности.

У биополимеров асимметрические атомы углерода (обозначены ★) входят в молекулы исходных мономерных соединений — аминокислот, углеводов (рибозы, глюкозы и др.):



и остаются в каждом звене макромолекул после их синтеза, как, например, у полипептидов (поли-*L*-аланина) и полисахаридов (амилоза):

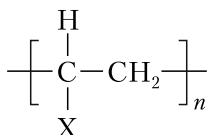




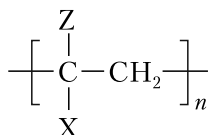
поли-1,4-α, D-глюкопиранозид (амилоза)

Как результат биополимеры обладают высокой оптической активностью.

В классе синтетических полимеров стереоизомерия в первую очередь характерна для карбоцепных *виниловых* и *винилиденовых* полимеров, строение которых схематически показано ниже.



Виниловые полимеры

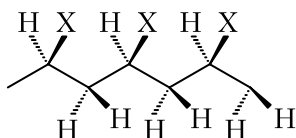


Винилиденовые полимеры

В этом случае наблюдаемая изомерия обусловлена различием в конфигурации тетраэдрического атома углерода, содержащего отличный от водорода заместитель X или заместители X и Z.

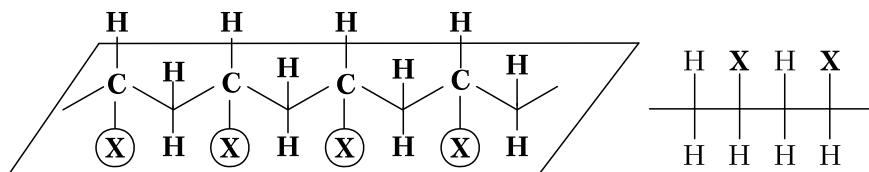
Строго говоря, указанные атомы углерода являются асимметрическими, поскольку связаны с четырьмя различными группами (X, H или X, Z) и двумя отрезками цепи, различающимися длиной и концевыми группами. Однако эти полимеры не проявляют оптических свойств, обусловленных асимметрией ближайшего окружения атомов углерода, поскольку к асимметрическому атому углерода с обеих сторон примыкают одинаковые группировки $\text{CH}_2\text{---CHX}$ или $\text{CH}_2\text{---CXZ}$, в связи с чем эти атомы называют *псевдоасимметрическими*. Регулярность и характер расположения подобных центров стереоизомерии описывают понятием «*тактичность*». Рассмотрим этот тип изомерии более подробно на примере винилового полимера.

Будучи максимально распрямленной без нарушения валентных углов, скелетная цепь подобного карбоцепного полимера принимает форму плоского зигзага и может быть размещена в плоскость рисунка. При этом заместители у атома углерода, связи которых обозначены толстыми линиями, направлены к читателю, а заместители, связи которых обозначены тонкими линиями, направлены от читателя.



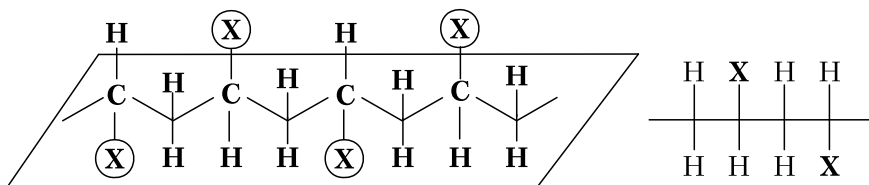
Применим предложенный в 1891 г. немецким химиком-органиком Э. Фишером упрощенный способ определения и изображения стереоизомеров. Спроецируем изображенную выше полимерную цепь на плоскость, перпендикулярную плоскости листа. В результате получим фишеровскую проекцию, для которой все отличные от водорода заместители X распо-

жены по одну сторону от перпендикулярной листу плоскости. Такой стереоизомер называют *изотактическим*.



Изотактический изомер

Очевиден и другой вариант расположения заместителей X, а именно строгое чередование заместителей X по разные стороны плоскости. Этот стереоизомер называют *синдиотактическим*.

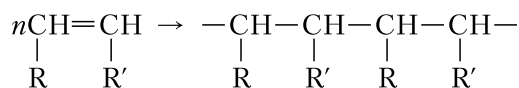


Синдиотактический изомер

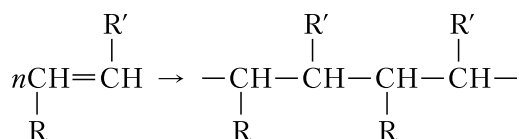
Иными словами, *изотактический полимер* — это полимер, каждое мономерное звено которого содержит один центр стереоизомерии и конфигурация этих центров одинакова, а *синдиотактический полимер* — это полимер, каждое мономерное звено которого содержит один центр стереоизомерии и соседние звенья имеют противоположные конфигурации. Если же расположение заместителя X хаотично, то стереорегулярность отсутствует, и подобный конфигурационный изомер обозначают как *атактический*.

Приведенные данные относятся к полимерам, для которых в повторяющемся звене имеется один псевдоасимметрический атом углерода. Отметим, что такие макромолекулы называют *монотактическими*. У *дитактических* полимеров повторяющееся звено содержит два псевдоасимметрических атома.

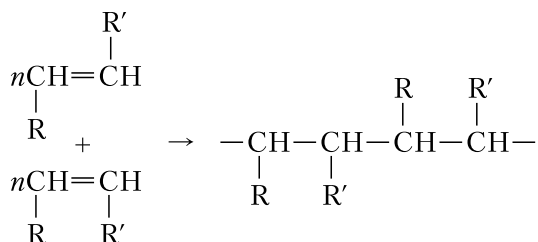
Диизотактические полимеры получают на основе 1,2-дизамещенных алкенов общего строения ($\text{CHR}=\text{CHR}'$). В этом случае строение полимерного продукта зависит не только от чередования *L*- и *D*-изомеров в молекуле мономера, но и от его геометрической изомерии. Например, для *цис*-изомера образуется *эритро*-диизотактический полимер:



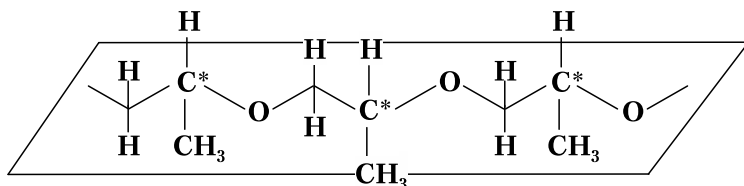
а для *транс*-изомера — *трео*-диизотактический полимер:



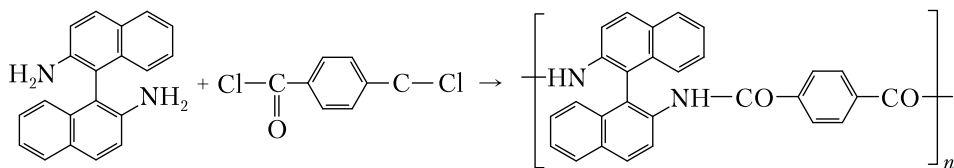
Дисиндиотактические полимеры также образуют две синдиотактические структуры (*эритро*- и *трео*-), для которых строение основной цепи идентично.



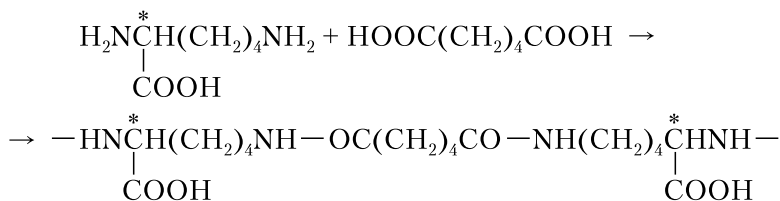
Известны синтетические полимеры, включающие истинно асимметрические атомы углерода и, как результат, обладающие оптической активностью. Типичный представитель таких соединений — *полипропиленоксид*, фишеровская проекция которого представлена ниже (асимметрические атомы углерода обозначены *).



Другими примерами оптически активных полимеров служат полиамид на основе (+)-2,2'-диаминобинафтила-1,1' и терефталойлхлорида



а также полиамид, полученный поликонденсацией *L*-лизина и дихлорангидрида адипиновой кислоты в присутствии ионов меди:



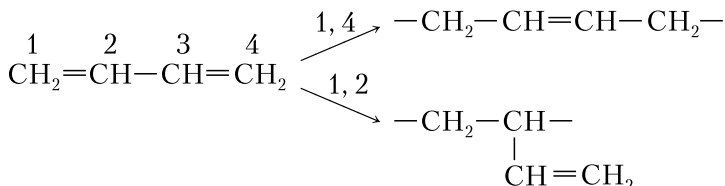
Синтетические оптически активные полимеры получают:

- 1) *полимераналогичными превращениями* неактивного полимера, приводящими к введению в его боковые заместители оптически активных групп или к созданию асимметрических центров путем асимметричного синтеза;
- 2) *полимеризацией* или *поликонденсацией* оптически активных мономеров, которая происходит в условиях, исключающих рацемизацию;
- 3) *полимераналогичными превращениями* оптически активных полимеров;

4) *стереоселективной полимеризацией* одного из двух оптических изомеров, содержащихся в рацемической смеси мономера;

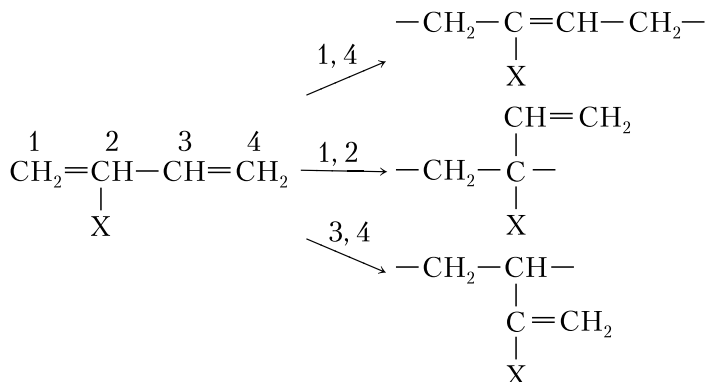
5) *асимметрическим синтезом* — стереоспецифической полимеризацией или полиприсоединением симметричных мономеров.

Сложный конфигурационный состав характерен для *диеновых полимеров*. При полимеризации симметричного бутадиена возможно присоединение за счет раскрытия связей 1,2- или одновременного раскрытия связей 1,2- и 3,4- (1,4-присоединение). В результате получают смесь двух различных полимерных продуктов: 1,4-полибутадиена и 1,2-полибутадиена:



Для первого возможна *цис-транс*-конфигурационная изомерия, а для второго — локальная изомерия и стереоизомерия.

Ситуация усложняется при полимеризации несимметричных диенов (например, изопрена), для которых наблюдается 1,4-, 1,2- и 3,4-присоединение:



При любом варианте полимеризации происходит образование локальных изомеров. Аналогично рассмотренному выше случаю 1,4-полиизопрен дополнительно характеризуется *цис-транс*-изомерией, а 1,2- и 3,4-полиизопрен — стереоизомерией.

Формирование заданной конфигурации в процессе синтеза полимера, а также исследование конфигурационного состава макромолекул являются одной из наиболее важных задач синтетической и физической химии полимеров. С конфигурацией тесным образом связаны структура полимеров в целом и их физико-механические свойства. Стереорегулярные полимеры, как правило, легко кристаллизуются, в то время как атактические полимеры могут существовать лишь в аморфном фазовом состоянии. Так, например, изотактический поливинилхлорид — кристаллический полимер с температурой плавления 240°C, атактический поливинилхлорид — аморфный полимер с температурой стеклования 90°C. Температура стеклования изотактического полиметилметакрилата составляет 40°C, а синдиотактического — 160°C. Натуральный каучук (1,4-*цис*-полиизопрен) является мягким и податливым материалом с температурой стеклования минус 73°C, гуттаперча

(1,4-*транс*-полиизопрен) — кристаллический полимер с температурой плавления 43°C.

Оптически активные полимеры обладают более высокими механическими свойствами, повышенной теплостойкостью по сравнению с рацемическими продуктами; они пригодны для изготовления стекол и пленок, способных вращать плоскость поляризации проходящего света (оптические приборы и светофильтры). Наиболее важная область использования оптически активных полимеров — разделение оптических изомеров хроматографическими методами и применение в качестве катализаторов в асимметрическом органическом синтезе и в качестве матрицы в асимметрическом синтезе полимеров.

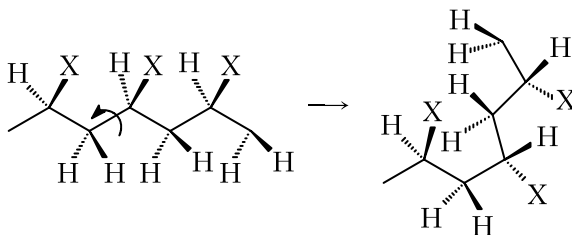
Локальную конфигурацию присоединения «голова — хвост» и «голова — голова» определяют, используя метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Характеристики сигнала атомов боковых заместителей, идентифицируемых этим методом (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F), связанные со взаимодействием спинов этих ядер, зависят от их взаимного расстояния вдоль полимерной цепи, что позволяет оценить долю присоединений «голова — хвост». Этот же принцип лежит в основе определения стереоизомерии макромолекул: в изотактической конфигурации боковые группы находятся на меньшем расстоянии друг от друга, чем в синдиотактической. С использованием метода ЯМР высокого разрешения, идентифицирующего боковые группы, удастся зафиксировать сигналы от мономерных звеньев, образующих изо-, синдио- и гетеротриады, и рассчитать долю этих триад и их распределение в полимерных цепях.

1.4. Конформация макромолекул

В пределах заданной конфигурации в макромолекуле имеется большое количество внутренних степеней свободы, связанных с вращением вокруг оси одинарных связей основной цепи. Как следствие, макромолекула способна принимать различные формы (*конформации*), т.е. для полимеров характерна конформационная изомерия.

- **Конформация** — это пространственное расположение атомов и атомных групп, которое может быть изменено без разрыва химических связей основной цепи в результате теплового движения и (или) внешних воздействий.

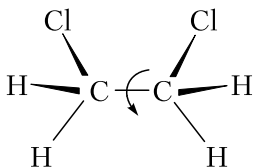
Ниже схематически изображен механизм изменения конформации изотактической триады винилового полимера в результате поворота на 180° вокруг С—С-связи. Очевидно, что подобные конформационные переходы не сопровождаются изменением заданной конфигурации и разрывом химических связей.



Таким образом, конформационная изомерия макромолекул определяется внутренним вращением вокруг одинарных химических связей полимерной цепной конструкции.

1.4.1. Основные положения конформационной изомерии макромолекул

Рассмотрим основные закономерности внутреннего вращения вокруг химических связей на примере низкомолекулярной модели — 1,2-дихлорэтана.



Вследствие взаимодействия боковых заместителей (H и Cl) при полном повороте вокруг оси —C—C— связи на 360° в молекуле 1,2-дихлорэтана последовательно реализуется ряд различных поворотных изомеров, или *конформеров*, с определенной потенциальной энергией. Графически это можно представить в виде энергетической карты — зависимости потенциальной энергии конформера от угла поворота. Для 1,2-дихлорэтана подобная карта схематически изображена на рис. 1.3.

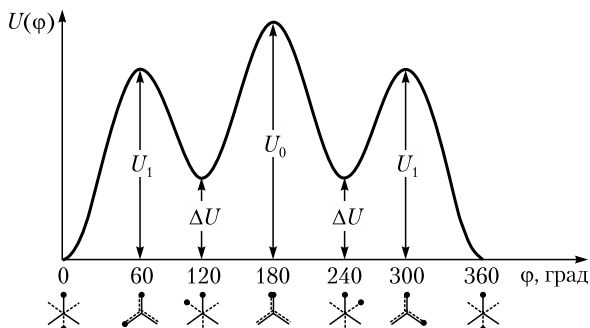
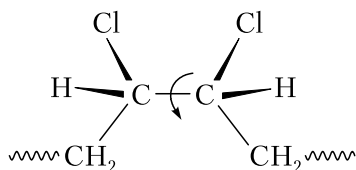


Рис. 1.3. Зависимость потенциальной энергии U валентно не связанных атомов молекулы 1,2-дихлорэтана от угла поворота ϕ вокруг C—C -связи

У молекул подобного типа различают три стабильные конформации: одна *транс*- и две *гош*-конформации (от фр. *gauche* — косой, перекошенный), соответствующие минимумам потенциальной кривой. Максимумы отвечают нестабильным заслоненным конформациям, в частности *цис*-конформеру.

В полимерах внутреннее вращение вокруг одинарных связей имеет ряд специфических особенностей по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Рассмотрим фрагмент цепи поливинилхлорида в конфигурации «голова — голова».



В отличие от 1,2-дихлорэтана, в выделенном фрагменте вместо двух атомов Н заместителями у углеродных атомов являются продолжения полимерной цепи $-\text{CH}_2-$. Иными словами, при вращении вокруг связи между i -м и $(i+1)$ -м углеродными атомами $(i+2)$ -й атом углерода с последующим продолжением цепи играет роль заместителя (рис. 1.4).

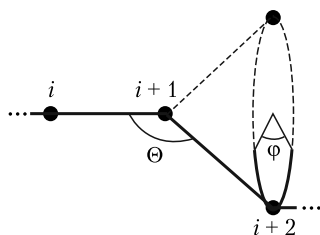


Рис. 1.4. Схематичное изображение механизма внутреннего вращения в полимерной цепи

Положение $(i+2)$ -го атома относительно предшествующей связи задано основанием конуса с учетом валентного угла Θ . Однако поворот на 360° возможен лишь при перемещении в пространстве протяженного продолжения цепи, что требует огромной тепловой энергии, превышающей, как правило, энергию диссоциации химических связей. В результате внутреннее вращение в полимерах является *заторможенным* и реализуется в пределах определенной дуги окружности. Размер этой дуги определяет *угол заторможенного внутреннего вращения* ϕ . Величина угла заторможенного внутреннего вращения зависит от температуры, природы химической связи, полярности и объема заместителей, конфигурационного состава полимера и т.п.

Таким образом, в первом приближении, внутреннее вращение в полимерных цепях сводится к поворотам каждой последующей связи относительно предшествующей. В реальности эти события имеют ярко выраженный кооперативный характер, так как вращение двух соседних связей относительно друг друга во многом определяется как аналогичными процессами в ближнем окружении, так и взаимодействиями дальнего порядка. В связи с этим в случае полимера угол заторможенного внутреннего вращения является усредненной величиной. Количественные оценки этой характеристики будут приведены ниже.

1.4.2. Гибкость макромолекул

Совокупность отмеченных выше актов вращения каждой последующей связи относительно предшествующей в пределах угла заторможенного внутреннего вращения приводит к изменению конформации макромолекулы и определяет важнейшее свойство полимерных цепных конструкций — *гибкость*.

Описание изменения потенциальной энергии полимерной цепи при вращении вокруг одинарных связей, составляющих ее скелет, несоизмеримо более сложная задача по сравнению с приведенным выше случаем 1,2-дихлорэтана (см. рис. 1.3). Рассмотрим лишь общие закономерности этого процесса, графически представленные на рис. 1.5.

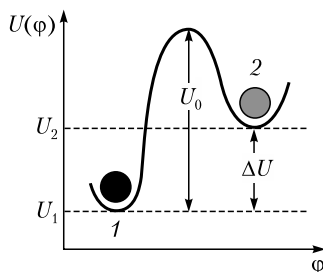


Рис. 1.5. Потенциальная энергия U двух конформеров в макромолекуле в зависимости от угла поворота ϕ вокруг С—С-связи

Изменение конформации предполагает переход единичной связи или участка цепи из состояния 1 с потенциальной энергией U_1 в состояние 2 с потенциальной энергией U_2 (см. рис. 1.5). Этот переход требует преодоления энергетического барьера U_0 , высота которого определяет скорость конформационного перехода и является характеристикой *кинетической гибкости* макромолекулы при данных условиях (температура и другие внешние воздействия). Разность потенциальных энергий конечного и начального состояний $U = U_2 - U_1$ является мерой *термодинамической гибкости* цепи и описывает способность цепи к конформационным переходам и возможность этих переходов. Определяющее влияние на термодинамическую гибкость полимера оказывает его химическая структура.

Гибкость цепных конструкций приводит к тому, что макромолекулы могут принимать различные конформации, базовые из которых показаны ниже.



Для полимеров, основная цепь которых содержит одинарные связи, допускающие внутреннее вращение (в первую очередь, углерод-углеродные и углерод-кислородные), наиболее часто встречается конформация макромолекулярного клубка. Для этих полимеров достаточно легко реализуются обратимые конформационные переходы типа «стержень — клубок — глобула» за счет приложения внешних полей или изменения природы среды (растворителя). Подробно эти процессы рассмотрены в соответствующих главах учебника (см. гл. 2—4).

Устойчивые спиральные и глобулярные конформации стабилизированы, как правило, внутримолекулярными специфическими взаимодействиями, например водородными связями. Эта ситуация наблюдается в основном для биополимеров. Среди синтетических полимеров, имеющих тенденцию к образованию подобных структур, отметим изотактические полипропилен и поливинилхлорид (конформация спирали) и политетрафторэтилен (конформация глобулы).

Тенденция к стержнеобразной конформации характерна для полимеров, основная цепь которых включает циклические или ароматические структуры, амидные группы, кратные связи и тому подобные фрагменты, ограничивающие или полностью исключающие внутреннее вращение. Примерами таких соединений служат целлюлоза и ее производные, поли-*пара*-фенилен, ароматические полиамиды и полиалкилизоцианаты.

Таким образом, в первом приближении, преимущественная конформация макромолекулы определяется природой химических связей основной цепи. Разделим условно химические связи на «гибкие», вокруг оси которых внутреннее вращение разрешено, и «жесткие», практически исключающие возможность поворотной изомерии. Введем параметр гибкости Флори f_0 , представляющий собой долю гибких связей в макромолекуле. С этих позиций полимеры классифицируют как *гибкоцепные* ($f_0 > 0,63$) и *жесткоцепные* ($f_0 < 0,63$).

Проведем краткий анализ конформационного состояния гибкоцепных полимеров и остановимся более подробно на наиболее характерной для них конформации макромолекулярного клубка.

Специфика этой конформации заключается в следующем. Предельно вытянутую конформацию стержня можно реализовать одним-единственным способом. Количество способов реализации спиральной и плотноупакованной глобулярной конформаций довольно ограничено, тогда как макромолекулярный клубок может быть построен практически бесчисленным количеством способов или перестановок полимерной цепи. Этому способствует огромная свобода перемещений для фрагментов макромолекулярного клубка, так как собственно полимер занимает лишь 1–3% объема описывающей клубок эффективной сферы. Иными словами, при описании макромолекулярного клубка все его параметры, в первую очередь размеры, следует усреднять по всем возможным конформациям.

С учетом необходимости усреднения размеры полимерной цепи характеризуют среднеквадратичным расстоянием между ее концами $\sqrt{\overline{h^2}}$ и среднеквадратичным радиусом инерции $\sqrt{\overline{R^2}}$, который представляет собой квадратный корень из среднего квадрата расстояний r_i от центра инерции до данного элемента массы клубка $\overline{R^2} = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2$ (рис. 1.6).

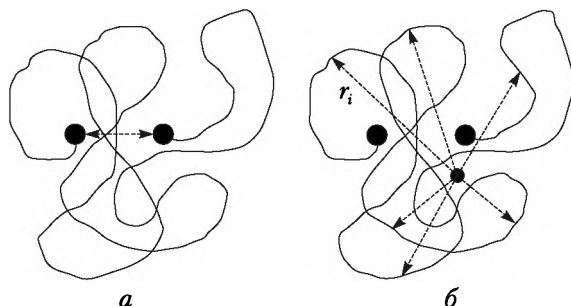


Рис. 1.6. Определение среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\sqrt{\overline{h^2}}$ (а) и среднеквадратичного радиуса инерции $\sqrt{\overline{R^2}}$ (б)

Способы определения среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\sqrt{h^2}$ и среднеквадратичного радиуса инерции $\sqrt{R^2}$ с использованием различных моделей полимерной цепи будут даны ниже. Заметим только, что для макромолекул линейных полимеров обычно выполняется соотношение $\overline{R^2} = \overline{h^2}/6$.

1.4.3. Модели полимерной цепи

Для поиска количественных соотношений между размерами макромолекул и основными параметрами цепи (количество и длина связей, валентные углы и углы заторможенного внутреннего вращения) рассмотрим ряд следующих, постепенно усложняющихся моделей.

Модель свободно сочлененной цепи, состоящей из n связей длиной l , в предположении полной свободы вращения каждой последующей связи относительно предшествующей. Иными словами, свободно сочлененная цепь предполагает *бестелесность атомов цепи и полную свободу вращения* каждой последующей связи относительно предыдущей.

В терминах статистической физики для обработки этой модели начало цепи фиксируют в пространстве, производят n шагов длиной l в произвольном направлении и оценивают координаты конечного положения. Очевидно, что расстояние между начальной и конечной точкой маршрута, усредненное по всем возможным вариантам пути, является расстоянием между концами соответствующей цепи. Задача состоит в том, чтобы определить набор конформаций и, соответственно, размеров, которыми можно описать свободно сочлененную цепь, состоящую из n связей длиной l .

Вероятность того, что другой конец цепи окажется в элементе объема dV (рис. 1.7) с координатами x, y, z , описывается функцией Гаусса

$$W(V)dV = Ae^{-h^2/b^2}dV, \quad (1.1)$$

$$\text{где } h^2 = x^2 + y^2 + z^2 \text{ и } b^2 = \frac{3}{2nl^2}.$$

Определим вероятность нахождения конца цепи не в объеме, а внутри шарового слоя толщиной dh , отстоящего от начала координат на расстоянии h . В этом случае функцию вероятности Гаусса записывают как

$$W(h) = A'e^{-h^2/b^2}h^2. \quad (1.2)$$

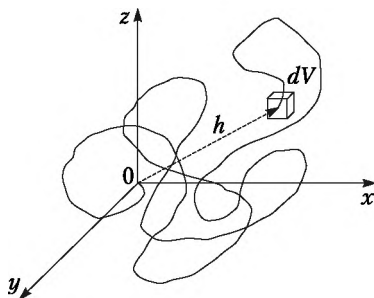


Рис. 1.7. Схематичное изображение свободно сочлененной цепи в трехмерном пространстве

Очевидным условием максимума этой функции является равенство

$$\frac{dW(h)}{dh} = 0.$$

Отсюда получаем $h_{\max}^2 = \frac{2}{3}nl$. В случае несимметричного распределения (рис. 1.8) усредненное расстояние между концами цепи \bar{h} соответствует центру тяжести площади под кривой, и среднеквадратичное расстояние между концами свободно сочлененной цепи записывают как

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{nl}. \quad (1.3)$$

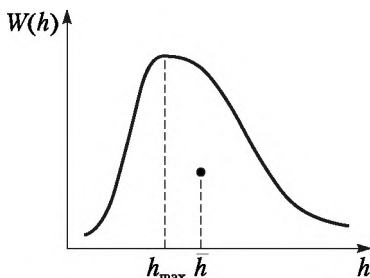


Рис. 1.8. Зависимость вероятности $W(h)$ нахождения конца свободно сочлененной цепи внутри шарового слоя толщиной dh от расстояния между концами цепи

Таким образом, для свободно сочлененной цепи вероятность нахождения ее конца в элементе объема с заданными координатами описывается функцией Гаусса. Цепи, удовлетворяющие этому условию, называют *гауссовыми*.

Выражение (1.3) легко также получить, если длину и направление каждой связи в свободно сочлененной цепи описать векторами \vec{L}_i (рис. 1.9). При этом вектор \vec{h} , направленный из одного конца цепи к другому, представляет собой сумму слагающих цепь векторов $\vec{h} = \sum_{i=1}^{\infty} \vec{L}_i$. Среднее значение вектора \vec{h} равно нулю, поскольку наряду с любым положительным направлением вектора \vec{h} всегда может реализоваться его противоположное направление. Поэтому удобнее перейти к среднеквадратичному расстоянию между концами цепи.

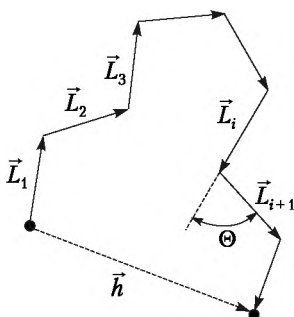


Рис. 1.9. Схематичное изображение свободно сочлененной цепи как суммы векторов

Определим квадрат среднего расстояния между концами цепи следующим образом:

$$\bar{h}^2 = \bar{\vec{h}} \bar{\vec{h}} = \left(\sum_{i=1}^N \vec{L}_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \vec{L}_j \right), \quad (1.4)$$

где индексы i и j в сумме употребляют для того, чтобы показать, что каждый член первой суммы следует умножить на каждый член второй суммы.

После преобразования получим

$$\bar{h}^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{L}_i \vec{L}_j). \quad (1.5)$$

Скалярное произведение двух последовательно расположенных векторов

$$\vec{L}_i \vec{L}_{i+1} = l_i l_{i+1} \cos \Theta,$$

где l_i и l_{i+1} — длины векторов; Θ — угол между положительными направлениями векторов.

Поскольку для выбранной модели цепи со свободным вращением угол Θ может принимать с равной вероятностью любое значение от 0 до 360° , то среднее значение $\cos \Theta$ равно нулю. Аналогичным образом равны нулю и все другие члены суммы, для которых индекс $i \neq j$. Под знаком суммы остаются только члены $\vec{L}_i \vec{L}_i = l_i^2$.

Таким образом, для модели свободно сочлененной цепи в итоге получим выражение, аналогичное выражению (1.3):

$$\bar{h}^2 = \sum_{i=1}^N l_i^2 = nl^2$$

или

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{nl}.$$

Определим длину предельно вытянутой цепи L (в данном случае она совпадает с *контурной длиной* L_k) для модели свободно сочлененной цепи как $L_k = nl$.



Отношение расстояния между концами предельно вытянутой цепи и корнем из среднеквадратичного расстояния между концами свернутой цепи называют *степенью свёрнутости* α :

$$\alpha = \frac{L_k}{\sqrt{\bar{h}^2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}. \quad (1.6)$$

Из уравнения (1.6.) следует, что единственным параметром свободно сочлененной цепи, определяющим степень ее свёрнутости, является количество ее элементов или степень полимеризации.

Физический смысл сказанного заключается в описании обратимого перехода «стержень — клубок». В свободном состоянии вследствие теплового движения звеньев свободно сочлененная цепь сворачивается, принимая равновесную конформацию клубка. Приложение однонаправленного поля,

например механического, переводит цепь в неравновесную конформацию стержня. При снятии поля цепь самопроизвольно возвращается в исходное свернутое состояние за счет теплового движения звеньев. Степень свернутости, по сути дела, количественно характеризует амплитуду данного конформационного перехода. Как будет показано далее, именно эти конформационные перестройки являются основой наиболее важных и отличительных свойств полимеров, таких как высокоэластичность и способность к ориентации.

Модель цепи с фиксированными валентными углами, состоящей из n связей длиной l , причем вращение каждой последующей связи относительно предшествующей ограничено валентным углом Θ . В этом случае выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи записывают как

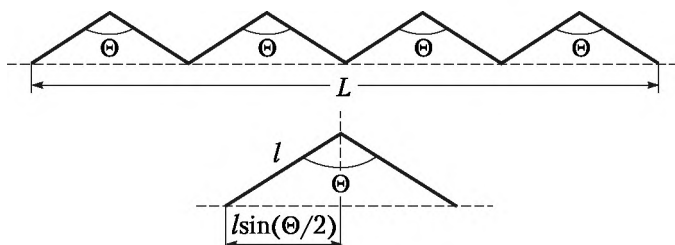
$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}}. \quad (1.7)$$

Для карбоцепных полимеров, построенных из одинарных С—С-связей, $\Theta = 109^\circ 30'$, а $\cos \Theta \approx -0,33$. Средний размер такой цепи составляет

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 + 0,33}{1 - 0,33}} \approx \sqrt{2} \sqrt{nl},$$

что в $\sqrt{2}$ раз превышает размеры свободно сочлененной цепи (см. (1.3)).

Наличие валентного угла следует учитывать и при расчете расстояния между концами предельно вытянутой цепи L . В этом случае распрямленная цепь принимает конформацию плоского зигзага. Проекция каждого звена на ось макромолекулы составляет величину $l \sin \frac{\Theta}{2}$, и $L = nl \sin \frac{\Theta}{2}$. Тогда для модели цепи с фиксированным валентным углом степень свернутости $\alpha \approx 0,6\sqrt{n}$.



Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением, состоящей из n связей длиной l , в которой вращение каждой последующей связи относительно предшествующей задано валентным углом Θ и углом заторможенного внутреннего вращения φ . Учет заторможенности внутреннего вращения приводит к следующему выражению для среднеквадратичного расстояния между концами цепи:

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}}, \quad (1.8)$$

где $\overline{\cos \varphi}$ — косинус угла заторможенного вращения, усредненный по всем возможным конформациям цепи с учетом их статистического веса.

Для гибкоцепного полиэтилена $\overline{\cos \varphi} \approx 0,4$, что соответствует среднему значению φ приблизительно 66° . Подстановка этой величины в выражение (1.8) дает

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1+0,33}{1-0,33}} \sqrt{\frac{1+0,4}{1-0,4}} = 1,53\sqrt{2}\sqrt{nl} = 2,15\sqrt{nl}.$$

Полученное выражение показывает, что учет заторможенности внутреннего вращения для гибкоцепного полимера приводит к увеличению вычисленной величины размера макромолекулярного клубка примерно в 1,5 раза по сравнению с моделью, учитывающий лишь валентный угол, и примерно в 2 раза по сравнению с моделью свободно сочлененной цепи.

Чем жестче цепь, тем меньше разрешенный угол вращения, поэтому средние размеры макромолекулы жесткоцепного полимера будут заметно превышать величину для гибкоцепного полимера. Так, у поливинилнафталена угол заторможенного внутреннего вращения лежит в пределах $10-15^\circ$, $\overline{\cos \varphi} = 0,96 \div 0,98$ и $\sqrt{h^2} \approx 8\sqrt{2}\sqrt{nl}$.

Из анализа приведенных результатов моделирования полимерной цепи следует, что последовательный учет факторов, ограничивающих свободу вращения каждой последующей связи относительно предшествующей (валентный угол и угол заторможенного внутреннего вращения), приводит к закономерному увеличению размера клубка. Однако экспериментально измеренные величины $\sqrt{h^2}$ превышают рассчитанные в рамках последней модели на 40–50%. Причиной этого является тот факт, что любая модель рассматривает лишь элементарные повороты двух соседних связей, не учитывая отмеченный выше *кооперативный характер внутреннего вращения в полимерных цепях*. Кооперативность конформационных перестроек связана с тем, что энергетические параметры (U_0 и ΔU , см. рис. 1.5) элементарного поворота каждой последующей связи относительно предшествующей зависят от изомерного состава соседних звеньев, т.е. энергия поворота вокруг выбранной связи зависит от угла поворота вокруг соседних связей (взаимодействия ближнего порядка). Изгибание макромолекулы в результате теплового движения сопровождается сближением удаленных друг от друга фрагментов цепи. Возникающие при этом взаимодействия дальнего порядка также оказывают заметное влияние на параметры внутреннего вращения в пределах рассматриваемых участков.

Для учета кооперативности вращения в выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи вводят множитель Δ :

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{nl} \sqrt{\frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}} \sqrt{\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}} \sqrt{1 + \Delta}. \quad (1.9)$$

Таким образом, оценка размеров макромолекулярного клубка включает набор параметров: n , l , Θ , φ и Δ . Даже для простейших карбоцепных полимеров, основная цепь которых построена из одинарных С—С-связей, подобные расчеты являются непростой задачей. Ситуация значительно усложня-

ется при переходе к гетероцепным полимерам, особенно к полимерам, содержащим атомные группы, способные к специфическим взаимодействиям, например к образованию водородных связей.

1.4.4. Статистический сегмент

Для упрощения расчетов средних размеров макромолекулы введем понятие «статистический сегмент» или «сегмент Куна». Зафиксируем в пространстве первую связь полимерной цепи. Положение (ориентация) второй связи будет достаточно жестко определяться положением первой с учетом валентного угла и угла заторможенного внутреннего вращения. Очевидно, что положение третьей, четвертой и т.д. связей в пространстве все в меньшей и меньшей степени зависит от положения первой или, иными словами, корреляция между положениями первой и i -й связей уменьшается. Дальнейшее увеличение длины цепи неизбежно приводит к ситуации, когда положение n -й связи перестает зависеть от фиксированного положения первой. Эта n -я связь может находиться в любой точке сферы, радиус которой задан длиной цепи, состоящей из n связей. С этих позиций и дается определение понятия «статистический сегмент» или «сегмент Куна».

-
- **Статистический сегмент (сегмент Куна)** — это минимальный отрезок цепи, на протяжении которого теряется корреляция между положением начального и конечного звена (связи).
-

В реальной цепи, разбитой на N сегментов длиной A (*сегментированная цепь*), тепловое движение сегментов квазинезависимо. Поэтому сегментированная цепь может быть описана в рамках модели свободно сочлененной цепи, расстояние между концами которой выражается как

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{NA}. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) позволяет просто и корректно оценить размеры реальной макромолекулы, если известна величина статистического сегмента A . Экспериментальное определение этого параметра основано на следующей процедуре, разработанной швейцарским физикохимиком В. Куном при описании цепных конструкций.

Независимо от конформационного состояния, химической структуры, валентных углов и т.д. контурная длина макромолекулы (длина контура цепи) L_k всегда является произведением длины ковалентных связей на их количество $L_k = nl = NA$. Подстановка этой величины в выражение (1.10) дает

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{L_k A}$$

или

$$A = \frac{\overline{h^2}}{L_k}. \quad (1.11)$$

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи определяют экспериментально, например методами вискозиметрии или светорассеяния. Контурную длину легко рассчитать, зная молекулярную массу полимера,

его химическую структуру и длины связей. В результате получаем величину статистического сегмента A .

Длина статистического сегмента является мерой гибкости макромолекулы: чем больше гибкость, тем меньше A , и наоборот. Величина статистического сегмента некоторых полимеров, число входящих в сегмент мономерных звеньев, а также факторы, определяющие величину статистического сегмента и, соответственно, гибкость макромолекул, приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Величины статистического сегмента и число мономерных звеньев в сегменте для ряда полимеров

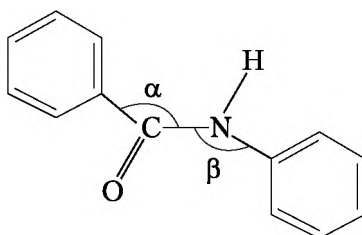
Полимер	Длина статистического сегмента, Å	Число мономерных звеньев в сегменте	Факторы, влияющие на величину сегмента и гибкость макромолекулы в ряду
Полиэтиленоксид	11–13	~5	Химическая структура основной цепи
Полиэтилен	14–16	~6	
Полиоксифенилен	18–20	4–5	
Поли- <i>пара</i> -фенилен	150	30–35	
Тринитроцеллюлоза	200	~30	
Полиимид	40–60	3–5	Природа гетероатома основной цепи
Полиацетон	19–21	~6	
Полидиметилсилоксан	12–14	~5	
Полиэтилен	14–16	~6	Объем бокового заместителя
Полипропилен	21–22	~9	
Полиизобутилен	23–25	~11	
Полистирол	20	~8	
Поливинилфторид	28	~11	
Поливинилхлорид	30	~12	Полярность бокового заместителя
Политетрафторэтилен	46	~18	
Поливиниловый спирт	19–20	~9	
Полиакрилонитрил	30	12	

Анализ данных, приведенных в табл. 1.2, показывает, что влияние химической структуры основной цепи на гибкость макромолекулы определяется природой химических связей и атомов, составляющих данную цепную конструкцию, а также природой боковых заместителей: с увеличением объема и полярности боковой группы гибкость уменьшается.

Понятие о статистическом сегменте применимо для описания гибкости и конформационной изомерии изолированных макромолекулярных клубков в разбавленных растворах полимеров (см. гл. 2). Комплекс физико-механических свойств полимеров в жидком (расплавы) и твердом состояниях (вязкоупругость, высокоэластичность, пластичность и т.п.) также обусловлен сегментальной подвижностью полимерных цепей (см. гл. 4), однако в этом случае речь идет о *кинетическом*, или *механическом*, сегменте, отвечающем за процессы массопереноса в конденсированных средах. Такой сегмент определяют как минимальный отрезок цепи, имеющий поступательную степень свободы при данном температурно-силовом воздействии.

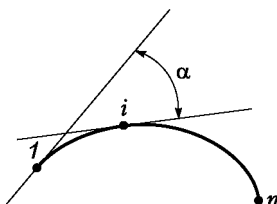
1.4.5. Персистентная длина цепи

Рассмотренный выше механизм поворотной изомерии описывает поведение гибкоцепных полимеров, построенных из одинарных химических связей. Для жесткоцепных полимеров, цепи которых содержат препятствующие внутреннему вращению фрагменты (циклические или ароматические структуры, амидные группы, кратные связи и т.п.), изгибание обусловлено упругой деформацией валентных углов и связей (деформационный механизм) и (или) неравенством валентных углов некоторых химических связей. Так, например, в поли-*пара*-бензамиде



гибкость макромолекулы определяется неравенством углов α и β , разность между которыми составляет 6–12°. Подобные конструкции описывают как *цепь с постоянной кривизной*. Количественной мерой гибкости таких цепей является *персистентная длина* l_p .

Построим касательные к началу цепи с постоянной кривизной и в произвольно выбранной на ней точке i .



Косинус угла α между касательными (усредненный по всем вариантам выбора нулевой точки) экспоненциально убывает при увеличении длины цепи l между точками 1 и i :

$$\overline{\cos \alpha(l)} = e^{-\frac{l}{l_p}},$$

где персистентная длина l_p — это длина участка цепи, на протяжении которого величина $\cos \alpha$ уменьшается в e раз.

При этом возможны два предельных случая. В первом случае $l \ll l_p$, при этом среднее значение $\cos \alpha$ стремится к единице, т.е. участки макромолекулы длиной, много меньшей персистентной, можно рассматривать как полужесткий стержень. Во втором случае $l \gg l_p$, значит, $\cos \alpha$ стремится к нулю, что, в свою очередь, означает, что на длинах, значительно превышающих персистентную, участки макромолекулы ведут себя как полностью независимые.

Длина статистического сегмента Куна связана с персистентной длиной соотношением $A = 2l_p$.

1.5. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Молекулярная масса как одна из основных характеристик любого химического соединения имеет для полимеров особое значение, так как служит также мерой длины полимерной цепи. Последнюю характеризуют *степенью полимеризации* P , т.е. числом мономерных звеньев в макромолекуле. Очевидна взаимосвязь степени полимеризации и молекулярной массы M макромолекулы: $M = PM_{\text{зв}}$, где $M_{\text{зв}}$ — молекулярная масса мономерного звена.

В отличие от низкомолекулярных соединений практически все синтетические полимеры представляют собой смесь *полимергомологов* разной степени полимеризации (и молекулярной массы), т.е. они являются *полимолекулярными* или *полидисперсными*. Фактически речь идет о том, что для синтетических полимеров не выполняется закон постоянства состава. Полидисперсность синтетических полимеров обусловлена особым характером их синтеза (см. гл. 5). В то же время некоторые биополимеры (белки и нуклеиновые кислоты) состоят из макромолекул строго одинаковой молекулярной массы, т.е. являются монодисперсными.

Понятия «молекулярная масса» и, собственно, «макромолекула» теряют смысл для сшитых полимеров с пространственной трехмерной структурой. Такие полимеры характеризуют плотностью или частотой сшивки, т.е. длиной отрезков цепей между узлами трехмерной сетки.

К молекулярно-массовым характеристикам линейных полимеров относятся функции *молекулярно-массового распределения* (ММР), *средние молекулярные массы* и *коэффициент полидисперсности*.

Рассмотрим две фракции полимеров с молекулярными массами M_1 и M_2 и числом макромолекул N_1 и N_2 соответственно. В этом случае числовые доли фракций выражаются как

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2};$$
$$x_2 = 1 - x_1 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

а весовые доли —

$$w_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2};$$
$$w_2 = 1 - w_1 = \frac{N_2 M_2}{N_1 M_1 + N_2 M_2}.$$

Введем понятия *среднечисловой* M_n и *средневесовой* M_w молекулярной массы, которые определим как

$$M_n = x_1 M_1 + x_2 M_2 = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_1 + N_2};$$
$$M_w = w_1 M_1 + w_2 M_2 = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2}{N_1 M_1 + N_2 M_2}.$$

Тогда если, в общем случае, полимер состоит из большого числа фракций $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ с молекулярными массами $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$, то средне-

числовая и средневесовая молекулярные массы для них будут устанавливаться по формулам

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum M_i x_i, \quad (1.12)$$

где $x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$;

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum M_i w_i, \quad (1.13)$$

где $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$.

Для характеристики степени неоднородности макромолекул по молекулярным массам необходимо знать дисперсию Δ , которая представляет собой среднеквадратичное отклонение случайной величины (молекулярной массы фракции M_i) от ее среднего значения:

$$\begin{aligned} \Delta &= \sum (M_i - M_n)^2 x_i = \sum M_i^2 x_i - 2M_n \sum M_i x_i + M_n^2 \sum x_i = \\ &= \sum M_i^2 x_i - 2M_n^2 + M_n^2 = \sum M_i^2 x_i - M_n^2. \end{aligned}$$

Разделив обе части равенства на M_n^2 , с учетом $w_i = \frac{M_i x_i}{M_n}$ получим

$$\frac{\Delta}{M_n^2} = \frac{\sum M_i^2 x_i}{M_n^2} - 1 = \frac{\sum \frac{M_i x_i}{M_n} M_i}{M_n} - 1 = \frac{\sum w_i M_i}{M_n} = \frac{M_w}{M_n} - 1; \quad (1.14a)$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{\Delta}{M_n^2}. \quad (1.14b)$$

Из формул (1.14) следует, что отношение M_w/M_n прямо пропорционально дисперсии, т.е. является мерой полидисперсности полимера. Величину M_w/M_n принято называть *коэффициентом полидисперсности*. Также из (1.14) следует, что для полидисперсных полимеров M_w всегда больше, чем M_n , а коэффициент полидисперсности полимеров $M_w/M_n > 1$. Чем больше разброс макромолекул по молекулярным массам, тем больше дисперсия и тем выше значение коэффициента полидисперсности.

Значение коэффициента полидисперсности отражает механизм процесса полимеризации, в частности вклады различных реакций ограничения и роста цепи (см. гл. 5). Например, для полимеров, полученных «живой» анионной полимеризацией, $M_w/M_n = 1,05 \div 1,10$; для полимеров, синтезированных контролируемой радикальной полимеризацией, $M_w/M_n = 1,33$; для классической радикальной полимеризации в случае бимолекулярного обрыва цепи по механизму диспропорционирования $M_w/M_n = 2,0$, а по механизму рекомбинации — $M_w/M_n = 1,5$.

Поскольку молекулярная масса — это произведение молекулярной массы мономерного звена $M_{\text{зв}}$ на степень полимеризации, то аналогичным образом можно ввести понятие среднечисловой P_n и средневесовой P_w степени полимеризации, которые связаны с M_n и M_w следующими соотношениями:

$M_n = P_n M_{зв}$ и $M_w = P_w M_{зв}$. При этом отношение P_w/P_n также характеризует полидисперсность образца.

В теории вероятностей моментом распределения ω_k случайной величины называется сумма произведений вероятности проявления случайной величины на значение случайной величины в степени k , где $k = 0, 1, 2, \dots$ (целые числа). Применительно к молекулярным массам полимеров момент распределения выражают следующим образом:

$$\omega_k = \sum x_i M_i^k.$$

Например: $\omega_0 = \sum x_i$; $\omega_1 = \sum x_i M_i$; $\omega_2 = \sum x_i M_i^2$; $\omega_3 = \sum x_i M_i^3$ и т.д.

Известно, что средняя величина — это отношение любого k -го момента к $(k - 1)$ -му моменту, например:

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} = M_n; \quad \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i} = M_w.$$

Таким образом, *среднечисловая молекулярная масса* M_n — это отношение первого момента распределения к нулевому, а *средневесовая молекулярная масса* M_w — это отношение второго момента распределения к первому.

Аналогичным образом ω_3/ω_2 , ω_4/ω_3 , ω_5/ω_4 и т.д. также представляют собой средние молекулярные массы, однако ясного физического смысла они не имеют. Вместе с тем величина ω_3/ω_2 может быть определена экспериментально и получила название *z-средней молекулярной массы* M_z :

$$M_z = \frac{\omega_3}{\omega_2} = \frac{\sum x_i M_i^3}{\sum x_i M_i^2}.$$

Экспериментальные методы определения средних молекулярных масс полидисперсных полимеров подробно рассмотрены в гл. 2. Отметим лишь, что M_n можно определить методом осмометрии, M_w — методом статического светорассеяния, а M_z — методом равновесной седиментации.

Наиболее полной характеристикой полидисперсности полимеров являются *функции молекулярно-массового распределения* (ММР). Различают *дифференциальные* и *интегральные функции ММР*. Каждая из них, в свою очередь, может быть *числовой* или *весовой (массовой)* в зависимости от типа усреднения.

Дифференциальной числовой (весовой) функцией ММР является зависимость числовой (весовой) доли макромолекул данной фракции от их молекулярной массы. На практике разделить фракции макромолекул с точностью до одного звена не представляется возможным. Поэтому экспериментальные дифференциальные функции ММР выглядят как непрерывные функции. Дадим определение непрерывной дифференциальной функции.

- **Непрерывная дифференциальная функция $\rho(M)$ ММР** — это отношение доли макромолекул с молекулярной массой, лежащей в интервале от M до $M + dM$, к величине этого интервала dM .

Таким образом, дифференциальная числовая функция $\rho_n(M)$ ММР определяется как $\rho_n(M) = dx/dM$, а дифференциальная весовая функция $\rho_w(M)$ ММР — как $\rho_w(M) = dw/dM$.

Условия нормировки требуют, чтобы $\int_0^{\infty} \rho(M) dM = 1$. Тогда

$$\int_0^{\infty} M \rho_n(M) dM = \overline{M}_n \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} M \rho_w(M) dM = \overline{M}_w.$$

Интегральная числовая функция ММР определяет суммарную числовую долю всех макромолекул массой, меньшей или равной M :

$$q_n(M) = \int_0^M \rho_n(M) dM,$$

а интегральная весовая функция ММР — суммарную массовую долю данных макромолекул массой, меньшей или равной M :

$$q_w(M) = \int_0^M \rho_w(M) dM.$$

Типичные дифференциальные и интегральные функции ММР на примере числового распределения приведены на рис. 1.10.

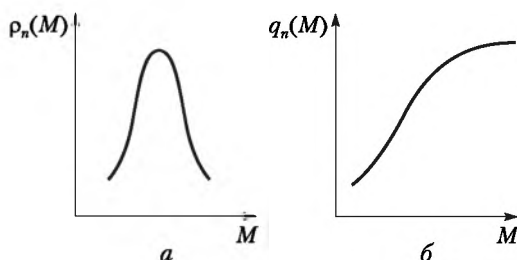


Рис. 1.10. Числовые дифференциальная $\rho_n(M)$ (а) и интегральная $q_n(M)$ (б) функции молекулярно-массового распределения

Для дифференциальных кривых функций ММР абсцисса центра масс фигуры дает среднее значение молекулярной массы среднечисловой, если функция числовая, или средневесовой, если функция весовая. Для симметричных функций ММР средние молекулярные массы определяют по абсциссе максимума. Ширина распределения на полувысоте является характеристикой полидисперсности полимера. Чем шире распределение, тем выше значение коэффициента полидисперсности. Для интегральной кривой ширину ММР характеризует ее максимальный наклон: чем меньше наклон, тем более узкое ММР в образце. Для многих синтетических полимеров наблюдаются би- и полимодальные ММР, однако приведенная выше оценка средних молекулярных масс возможна только для унимодального распределения.

На практике кривые ММР экспериментально получают *методами фракционирования*, т.е. разделением полидисперсных образцов на фракции с различными молекулярными массами (см. гл. 2). Методы фракционирования подразделяют на *препаративные*, при которых выделяют фракции и изучают их свойства, и *аналитические*, когда кривые распределения получают без выделения отдельных фракций. К первым относятся фракционное осаждение и фракционное растворение, к последним — ультрацентрифуги-

рование, турбидиметрическое титрование, гель-проникающая хроматография и др.

Любая из четырех функций полностью описывает ММР полимера, все они взаимосвязаны и могут быть пересчитаны одна из другой.

Примеры решения задач

Пример 1.1

Во сколько раз можно растянуть молекулу полиизобутилена молекулярной массой 274 400? Принять модель свободно сочлененной цепи.

Решение. Необходимо рассчитать отношение между размером распрямленной цепи, т.е. ее контурной длиной L_k , и размером цепи в свернутом состоянии, т.е. среднеквадратичным расстоянием между ее концами $\sqrt{h^2}$:

$$\frac{L_k}{\sqrt{h^2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}.$$

Молекулярная масса звена полиизобутилена равна 56, т.е. для образца молекулярной массой 274 400 число звеньев в цепи $n = 4900$. Соответственно, макромолекулу полиизобутилена можно растянуть в 70 раз.

Пример 1.2

Рассчитайте степень свертутости молекулы полиизобутилена молекулярной массой 274 400. Принять модель свободно сочлененной цепи.

Решение. Степень свертутости α — это отношение контурной длины макромолекулы L_k к среднеквадратичному расстоянию между ее концами. Величина α для свободно сочлененной цепи может быть рассчитана как

$$\alpha = \frac{L_k}{\sqrt{h^2}} = \frac{nl}{\sqrt{nl}} = \sqrt{n}.$$

Молекулярная масса звена полиизобутилена равна 56, т.е. для образца молекулярной массой 274 400 число звеньев в цепи $n = 4900$. Соответственно, $\alpha = 70$.

Пример 1.3

Вычислите величину статистического сегмента для поливинилхлорида, если экспериментально определенный квадрат среднеквадратичного расстояния между концами цепи равен 2 500 000 Å², молекулярная масса — 2 500 000, длина мономерного звена — 2,5 Å.

Решение. Величину статистического сегмента A можно определить из отношения среднеквадратичного расстояния между концами цепи к ее контурной длине:

$$A = \frac{\sqrt{h^2}}{L_k},$$

где $L_k = nl$; n — число звеньев в цепи; l — длина звена.

Молекулярная масса звена поливинилхлорида — 62,5, т.е. для образца молекулярной массой 2 500 000 число звеньев в цепи $n = 40 000$. Соответственно, $A = 25$ Å.

Пример 1.4

Смесь, содержащая равное число молекул молекулярными массами 3000, 4000 и 5000, имеет среднюю молекулярную массу 4170. Какой тип усреднения молекулярной массы был использован в расчете?

Решение. Среднечисловая, средневесовая и z -средняя молекулярные массы могут быть вычислены по формулам:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}; \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}; \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2},$$

где N_i — число молекул массой M_i .

Подставим в эти выражения заданные значения молекулярных масс:

$$M_n = (3000N + 4000N + 5000N)/3N = 4000;$$

$$M_w = (9 \cdot 10^6 N + 16 \cdot 10^6 N + 25 \cdot 10^6 N)/(3000N + 4000N + 5000N) = 50\,000/12 = 4167;$$

$$M_z = (27 \cdot 10^9 N + 64 \cdot 10^9 N + 125 \cdot 10^9 N)/(9 \cdot 10^6 N + 16 \cdot 10^6 N + 25 \cdot 10^6 N) = \\ = 216\,000/50 = 4320.$$

Следовательно, в расчете был использован средневесовой тип усреднения молекулярной массы.

Пример 1.5

Вычислите параметр полидисперсности (M_w/M_n) смеси равных по массе количеств двух фракций полимера молекулярными массами 100 и 10 000.

Решение. Средневесовая молекулярная масса может быть вычислена по формуле $M_w = \sum M_i w_i$, где w_i — весовая доля. Так как массовые (весовые) доли фракций равны, то $M_w = (100 + 10\,000)/2 = 5050$.

Среднечисловая молекулярная масса может быть вычислена по формуле

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}.$$

Так как массовые доли фракций равны, то $100N_1 = 10\,000N_2$. Тогда

$$M_n = (100N_1 + 10\,000N_2)/(N_1 + N_2) = (10\,000N_2 + 10\,000N_2)/(100N_2 + N_2) = \\ = 20\,000/101 \approx 200.$$

Таким образом, параметр полидисперсности $M_w/M_n = 5050/200 \approx 25$.

Пример 1.6

Сколько конфигурационных изомеров возможно для диады (двух соседних звеньев) полибутилметакрилата?

Решение. Диада полибутилметакрилата может быть построена по принципу «голова — хвост», «голова — голова» и «хвост — хвост». Кроме того, для каждого типа возможны изо- и синдиотактические конфигурационные изомеры. Таким образом, общее количество изомеров равно шести.

Пример 1.7

Сколько конфигурационных изомеров возможно для диады (двух соседних звеньев) полиизопрена?

Решение. Требуется принять во внимание все возможные типы присоединения — 1,4-, 1,2- и 3,4-. Для 1,4-полиизопрена наблюдается *цис-транс*-изомерия. Для 1,2-полиизопрена реализуются изомеры «голова — хвост», «голова — голова» и «хвост — хвост», причем для каждого типа возможны изо- и синдиотактические конфигурационные изомеры. Аналогично для 3,4-полиизопрена. Итого 14 изомеров.

Контрольные вопросы и задания

1.1. Каковы специфические свойства полимеров, которые существенным образом отличают их от низкомолекулярных веществ? Предложите, по крайней мере, три экспериментальных способа, с использованием которых можно отличить образец полимера от образца низкомолекулярного соединения.

1.2. Каковы критерии перехода от олигомеров к полимерам?

1.3. Каковы принципы и критерии, в соответствии с которыми полимерное состояние вещества рассматривают как особую форму существования химических соединений с комплексом свойств, качественно отличным от такового для низкомолекулярных веществ?

1.4. По каким принципам систематизируют и классифицируют полимеры и материалы на их основе?

1.5. По каким признакам полимеры подразделяют на природные, искусственные и синтетические? Приведите примеры таких полимеров.

1.6. Чем различаются органические, элементоорганические и неорганические полимеры? Приведите примеры таких полимеров.

1.7. В чем различие между гомо- и гетероцепными полимерами? Приведите примеры таких полимеров.

1.8. Что такое линейные, разветвленные и сшитые полимеры? Приведите примеры таких полимеров.

1.9. Что такое конфигурация макромолекул? Приведите основные типы конфигурационных изомеров.

1.10. Каково влияние конфигурационной изомерии на свойства полимера?

1.11. Что представляет собой конформация макромолекул? Приведите основные типы конфигурационных изомеров.

1.12. В чем заключается принципиальное различие понятий «конфигурация» и «конформация» для полимеров?

1.13. Какова природа конформационной изомерии полимеров?

1.14. Какова природа гибкости полимерных цепей? Перечислите факторы, оказывающие влияние на гибкость макромолекул.

1.15. В чем заключается различие между понятиями «кинетическая» и «термодинамическая гибкость» полимерной цепи?

1.16. В чем различие механизмов гибкости жестко- и гибкоцепных полимеров? Приведите примеры таких полимеров.

1.17. Какие существуют подходы к оценке размеров макромолекул в случае жестко- и гибкоцепных полимеров?

1.18. Какие существуют подходы к моделированию полимерной цепи? Приведите основные модели и объясните различия между ними.

1.19. Что такое статистический сегмент или сегмент Куна? Выведите формулу для оценки размеров сегментированной цепи.

1.20. Что такое «персистентная длина цепи»? Какие подходы к ее оценке вам известны?

1.21. Что понимают под полидисперсностью синтетических полимеров и каковы причины, ее обуславливающие?

1.22. Что такое коэффициент полидисперсности? Каким образом можно оценить этот параметр?

1.23. В чем заключается физический смысл понятий «среднечисловая» и «средневесовая молекулярная масса»? Приведите формулы для расчета этих характеристик.

1.24. Что такое молекулярно-массовое распределение (ММР)?

1.25. В чем заключается различие между интегральными и дифференциальными функциями ММР? Для одного и того же полидисперсного полимера изобразите данные функции.

Глава 2

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- термодинамические особенности растворения полимеров;
- основные понятия физической химии растворов полимеров: качество растворителя, Θ -условия, невозмущенные размеры и коэффициент набухания макромолекулярного клубка, характеристическая вязкость, средневязкостная молекулярная масса;
- базовые методы изучения свойств полимеров в растворе: осмометрия, вискозиметрия, динамическое и статическое светорассеяние, а также методы фракционирования полидисперсных полимеров;

уметь

- прогнозировать поведение раствора полимера и параметры макромолекулы при изменении температуры, используя фазовые диаграммы и уравнение состояния полимерного раствора;
- оценивать температуру и термодинамическое качество растворителя из данных осмометрии, светорассеяния и вискозиметрии;
- рассчитывать размеры макромолекулярного клубка и его коэффициент набухания, а также молекулярную массу полимера;

владеть

- методологией изучения полимеров в растворе;
 - математическим аппаратом расчета характеристик высокомолекулярного соединения на основе уравнений Хаггинса, Флори — Фокса и Марка — Куна — Хауvinка.
-

Экспериментальные исследования и количественная оценка характеристик как изолированных макромолекул (размер, величина статистического сегмента), так и их совокупности (средние молекулярные массы, функции молекулярно-массового распределения) являются насущной задачей физической химии полимеров. Вследствие того что высокомолекулярные соединения не существуют в газообразном состоянии, информацию об их молекулярно-массовых параметрах можно получить только при изучении растворов полимеров. Изучение поведения макромолекул в растворах имеет и самостоятельное значение, так как синтез и переработку полимеров зачастую ведут с использованием растворов. При этом эксплуатационные характеристики конечного продукта в значительной степени зависят от физико-химических особенностей промежуточного растворенного состояния. Широко используемые в быту и технике гели, студни, пластифицированные полимеры и т.д. представляют собой комбинацию полимера с низкомолекулярной жидкостью, и их физико-механическое поведение напрямую опре-

деляется закономерностями взаимодействий «полимер — растворитель». Эти же закономерности отвечают и за стабильность свойств полимерных материалов при эксплуатации в агрессивных средах.

Таким образом, понятие «раствор» для высокомолекулярных соединений гораздо шире, чем для низкомолекулярных веществ, и включает практически весь спектр физико-химических взаимодействий «полимер — жидкость». Исходя из этого, в данной главе рассмотрены вопросы, связанные с особенностями образования полимерных растворов, термодинамикой взаимодействия «полимер — растворитель» и фазовыми равновесиями, а также приведен экспериментальный и расчетный аппарат определения молекулярно-массовых характеристик макромолекул.

2.1. Основные понятия и определения физической химии растворов полимеров

Под *полимерным раствором* понимают жидкую гомогенную систему, состоящую как минимум из двух компонентов, один из которых представляется собой полимер, а другой — низкомолекулярный растворитель.

Растворы полимеров представляют собой *истинные* растворы, критериями которых являются:

- самопроизвольность образования;
- молекулярная дисперсность;
- термодинамическая и агрегативная устойчивость;
- постоянство концентрации во времени;
- обратимость;
- отсутствие поверхности раздела;
- однофазность и гомогенность.

Аналогично низкомолекулярным веществам полимеры могут образовывать и коллоидные дисперсии в соответствующих жидкостях. В отличие от истинных растворов такие дисперсии представляют собой двухфазные, в ряде случаев агрегативно и термодинамически неустойчивые системы, имеющие поверхность раздела. Классическим примером таких систем являются латексные дисперсии, например натуральный млечный сок каучконосных растений, клей ПВА, акриловые краски и др. В данной главе будет рассмотрена физическая химия истинных полимерных растворов. Для простоты ограничимся рассмотрением двухкомпонентных систем «полимер — растворитель».

Очевидной особенностью полимерных растворов является огромная разница в размерах между макромолекулами растворенного полимера и растворителя. Это придает им ряд специфических свойств, таких как высокая вязкость, способность к гелеобразованию, высокие значения интенсивности рассеяния видимого света, низкие значения коэффициентов диффузии и др.

Растворение полимеров характеризуется замедленной кинетикой, так как этот процесс представляет собой взаимодиффузию макромолекул и молекул растворителя, а скорость диффузии макромолекул чрезвычайно мала.

Другой отличительной чертой процесса растворения полимеров, обусловленной цепным строением макромолекул, является наличие специфической стадии *набухания*.

- **Набухание** — это односторонний процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности.

На основании вышесказанного, набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если растворение полимера останавливается на стадии набухания, то говорят об *ограниченном набухании*. Сшитые или сетчатые полимеры могут только ограниченно набухать, образуя гомогенные эластичные структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости и называемые *студнями* или *гелями*. Способность полимеров к набуханию характеризуют *степенью набухания* β , которую определяют как относительную величину прироста массы или объема полимера вследствие набухания:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где m_0 , V_0 — масса и объем исходного «сухого» полимера; m , V — масса и объем набухшего полимера. Типичная зависимость β от времени набухания t приведена на рис. 2.1.

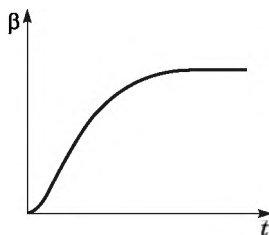


Рис. 2.1. Зависимость степени набухания β от времени t в случае полимера, ограниченно набухающего в растворителе

Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя, сродством между ними, густотой пространственной сетки.

Для полимеров линейного строения при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в *неограниченное*, или полное, растворение за счет диффузии макромолекул в растворитель до образования гомогенного раствора.

Концентрацию полимера в растворе выражают следующими способами.

Весовая концентрация C (г/л) — отношение массы полимера ($m_{\text{полимер}}$) к объему раствора ($V_{\text{раствор}}$):

$$C = \frac{m_{\text{полимер}}}{V_{\text{раствор}}}.$$

Мольная концентрация ν (моль/л или М) — отношение количества полимерных макромолекул (в молях) ($n_{\text{полимер}}$) к объему раствора:

$$\nu = \frac{n_{\text{полимер}}}{V_{\text{раствор}}}.$$

Осново-мольная концентрация ν_m (осново-моль/л) — отношение количества мономерных звеньев, или осново-молей ($n_{\text{звенья}}$) к объему раствора:

$$\nu_m = \frac{n_{\text{звенья}}}{V_{\text{раствор}}}.$$

Очевидно, что $\nu_m = P\nu$, где P — степень полимеризации.

Массовая (весовая) доля w (безразмерная величина) — отношение массы полимера к массе раствора ($m_{\text{раствор}}$):

$$w = \frac{m_{\text{полимер}}}{m_{\text{раствор}}}.$$

Мольная доля полимера в растворе $X_{\text{полимер}}$ — отношение количества макромолекул к количеству молей всех компонентов раствора ($\sum n_{\text{компонент}}$):

$$X_{\text{полимер}} = \frac{n_{\text{полимер}}}{\sum n_{\text{компонент}}}.$$

Объемная доля полимера в растворе φ — отношение суммарного объема, занимаемого всеми макромолекулами в растворе ($V_{\text{полимер}}$), к объему раствора:

$$\varphi = \frac{V_{\text{полимер}}}{V_{\text{раствор}}}.$$

Для полимерных растворов выделяют два принципиально различных концентрационных состояния: область до перекрывания клубков (режим разбавленных растворов) и область после перекрывания клубков (режимы полуразбавленных и концентрированных растворов) (рис. 2.2).

- **Разбавленный раствор** — это раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстоянии, значительно превышающем их собственные размеры.

В этом случае макромолекулярные клубки практически не взаимодействуют друг с другом, т.е. ведут себя как изолированные. Именно этот режим используют для изучения свойств и характеристик индивидуальных макромолекул. Данная система характеризуется неравномерным распределением

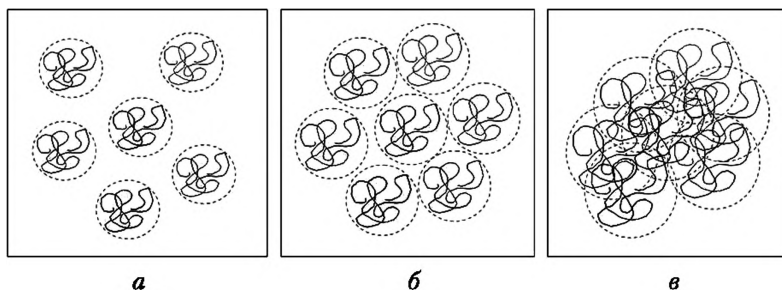


Рис. 2.2. Концентрационные режимы полимерных растворов:

а — разбавленные растворы, $C < C^*$; *б* — область перекрывания клубков $C \sim C^*$; *в* — полуразбавленные и концентрированные растворы, $C > C^*$

сегментов по объему раствора: в области, занятой макромолекулярными клубками, средняя концентрация сегментов составляет 2–5 об. %, в области, не занятой макромолекулами, средняя концентрация сегментов равна нулю.

При увеличении концентрации раствора полимерные клубки начинают сближаться. При некоторой концентрации расстояние между клубками сравнивается с их размерами, клубки начинают касаться друг друга и заполняют весь доступный объем раствора. Эта концентрация называется *концентрацией кроссовера* и обозначается как C^* или ϕ^* . В этой точке средняя концентрация звеньев в растворе сравнивается со средней концентрацией звеньев внутри единичного клубка $C^* = C_{\text{клубок}}$ или $\phi^* = \phi_{\text{клубок}}$. Как отмечено выше, объемная доля полимера в клубке составляет порядка 2–5 об. %, т.е. $\phi^* \ll 1$, и перекрывание клубков наблюдается при достаточно низкой концентрации полимера. Значение концентрации кроссовера зависит от молекулярной массы полимера (уменьшаясь с ростом молекулярной массы), конформации макромолекул, степени сродства звеньев полимера и молекул растворителя. Теоретические и экспериментальные методы оценки значения C^* будут рассмотрены ниже.

При концентрациях выше C^* макромолекулы теряют свою «индивидуальность», так как любой произвольно выбранный объем раствора содержит звенья различных цепей (см. рис. 2.2). В этой области выделяют концентрационные режимы полуразбавленных и концентрированных растворов. В режиме *полуразбавленных растворов* макромолекулы взаимопроникают друг в друга, однако и в этом случае объемная доля полимера невысока и $\phi^* < \phi \ll 1$. Существование режима полуразбавленных растворов является специфической чертой полимерных растворов, обусловленной высокомолекулярной природой растворенных молекул. Когда объемная доля полимера повышается до величины порядка $0,2 \leq \phi < 1$, полимерные растворы становятся *концентрированными*. В таких растворах макромолекулы переплетены настолько, что полимерные растворы приобретают некоторые свойства твердых тел, например эластичность и вязкоупругость.

2.2. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем «полимер — растворитель»

Фазовое поведение истинных растворов описывается *правилом фаз Гиббса*. Для конденсированных несжимаемых систем, когда можно пренебречь влиянием давления, правило фаз записывается в виде

$$f = K - \Phi + 1, \quad (2.1)$$

где f — число степеней свободы, т.е. число независимых термодинамических переменных (температура, концентрация и др.), которые можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз в системе и не нарушая ее равновесия; K — число компонентов; Φ — число фаз.

Графическим изображением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния или *фазовая диаграмма*, которая для двухкомпонентных систем «аморфный полимер — низкомолекулярная жидкость» ($K = 2$) имеет вид кривой растворимости или кривой взаимного смешения компонентов в координатах «температура — состав». На рис. 2.3 показан пример такой фазовой диаграммы.



Рис. 2.3. Пример фазовой диаграммы с ВКТР для двухкомпонентной системы «полимер – растворитель»

Состав выражают обычно в весовых (w) или объемных (φ) долях полимера. Область выше кривой соответствует однофазной системе. Например, в точках A_1 или A_2 : $f = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. система имеет две степени свободы. Это значит, что температуру и состав можно одновременно менять без изменения числа фаз в системе. При этом точке A_1 отвечает истинный раствор полимера в растворителе, а точке A_2 — истинный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Область ниже кривой отвечает двухфазной системе. Так, в точке B система расслаивается на две фазы: состава $\varphi(B_1)$ и состава $\varphi(B_2)$. Фаза B_1 обогащена растворителем (раствор полимера в растворителе), а фаза B_2 — полимерным компонентом (раствор низкомолекулярного компонента в полимере). Линия B_1-B-B_2 , параллельная оси абсцисс и соединяющая сосуществующие в равновесии фазы, называется *нодой* (от лат. *nodus* — узел, союз, пояс). Соотношение объемов двух фаз обратно пропорционально отношению величин отрезков между точками B_1 , B и B_2 («правило рычага»), т.е.

$$\frac{V(B_1)}{V(B_2)} = \frac{|BB_2|}{|BB_1|}.$$

Линия $l-l'-l''$, разделяющая области составов, отвечающих однофазной и двухфазной системам, называется *бинодалью*. Для каждой температуры внутри области фазового расслоения выполняется равенство $f = 2 - 2 + 1 = 1$. Это значит, что внутри области, ограниченной линией бинодали, система имеет одну степень свободы, т.е. одна переменная (температура или концентрация фаз) полностью определяет состояние системы. Каждой температуре соответствует свой состав сосуществующих фаз, и наоборот. При этом свойства системы в каждой точке фазовой диаграммы не зависят от пути достижения равновесия: разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания. Если молекулы компонентов соизмеримы по размерам, то фазовая диаграмма симметрична относительно оси составов. Кривые смещения «полимер – растворитель» всегда резко асимметричны: они заметно сдвинуты в сторону низких концентраций полимера.

- **Верхняя критическая температура растворения (ВКТР)** — минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоение раствора полимера.

Концентрация раствора полимера, отвечающая ВКТР, называется *критической концентрацией* $\phi_{кр}$ (см. рис. 2.3).

Системы с ВКТР характерны для случая эндотермического растворения полимера, когда теплота при растворении поглощается, т.е.

$$\Delta H_{см} = H_{раствор} - H_1 - H_2 > 0,$$

где $\Delta H_{см}$ — изменение энтальпии при растворении; $H_{раствор}$ — энтальпия раствора; H_1 и H_2 — энтальпии чистых растворителя и полимера соответственно. Здесь и далее индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к полимеру.

Самопроизвольное образование истинных растворов сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы:

$$\Delta G_{см} = G_{раствор} - G_1 - G_2 < 0.$$

Так как $\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}$ (где $\Delta S_{см} = S_{раствор} - S_1 - S_2$ — изменение энтропии смешения при растворении), то $\Delta S_{см} > 0$ (изменение энтропии положительно), причем $\Delta H_{см} < T\Delta S_{см}$. Последнее неравенство означает, что самопроизвольное растворение полимера возможно только при температурах выше некоторого критического значения $T > \Delta H/\Delta S$. Типичными примерами систем с ВКТР являются системы «малополярный полимер — малополярный растворитель», например «полистирол — циклогексан», «полиизобутилен — бензол», «ацетилцеллюлоза — хлороформ» и др.

Существуют системы, характеризующиеся *нижней критической температурой растворения* (рис. 2.4).

- **Нижняя критическая температура растворения (НКТР)** — это максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации не наблюдается расслоение раствора полимера.

Системы с НКТР характерны для случая экзотермического растворения полимера, когда теплота при растворении выделяется ($\Delta H_{см} < 0$), при этом также имеет место уменьшение энтропии системы ($\Delta S_{см} < 0$). В этом случае самопроизвольное растворение возможно только при температурах ниже некоторого критического значения $T < \Delta H/\Delta S$. Это наблюдается, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях.

Изменение энтальпии отрицательно за счет «сильных» энергетических эффектов, связанных с образованием водородных связей или донорно-ак-

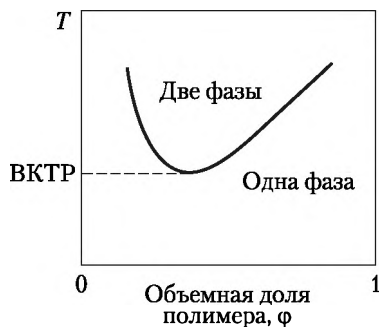


Рис. 2.4. Пример фазовой диаграммы с НКТР для двухкомпонентной системы «полимер — растворитель»

цепторных взаимодействий между звеньями полимера и молекулами растворителя. В то же время энтропия при растворении также уменьшается за счет иммобилизации растворителя в сольватных оболочках макромолекул.

С физической точки зрения причины появления НКТР связаны, во-первых, с разрушением упомянутых выше специфических взаимодействий между полимером и растворителем при нагревании, что ухудшает совместимость компонентов. Во-вторых, появление НКТР определяется разницей в коэффициентах объемного термического расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу.

Примерами систем с НКТР являются системы «полиэтиленоксид — вода», «метилцеллюлоза — вода», «нитроцеллюлоза — этиловый спирт» и др.

Когда $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ обращают знаки при изменении температуры (например, из-за реорганизации структуры раствора вследствие изменения характера взаимодействия молекул растворителя и сегментов полимера), наблюдается более сложное фазовое поведение. В этом случае фазовые диаграммы являются комбинациями представленных выше диаграмм с ВКТР и НКТР. Два варианта таких фазовых диаграмм приведены на рис. 2.5.

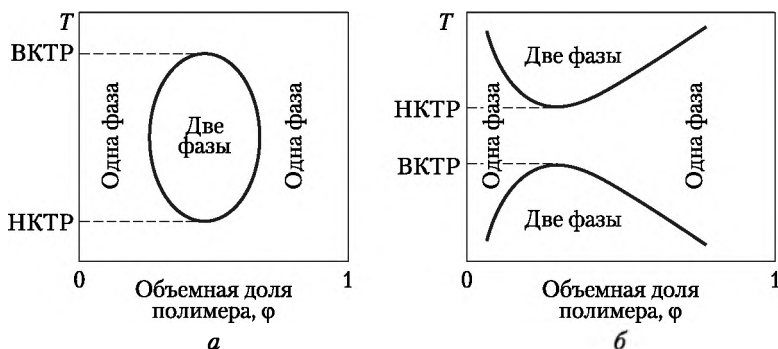


Рис. 2.5. Фазовые диаграммы «полимер — растворитель»:

а — НКТР < ВКТР; б — НКТР > ВКТР

Фазовая диаграмма, имеющая вид замкнутого контура (рис. 2.5, а), характерна для раствора полипропиленоксида в воде. Фазовые диаграммы второго типа (рис. 2.5, б) наблюдаются для систем «полистирол — циклогексан», «полиэтилен — алканы», «поливинилацетат — метанол», «поливиниловый спирт — вода», «полиизобутилен — бензол» и др.

2.3. Термодинамика растворов полимеров

Конечной целью термодинамического анализа растворов полимеров является количественное описание их поведения при различных температурах и концентрациях. Для этого необходимо знать вид функции $\Delta G_{см} = f(T, C)$ и ее корреляцию с молекулярными характеристиками полимера и растворителя. Эта функция может быть рассчитана теоретически на основании различных моделей, но не определяется экспериментально. Поэтому необходим поиск характеристики раствора, которая:

- является экспериментально измеряемой;
- явно зависит от макроскопических переменных C и T ;
- адекватно описывает термодинамику растворения, т.е. является производной от функции $\Delta G_{\text{см}}$;
- отражает химическую природу полимера и растворителя.

Одной из таких характеристик является *осмотическое давление раствора* π . Зависимость осмотического давления от макроскопических переменных и химической природы компонентов (некий параметр, условно обозначенный как X)

$$\pi = f(T, C, X)$$

называется *уравнением состояния раствора*.

2.3.1. Осмотическое давление раствора и его экспериментальное определение

Простейший прибор для измерения осмотического давления состоит из двух ячеек — ячейки с чистым растворителем и ячейки с раствором, отделенных полупроницаемой мембраной, т.е. мембраной, проницаемой только для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества (рис. 2.6).

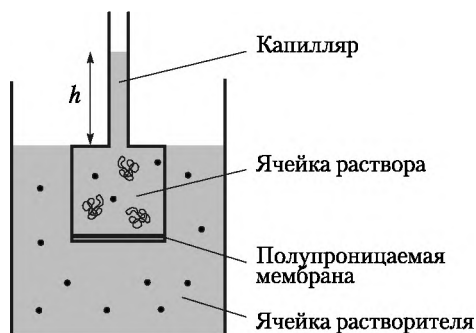


Рис. 2.6. Простейший экспериментальный прибор для измерения осмотического давления

Из-за градиента концентраций молекулы растворителя стремятся перейти в ячейку с раствором. Подобный процесс одностороннего массопереноса через полупроницаемую мембрану носит название *осмоса*, а вызываемое им давление на мембрану — *осмотическим давлением*. Можно дать также следующее определение.

- **Осмотическое давление** — это дополнительное давление, которое необходимо приложить к ячейке с раствором, чтобы предотвратить осмос и привести систему в состояние равновесия.

В случае модели осмометра, изображенной на рис. 2.6, молекулы растворителя проникают в ячейку с раствором, увеличивают его объем и поднимают уровень жидкости в капилляре, создавая дополнительное гидростатическое давление на ячейку с раствором. Когда гидростатическое давление становится равным осмотическому, осмос прекращается и система переходит

дит в состояние термодинамического равновесия. В этих условиях осмотическое давление рассчитывают как

$$\pi = \rho g h,$$

где π — плотность раствора; g — постоянная ускорения свободного падения; h — равновесная высота поднятия столба жидкости в капилляре (см. рис. 2.6).

Для понимания взаимосвязи между π и $\Delta G_{\text{см}}(T, C)$ рассмотрим изменения химических потенциалов компонентов раствора.

Химическим потенциалом i -го компонента μ_i называется его парциальная мольная энергия Гиббса в смеси заданного состава при постоянных температуре, давлении (p) и мольном составе всех остальных компонентов j ($n_j \neq n_i$):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i},$$

где n_i — количество молей данного компонента.

Для двухкомпонентной системы «полимер – растворитель» имеем

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}; \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1}; \quad G_{\text{раствор}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2.$$

Отметим, что здесь и далее индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 — к полимеру.

Тогда

$$\Delta G_{\text{см}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2,$$

где μ_1^0 и μ_2^0 — химические потенциалы чистых компонентов в стандартных условиях; $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$ и $\Delta \mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0$ — изменения химического потенциала растворителя и полимера при смешении соответственно.

Нетрудно заметить, что неравенство $\Delta G_{\text{см}} < 0$ строго выполняется независимо от состава раствора (т.е. компоненты смешиваются неограниченно при данной температуре) тогда и только тогда, когда $\Delta \mu_1 < 0$ и $\Delta \mu_2 < 0$. Другими словами, химические потенциалы растворителя и растворенного вещества при растворении всегда понижаются. Чем больше это понижение по абсолютной величине, тем больше термодинамическое сродство между компонентами и тем полнее идет их взаимодействие.

Из химической термодинамики известно, что осмотическое давление раствора связано с изменением химического потенциала растворителя и, значит, с $\Delta G_{\text{см}}$ следующим образом:

$$\pi = \frac{\mu_1^0 - \mu_1}{\bar{V}_1} = - \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{\bar{V}_1} = - \frac{\Delta \mu_1}{\bar{V}_1} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}, \quad (2.2)$$

где $\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}$ — парциальный мольный объем растворителя.

Таким образом, осмотическое давление есть количественная мера сродства между компонентами раствора, отнесенного к единице объема растворителя. Чем выше осмотическое давление, тем выше сродство и лучше взаимодействие полимера и растворителя.

Из выражения (2.2) вытекает следующий алгоритм вывода уравнения состояния:

- 1) моделирование расположения молекул растворителя и растворенного вещества и расчет $\Delta S_{\text{см}}$;
- 2) моделирование энергетических взаимодействий молекул растворителя и растворенного вещества и расчет $\Delta H_{\text{см}}$;
- 3) расчет $\Delta G_{\text{см}}, \left(\frac{\partial G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2}$ и п.

Используем сначала этот алгоритм для вывода уравнения состояния низкомолекулярного идеального раствора.

2.3.2. Решетчатая модель идеального раствора и его уравнение состояния

Решетчатая модель представляет собой квазикристаллическую решетку, каждая ячейка которой может быть занята либо молекулой растворителя, либо молекулой растворенного вещества. Представление раствора в виде решетки является достаточно разумным, так как в растворах существует ближний порядок и, в первом приближении, можно говорить о координационном числе частиц, из которых состоит раствор.

Идеальный раствор удовлетворяет следующим условиям:

- $\Delta H_{\text{см}} = 0$, т.е. теплота при растворении не выделяется и не поглощается;
- $\Delta V_{\text{см}} = 0$, т.е. объем раствора равен сумме объемов компонентов;
- объемы молекул растворенного вещества и растворителя приблизительно одинакового размера и равны размеру одной ячейки;
- $\Delta S_{\text{см}}$ представляет собой комбинаторную (геометрическую) энтропию смешения молекул растворенного вещества и растворителя, т.е. обусловлена только перестановками молекул растворителя и растворенного вещества.

Пусть раствор состоит из N_1 молекул растворителя (светлые кружки на рис. 2.7) и N_2 молекул растворенного вещества (темные кружки на рис. 2.7). Значение энтропии в этом случае легко рассчитать по формуле Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где k — постоянная Больцмана; W — термодинамическая вероятность, т.е. число способов размещения молекул в системе.

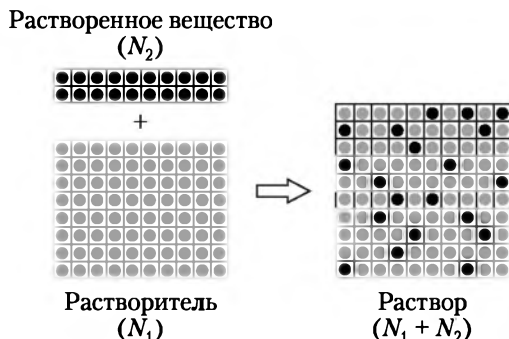


Рис. 2.7. Решетчатая модель идеального раствора (количество клеток в решетке равно $N_1 + N_2$; каждая молекула занимает одну ячейку в решетке)

Термодинамическая вероятность пропорциональна числу перестановок частиц двух сортов $(N_1 + N_2)!$:

$$W_{\text{раствор}} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!},$$

где N_1 и N_2 — число молекул растворителя и растворенного вещества; $N_1!$ и $N_2!$ учитывают однородные перестановки. Так как в чистых растворенном веществе и растворителе все молекулы одинаковы, количество вариантов размещения их молекул в собственных решетках равно единице, следовательно, $W_1 = W_2 = 1$ и $S_1 = S_2 = 0$. В то же время для раствора будем иметь

$$\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{раствор}} - S_1 - S_2 = S_{\text{раствор}} = k \ln W_{\text{раствор}} = k \ln \left(\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \right).$$

Если $N \gg 1$, то применима формула Стирлинга $\ln N! \approx N \ln N - N$. Тогда для энтропии смешения идеального раствора получаем

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= k \ln \left(\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \right) = \\ &= k((N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2) \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) = -k(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) = \\ &= -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2), \end{aligned}$$

где X_1, X_2 — мольные доли молекул растворенного вещества и растворителя соответственно;

$$X_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad X_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2};$$

$R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная (N_A — число Авогадро); n_1, n_2 — количество молей компонентов;

$$n_1 = \frac{N_1}{N_A}; \quad n_2 = \frac{N_2}{N_A}.$$

Тогда

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} = -T\Delta S_{\text{см}} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2). \quad (2.3)$$

Дифференцируя это выражение по n_1 , получаем

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = RT \ln X_1 = RT \ln(1 - X_2). \quad (2.4)$$

Комбинация выражений (2.2) и (2.4) дает

$$\pi_{\text{ид}} = -\frac{\Delta \mu_1}{V_1} = -\frac{RT \ln(1 - X_2)}{V_1}.$$

Для разбавленных растворов $n_1 \gg n_2$. Тогда $n_1 + n_2 \cong n_1$, $X_2 \ll 1$, $\ln(1 - X_2) \cong -X_2$, $\bar{V}_1 \approx V_1^0$ и $V_1^0 n_1 \cong V$, где V — объем раствора. Отсюда

$$\pi = -\frac{RT \ln(1 - X_2)}{V_1^0} \cong \frac{RTX_2}{V_1^0} = \frac{RTn_2}{(n_1 + n_2)V_1^0} \cong \frac{RTn_2}{n_1 V_1^0} \cong \frac{RTn_2}{V}.$$

Принимая во внимание, что $n_2 = \frac{m}{M_2}$ (m — масса растворенного вещества; M_2 — молярная масса растворенного вещества) и $C = \frac{m}{V}$ (C — весовая концентрация растворенного вещества в объеме растворителя), получаем уравнение состояния идеального раствора (*закон Вант-Гоффа* для идеальных растворов):

$$\pi = \frac{RTn_2}{V} = \frac{RTm}{M_2 V} = \frac{RT}{M_2} \frac{m}{V} = \frac{RTC}{M_2}.$$

Запишем это уравнение для *приведенного осмотического давления* $\frac{\pi}{C}$, т.е. для осмотического давления, нормированного на концентрацию растворенного вещества:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_2}. \quad (2.5)$$

Если растворитель является летучим и давление его пара над раствором подчиняется закону идеального газа, то имеет место следующее соотношение:

$$\Delta p_1 = RT \ln p_1 / p_1^0, \quad (2.6)$$

где p_1 — давление пара растворителя над раствором; p_1^0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Комбинируя (2.4) и (2.6), получим *закон Рауля*:

$$X_1 = p_1 / p_1^0. \quad (2.7)$$

Отметим, что взаимосвязанные выражения (2.4), (2.5) и (2.7) являются характеристическими для идеального раствора и служат критериями для его идентификации.

2.3.3. Теория Флори — Хаггинса для полимерных растворов

2.3.3.1. Расчет энтропии смешения

В начале 1940-х гг. американские физикохимики П. Флори и М. Хаггинс независимо друг от друга разработали теорию полимерных растворов (*теория Флори — Хаггинса*) на основе простейшей решетчатой модели атермического раствора. В рамках этой модели взаимодействием между компонентами пренебрегают ($\Delta H_{\text{см}} = 0$) и для расчета $\Delta S_{\text{см}}$ принимают следующие допущения (рис. 2.8):

- макромолекула считается свободно сочлененной цепью, состоящей из P сегментов или мономерных звеньев объемом, равным объему молекулы растворителя и, следовательно, объему ячейки. В предельном случае максимально гибкой цепи размеры сегмента и мономерного звена совпадают и P равно степени полимеризации;

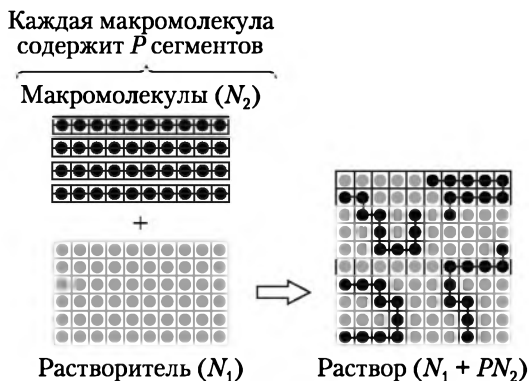


Рис. 2.8. Решетчатая модель полимерного раствора
(количество ячеек в решетке равно $N_1 + PN_2$; каждая молекула растворителя и сегмента (звена) полимера занимает одну ячейку решетки)

- $\Delta V_{\text{см}} = 0$, т.е. объем раствора равен сумме объемов компонентов;
- $\Delta S_{\text{см}}$ есть комбинаторная энтропия всех возможных перестановок макромолекул полимера и молекул растворителя в решетке; при этом учитывается гибкость цепи, т.е. возможность перестановок отдельных сегментов друг с другом и с молекулами растворителя;
- полимер находится в режиме полуразбавленного раствора, т.е. плотность сегментов постоянна в пределах решетки;
- общее количество ячеек решетки равно $N_1 + PN_2$ (N_1 и N_2 – количество молекул растворителя и макромолекул полимера соответственно).

Отметим, что модели атермического раствора удовлетворяет очень ограниченный круг систем «полимер – растворитель», представляющих собой растворы некоторых малополярных полимеров в собственных гидрированных мономерах, например: поливинилацетат – этилацетат, полиметилметакрилат – метилизобутират, полиизобутилен – n -тетрадекан и др. В то же время ряд других систем «полимер – гидрированный мономер» (например, полистирол – этилбензол, поливиниловый спирт – этиловый спирт и др.) не являются атермическими из-за объемных эффектов при смешении ($\Delta V_{\text{см}} \neq 0$), вызванных различной плотностью упаковки молекул растворителя и чистого полимера. Для таких систем $\Delta H_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + p\Delta V_{\text{см}} \neq 0$, даже если $\Delta U_{\text{см}} = 0$ (т.е. энергия взаимодействия при растворении не меняется).

Анализ, аналогичный рассмотренному выше для случая идеального раствора, дает

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + PN_2} + N_2 \ln \frac{PN_2}{N_1 + PN_2} \right) = \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + PN_2} + n_2 \ln \frac{PN_2}{N_1 + PN_2} \right). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Выражение (2.8) аналогично выражению

$$\Delta S_{\text{см}} = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right),$$

выведенному для энтропии смешения идеального раствора (см. подпараграф 2.3.2), если за условную кинетическую единицу, способную к перестановкам, принять не макромолекулу в целом, а ее сегмент или мономерное звено.

Так как объемы молекулы растворителя и сегмента (звена) полимера равны объему ячейки решетки (v_0), то

$$\frac{N_1}{N_1 + PN_2} = \frac{v_0 N_1}{v_0 N_1 + v_0 PN_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \phi_1,$$

где ϕ_1 — объемная доля растворителя в растворе; V_1 и V_2 — объемы растворителя и полимера в растворе соответственно.

Аналогично

$$\frac{PN_2}{N_1 + PN_2} = \frac{v_0 PN_2}{v_0 N_1 + v_0 PN_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \phi_2,$$

где ϕ_2 — объемная доля полимера в растворе.

Подстановка двух последних выражений в (2.8) дает

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2). \quad (2.9)$$

Выражение (2.9) отличается от уравнения (2.3) для идеальной энтропии смешения тем, что здесь учтен объем полимерной молекулы, который в P раз больше объема молекулы растворителя. Энтропия смешения, рассчитанная по уравнению (2.9), для системы «натуральный каучук — бензол» дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом, т.е. модель Флори — Хаггинса с принятыми допущениями вполне удовлетворительно описывает поведение гибкоцепных полимеров в растворе.

Зная $\Delta S_{\text{см}}$, можно записать выражение для изобарно-изотермического потенциала в случае атермического смешения полимера с растворителем:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{P} \right) \phi_2 \right]. \quad (2.10)$$

Так как $\Delta \mu_1 = RT \ln p_1/p_1^0$, то

$$p_1/p_1^0 = (1 - \phi_2) e^{\left(1 - \frac{1}{P} \right) \phi_2}. \quad (2.11)$$

Приняв $\phi_2 \ll 1$, что справедливо для полуразбавленных растворов, и сделав замену $e^{\left(1 - \frac{1}{P} \right) \phi_2} \approx 1 + \left(1 - \frac{1}{P} \right) \phi_2$, получим

$$p_1/p_1^0 = X_1 - \left(1 - \frac{1}{P^2} \right) \phi_2^2 X_1. \quad (2.12)$$

Сравнивая полученное выражение с законом Рауля для идеальных растворов (см. (2.7)), заметим, что атермический раствор полимера отклоняется от идеального поведения. Следовательно, учет разницы в размерах макромолекул и молекул растворителя при допущении $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta V_{\text{см}} = 0$ приводит к тому, что раствор полимера не подчиняется закону, выведенному для

идеальных растворов. Причиной отклонения поведения атермического полимерного раствора от идеального является большая разница в размерах молекул полимера и растворителя. Действительно, при $P = 1$ выражение (2.12) переходит в закон Рауля.

В термодинамике растворов *положительным отклонением от идеального поведения* (в данном случае от закона Рауля) называют ситуацию, когда парциальное давление растворителя над раствором больше, чем идеальное. В этом случае $\Delta\mu_1 > \Delta\mu_{1\text{ид}}$, т.е. компоненты смешиваются хуже, чем в идеальном растворе, и молекулы растворителя в большей степени переходят в газовую фазу, а растворенное вещество находится в ассоциированном состоянии. *Отрицательным отклонением от идеального поведения* называют отклонение от закона Рауля, при котором парциальное давление растворителя над раствором меньше, чем идеальное. При этом $\Delta\mu_1 < \Delta\mu_{1\text{ид}}$, т.е. компоненты хорошо взаимодействуют, сродство их выше, чем в идеальном растворе, а число молекул растворителя в газовой фазе меньше.

Из выражения (2.12) следует, что атермический раствор полимера обнаруживает отрицательное отклонение от идеальности, т.е. смешение компонентов в атермическом растворе лучше, чем в идеальном. Степень отклонения полимерного раствора от идеальности увеличивается по мере роста P : при $P \rightarrow \infty$ объемная доля полимера в растворе $\phi_2 \rightarrow 1$, а $p_1/p_1^0 \rightarrow 0$. Отклонение от идеального поведения раствора, для которого $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta V_{\text{см}} = 0$, обусловлено несоблюдением условия $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{ид}}$. Действительно, из сопоставления выражений (2.3) и (2.9) можно рассчитать избыточную энтропию смешения:

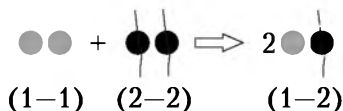
$$\Delta S_{\text{см. изб}} = \Delta S_{\text{см}} - \Delta S_{\text{ид}} = -k \left(N_1 \ln \frac{\phi_1}{X_1} + N_2 \ln \frac{\phi_2}{X_2} \right) > 0.$$

Полученный результат обусловлен гибкостью макромолекул, т.е. способностью отдельных сегментов обмениваться местами друг с другом и с молекулами растворителя. Это увеличивает общее число перестановок в системе и, следовательно, общую энтропию смешения полимерного раствора.

2.3.3.2. Расчет энтальпии смешения

Для учета изменения энтальпии при смешении полимера и растворителя рассмотрим процесс растворения как квазихимическое равновесие.

При растворении контакты «растворитель — растворитель» (1—1) и «полимер — полимер» (2—2) заменяются контактами «растворитель — полимер» (1—2)



Пусть E_{11} , E_{22} и E_{12} — это энергия образования одного парного контакта, т.е. энергия, выделяющаяся при сближении двух молекул растворителя (E_{11}), двух звеньев полимера (E_{22}) или пары «полимерное звено — молекула растворителя» (E_{12}) от расстояния, равного бесконечности, до расстоя-

ния, отвечающего минимуму потенциальной энергии. Энтальпия такой реакции ΔE на моль образующихся смешанных контактов

$$\Delta E = N_A \left(E_{12} - \frac{1}{2} E_{11} - \frac{1}{2} E_{22} \right). \quad (2.13)$$

Статистический учет количества смешанных контактов на основе решетчатой модели дает

$$\Delta H_{\text{см}} = n_1 \varphi_2 \Delta E. \quad (2.14)$$

Отсюда следует, что энтальпия растворения прямо пропорциональна энергии образования единичного смешанного контакта (ΔE), количеству молекул растворителя (n_1) и вероятности того, что каждая молекула растворителя находится в контакте с полимерным звеном (φ_2).

Перепишем выражение (2.14) в виде

$$\Delta H_{\text{см}} = RT n_1 \varphi_2 \chi, \quad (2.15)$$

где χ — безразмерный параметр, называемый *параметром взаимодействия* или *параметром Хаггинса*;

$$\chi = \frac{\Delta E}{RT}. \quad (2.16)$$

Данный параметр количественно отражает степень сродства молекул полимера и звеньев растворителя. Более подробно физический смысл параметра Хаггинса будет рассмотрен ниже.

2.3.4. Уравнение состояния полимерного раствора

Допустим, что, несмотря на тепловой эффект смешения, отличный от нуля, расположение частиц хаотично, т.е. $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_{\text{см.комб}}$ (*модель регулярного раствора*). Комбинируя выражения (2.9) и (2.15) и принимая во внимание, что $\varphi_1 = 1 - \varphi_2$, получим

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}} = RT [\chi n_1 \varphi_2 + n_1 \ln(1 - \varphi_2) + n_2 \ln \varphi_2]. \quad (2.17)$$

Отсюда

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{P} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right]. \quad (2.18)$$

Учитывая, что для полуразбавленных растворов объемная доля полимера в растворе $\varphi_2 \ll 1$ и в этом случае $\ln(1 - \varphi_2) \approx -\left(\varphi_2 + \frac{\varphi_2^2}{2} \right)$, получаем

$$\Delta \mu_1 = -RT \left[\frac{\varphi_2}{P} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right]. \quad (2.19)$$

Учитывая выражение (2.2), выразим осмотическое давление раствора полимера следующим образом:

$$\pi = -\frac{\Delta \mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{\varphi_2}{P} + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \right]. \quad (2.20)$$

Принимая во внимание следующее:

$$\bullet \varphi_2 = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2};$$

• $\bar{V}_2 = P\bar{V}_1$ (сегменты полимера и молекулы растворителя принимаем несжимаемыми и равными по объему);

• $\bar{V}_1 = \frac{M_1}{\rho_1}$, где ρ_1 — плотность растворителя; M_1 — молярная масса молекул растворителя;

• $\bar{V}_2 = \frac{M_2}{\rho_2}$, где ρ_2 — плотность полимера; M_2 — молярная масса макромолекул;

$$\bullet C = \frac{m}{V} = \frac{n_2 M_2}{\bar{V}_1 (n_1 + Pn_2)}, \text{ где } C \text{ — весовая концентрация полимера в единице объема растворителя,}$$

и подставляя эти выражения в выражение (2.20), получим *уравнение состояния полимерного раствора*

$$\pi = RT \left[\frac{1}{M_2} C + \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C^2 \right]. \quad (2.21)$$

По форме выражение (2.21) подобно *вириальным уравнениям* (от лат. *vires* — силы), которые для осмотического давления в общем случае записывают следующим образом:

$$\frac{\pi}{RT} = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots + A_n C^n, \quad (2.22)$$

где коэффициенты A_1, A_2, A_3 и т.д. называются первым, вторым, третьим и т.д. *вириальными коэффициентами*.

Отметим, что для *разбавленных* и *полуразбавленных растворов* полимеров влиянием слагаемых со степенью выше двух можно пренебречь. С учетом этого фактора комбинация выражений (2.21) и (2.22) позволяет записать уравнение состояния полимерного раствора как

$$\pi = RT(A_1 C + A_2 C^2) \quad (2.23)$$

или для приведенного осмотического давления

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2 C), \quad (2.24)$$

где *первый вириальный коэффициент* $A_1 = \frac{1}{M_2}$ имеет физический смысл обратной молекулярной массы полимера, а *второй вириальный коэффициент*

$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$ включает параметр взаимодействия «полимер — растворитель» χ , т.е. содержит информацию о характере взаимодействий между молекулами полимера и растворителя.

Графически выражение (2.24) представляет уравнение прямой с тангенсом угла наклона, равным RTA_2 , и отрезком, отсекаемым на оси ординат,

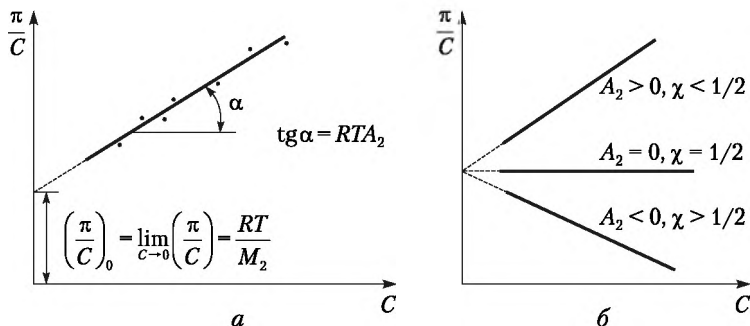


Рис. 2.9. Зависимость приведенного осмотического давления π/C от массовой концентрации C полимера в низкомолекулярном растворителе (а) и влияние термодинамического качества растворителя на концентрационную зависимость π/C (б)

равным RT/M_2 . Величины M_2 и A_2 для данной пары «полимер — растворитель» определяют из экспериментальных зависимостей π/C от C (рис. 2.9, а).

Для полидисперсных полимеров экспериментально определенная молекулярная масса является среднечисловой, что легко показать следующим образом.

Примем для простоты $A_2 = 0$. Тогда

$$\pi = \frac{1}{M_2} CRT = \frac{1}{M_2} \frac{mRT}{V} = \frac{m}{M_2} \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V}, \quad (2.24a)$$

где m — масса растворенного полимера; n — количество (в молях) всех макромолекул в растворе.

Если образец содержит n_i молей макромолекул молярной массой M_1, \dots, n_i макромолекул массой M_i , то

$$\begin{aligned} \pi &= n \frac{RT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = \sum_i n_i \frac{\sum_i M_i n_i}{\sum_i M_i n_i} \frac{RT}{V} = \\ &= \frac{\sum_i n_i}{\sum_i M_i n_i} \frac{RT \sum_i M_i n_i}{V} = \frac{1}{M_n} \frac{mRT}{V}. \end{aligned} \quad (2.24б)$$

Сравнение выражений (2.24а) и (2.24б) свидетельствует о том, что величина $M_2 \equiv M_n$.

2.4. Термодинамическое качество растворителя и Θ -состояние полимерного раствора

Величина параметра взаимодействия χ (см. выражение (2.21)) и знак второго вириального коэффициента A_2 (см. выражение (2.24)) содержат информацию о сродстве полимерных макромолекул к молекулам растворителя, т.е. о *термодинамическом качестве растворителя* по отношению к растворенному полимеру.

Рассмотрим три случая (рис. 2.9, б).

1) $A_2 = 0$ ($\chi = 1/2$).

В этом случае уравнение (2.24) полностью совпадает с уравнением Вант-Гоффа (2.5) для идеального раствора, т.е. при любой концентрации реальный полимерный раствор имеет то же осмотическое давление, что и идеальный: $\pi = \pi_{ид}$. Такой растворитель для данного полимера называют *псевдоидеальным* или *тета-растворителем* (Θ -растворитель). Более подробно понятия псевдоидеальности и Θ -условий будут рассмотрены ниже.

2) $A_2 > 0$ ($\chi < 1/2$).

В этом случае при любой концентрации раствора его осмотическое давление выше идеального: $\pi > \pi_{ид}$. Это означает, что молекулы растворителя стремятся проникнуть в ячейку с раствором (см. рис. 2.6) в большей степени, чем в случае идеального раствора, т.е. молекулы растворителя имеют существенное сродство к макромолекулам полимера и термодинамическая тенденция к смешению очень высока. Такой растворитель называют *хорошим растворителем* для выбранного полимера.

3) $A_2 < 0$ ($\chi > 1/2$).

В этом случае при любой концентрации $\pi < \pi_{ид}$. Для таких систем сродство полимера к растворителю мало и молекулы растворителя предпочитают взаимодействовать с себе подобными, а не с полимерными звеньями. В результате движущая сила переноса растворителя в ячейку с раствором полимера ниже по сравнению с идеальным раствором. Такой растворитель обозначают как *плохой растворитель* по отношению к выбранному полимеру.

Таким образом, при данной температуре для выбранного полимера существуют хорошие, плохие и Θ -растворители, различающиеся по термодинамическому сродству к растворенному высокомолекулярному соединению. Для данной пары «полимер — растворитель» термодинамическое сродство между компонентами является функцией температуры. Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя рассмотрено ниже.

2.4.1. Понятие о Θ -температуре

При различных температурах один и тот же растворитель может быть хорошим, плохим или псевдоидеальным по отношению к данному полимеру. Для пояснения влияния температуры на качество растворителя рассмотрим систему «полимер — растворитель», для которой фазовая диаграмма характеризуется ВКТР (рис. 2.10).



Рис. 2.10. Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру для системы с ВКТР

Выберем концентрацию раствора $C_{\text{ВКТР}}$, соответствующую ВКТР. Очевидно, что растворение полимера происходит при ВКТР, причем вблизи области фазового расслоения качество растворителя должно быть плохим ($A_2 < 0$). По мере повышения температуры качество растворителя улучшается, в результате чего второй вириальный коэффициент становится больше нуля. Подобное изменение качества растворителя неизбежно проходит через промежуточное состояние или промежуточную температуру, при которой $A_2 = 0$. Эта температура получила название *тета-температуры* (Θ -температуры) для данной системы «полимер — растворитель». Аналогичное поведение наблюдается для любой концентрации раствора, отличной от $C_{\text{ВКТР}}$.

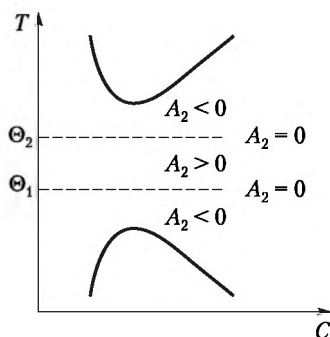


Рис. 2.11. Влияние температуры на термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру для системы с ВКТР < НКТР

Иными словами, для фазовых диаграмм с ВКТР существует Θ -температура, причем $\Theta > \text{ВКТР}$. Для фазовых диаграмм с НКТР качество растворителя улучшается при понижении температуры и $\Theta < \text{НКТР}$. Для фазовых диаграмм с ВКТР и НКТР существуют две Θ -температуры (рис. 2.11).

2.4.2. Природа Θ -состояния полимерного раствора

В *тета-состоянии*, т.е. при Θ -температуре для данной системы «полимер — растворитель» и в Θ -растворителе при данной температуре, раствор полимера не является идеальным, а лишь формально подчиняется законам, выведенным для идеальных растворов. В связи с этим такое состояние называют *псевдоидеальным*.

Напомним, что изменение свободной энергии Гиббса при образовании любого реального раствора можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_{\text{ид}} + \Delta G_{\text{см. изб}},$$

где $\Delta G_{\text{см. изб}}$ — избыточное изменение свободной энергии, учитывающее отклонение от идеального поведения.

При $\Delta G_{\text{см. изб}} > 0$ растворитель является плохим по отношению к полимеру, а при $\Delta G_{\text{см. изб}} < 0$ — хорошим. В свою очередь,

$$\Delta G_{\text{см. изб}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см. изб}}. \quad (2.25)$$

В строгом смысле, раствор является идеальным при условии $\Delta G_{\text{см. изб}} = 0$, причем $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см. изб}} = 0$. В случае когда поведение реального раствора описывается законами, выведенными для идеальных систем, условие

$\Delta G_{\text{см. изб}} = 0$ выполняется за счет взаимной компенсации энтальпийного и энтропийного слагаемых: $\Delta H_{\text{см}} = T\Delta S_{\text{см. изб}}$.

Таким образом, для реальных систем существует некоторая температура

$$\Theta = \Delta H_{\text{см}} / \Delta S_{\text{см. изб}},$$

при которой $\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_{\text{ид}}$. Следовательно, для растворителя $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1\text{ид}}$, и поэтому все свойства, связанные с понижением его химического потенциала (осмотическое давление, давление паров растворителя над раствором и др.), такие же, как и в случае идеальных растворов.

2.4.3. Температурная зависимость второго вириального коэффициента

При Θ -температуре

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = 0$$

или

$$\frac{1}{2} - \chi = \frac{1}{2} - \frac{\Delta E}{RT} = \frac{1}{2} - \frac{\Delta E}{R\Theta} = 0$$

(см. подпараграф 2.3.4). Следовательно,

$$\Delta E = \frac{R\Theta}{2}.$$

Подставив полученное значение ΔE в выражение для второго вириального коэффициента, получим

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \frac{R\Theta}{2RT} \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right). \quad (2.26)$$

Очевидно, что теория Флори – Хаггинса предсказывает существование только систем «полимер – растворитель» с ВКТР. При $T < \Theta$ второй вириальный коэффициент меньше нуля ($A_2 < 0$), а при $T > \Theta$ – больше нуля ($A_2 > 0$), т.е. этот параметр растет с увеличением температуры, переходя от отрицательных значений к положительным, как показано на рис. 2.10.

Ограничения применимости выражения (2.26) связаны с тем, что в решетчатой модели расположение сегментов макромолекул и молекул растворителя считают абсолютно хаотичным. При этом энтропия смешения всегда положительна. Однако если $\Delta H_{\text{см}} \sim \Delta E \neq 0$, то взаимное расположение сегментов и молекул растворителя не может быть случайным. Например, для систем с отрицательным тепловым эффектом молекулы растворителя располагаются в той или иной степени упорядоченно вокруг сегментов макромолекулы, что приводит к уменьшению энтропии. При сильных взаимодействиях «полимер – растворитель» (образование водородных связей, донорно-акцепторные взаимодействия и др.) этот эффект может быть достаточно выраженным, а суммарное изменение энтропии – отрицательным, что никоим образом не учитывается выражением (2.26).

В общем случае рассчитать влияние взаимодействия между компонентами на энтропию смешения для полимерного раствора довольно трудно.

Поэтому рассмотрим параметр χ как свободную энергию взаимодействия, учитывающую как энтальпийный, так и энтропийный вклад взаимодействия в $\Delta G_{\text{см}}$. Чтобы понять взаимосвязь параметра Хаггинса с термодинамическими параметрами растворения, примем во внимание следующее:

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} - T \left(\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1, \quad (2.27)$$

где $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{S}_1$ — изменения парциальной мольной энтальпии и энтропии растворителя при смешении.

В свою очередь, изменение химического потенциала растворителя можно представить в виде двух слагаемых — идеального и избыточного:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_{1\text{ид}} + \Delta\mu_{1\text{изб}}. \quad (2.28)$$

Нетрудно убедиться в том, что

$$\Delta\mu_{1\text{изб}} = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_{1\text{изб}}, \quad (2.29)$$

где $\Delta \bar{S}_{1\text{изб}} = \Delta \bar{S}_1 - \Delta \bar{S}_{1\text{ид}}$.

При этом и осмотическое давление раствора можно разделить на две составляющие — идеальную и избыточную:

$$\pi = - \frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = - \frac{(\Delta\mu_{1\text{ид}} + \Delta\mu_{1\text{изб}})}{\bar{V}_1} = - \frac{\Delta\mu_{\text{ид}}}{\bar{V}_1} - \frac{(\Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_{1\text{изб}})}{\bar{V}_1} = \pi_{\text{ид}} + \pi_{\text{изб}}. \quad (2.30)$$

Сравнивая полученное уравнение с уравнением состояния полимерного раствора в форме (2.21), получим

$$\pi_{\text{изб}} = \frac{T \Delta \bar{S}_{1\text{изб}} - \Delta \bar{H}_1}{\bar{V}_1} = RT \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C^2. \quad (2.31)$$

Учитывая, что $M_1 = \rho_1 \bar{V}_1$ и $\phi_2 = C/\rho_2$, после преобразования выражения (2.31) получим

$$\frac{1}{2} - \chi = \frac{\Delta \bar{S}_{1\text{изб}}}{R \phi_2^2} - \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT \phi_2^2}. \quad (2.32)$$

Введя обозначения $\psi_1 = \frac{\Delta \bar{S}_{1\text{изб}}}{R \phi_2^2}$ и $k_1 = \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT \phi_2^2}$, запишем

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1. \quad (2.33)$$

Таким образом, параметр связан с парциальной избыточной свободной энергией растворителя, представленной как разность двух слагаемых — энтропийного (ψ_1) и энтальпийного (k_1).

Если определить параметр Хаггинса согласно выражению (2.33), то выражение для второго вириального коэффициента $A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$ становится применимым для любой системы «полимер — растворитель». При этом параметр Хаггинса становится экспериментально определяемой величиной, характеризующей степень отклонения полимерного раствора от идеальности.

Для реального раствора при Θ -температуре $\Delta\bar{H}_1 - \Theta\Delta\bar{S}_{1\text{изб}} = 0$, следовательно, $\Delta\bar{H}_1 = \Theta\Delta\bar{S}_{1\text{изб}}$. Подставив это значение в выражение для k_1 , получим

$$k_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\Delta\bar{S}_{1\text{изб}}}{RT\phi_2^2} = \frac{\Theta\psi_1}{T}. \quad (2.34)$$

С учетом выражения (2.33) запишем

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 - k_1 = \psi_1 - \frac{\Theta\psi_1}{T} = \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \quad (2.35)$$

Подстановка этого уравнения в выражение для второго вириального коэффициента дает

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 M_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \quad (2.36)$$

Формула (2.36) показывает, что характер изменения второго вириального коэффициента зависит от знака ψ_1 . При $\psi_1 > 0$ величина второго вириального коэффициента растет с ростом температуры и система обладает ВКТР. При $\psi_1 < 0$ величина второго вириального коэффициента уменьшается с ростом температуры и система обладает НКТР. Для решетчатой модели со случайным распределением сегментов макромолекул и молекул растворителя $\psi_1 = 1/2$, и формула (2.36) переходит в формулу (2.26).

2.4.4. Связь Θ -температуры со степенью полимеризации и критической температурой растворения полимера

Как отмечено выше, на фазовой диаграмме Θ -температура лежит в области неограниченного смешения компонентов раствора выше ВКТР и ниже НКТР. Для точного установления Θ -температуры относительно критической температуры растворения (КТР) выведем уравнение, связывающее эти величины с химической природой полимера и растворителя. Для этого воспользуемся известным критерием критической точки, который для жидкофазового расслоения записывается как

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} \right) = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right) = 0. \quad (2.37)$$

Используя уравнение Флори — Хаггинса (2.18) для химического потенциала растворителя и дважды дифференцируя его по объемной доле полимера, получим систему уравнений

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \phi_2} \right) &= -\frac{1}{1 - \phi_2} + \left(1 - \frac{1}{P} \right) + 2\chi\phi_2 = 0; \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \phi_2^2} \right) &= -\frac{1}{(1 - \phi_2)^2} + 2\chi = 0, \end{aligned}$$

где P — степень полимеризации.

Решая данные уравнения относительно ϕ_2 и χ , получим для критических значений этих величин следующие выражения:

$$\phi_{2\text{кр}} = \frac{1}{1 + \sqrt{P}} \approx \frac{1}{\sqrt{P}}; \quad (2.38)$$

$$\chi_{кр} = \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P}. \quad (2.39)$$

Поскольку полимеры характеризуются чрезвычайно большими молекулярными массами ($P \gg 1$), из выражения (2.38) следует, что расслоение в системе «полимер — растворитель» всегда наступает при очень низкой концентрации полимера ($\phi_{2кр}$ мала), причем с увеличением степени полимеризации критическая точка смещается в область более низких концентраций (рис. 2.12).

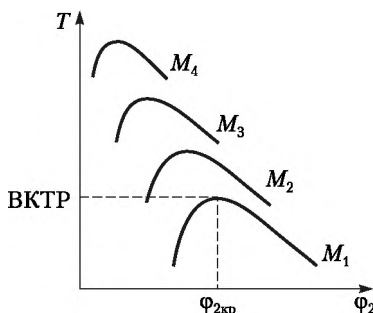


Рис. 2.12. Фазовые диаграммы с ВКТР для растворов фракций полимера с $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$

Подставив $\chi_{кр}$ в выражение (2.35), получим

$$\frac{1}{2} - \chi_{кр} = \frac{1}{2} - \frac{(1 + \sqrt{P})^2}{2P} = \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T_{кр}} \right). \quad (2.40)$$

Решение данного выражения относительно критической температуры дает

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \left(\frac{1}{2P} + \frac{1}{\sqrt{P}} \right). \quad (2.41)$$

Так как $P \gg 1$, то первое слагаемое в скобках много меньше второго. Пренебрегая этим членом, получим

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\psi_1 \Theta} \frac{1}{\sqrt{P}}. \quad (2.42)$$

Анализ данного выражения свидетельствует о том, что величина критической температуры зависит от молекулярной массы полимера или степени полимеризации и от характера взаимодействия «полимер — растворитель» (ψ_1). Для систем с ВКТР ($\psi_1 > 0$) значение критической температуры повышается с ростом молекулярной массы. Учитывая отмеченное выше понижение $\phi_{2кр}$ при увеличении молекулярной массы, можно заключить, что по мере увеличения длины макромолекул линии бинодалей смещаются вверх и влево (см. рис. 2.12). Для систем с НКТР ($\psi_1 < 0$) величина критической температуры при повышении молекулярной массы уменьшается, и линии бинодалей сдвигаются вниз и влево.

В координатах $\frac{1}{T_{кр}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{P}}\right)$ зависимость критической температуры от степени полимеризации представляет собой прямую с тангенсом угла на-

клона, равным $\frac{1}{\psi_1 \Theta}$. Для систем с ВКТР ($\psi_1 > 0$) данная величина положительна (рис. 2.13), а для систем с НКТР ($\psi_1 < 0$) — отрицательна. При этом независимо от типа фазовой диаграммы для полимеров с бесконечно большой молекулярной массой ($P \rightarrow \infty$) получаем $1/T_{кр} = 1/\Theta$ (см. рис. 2.13).

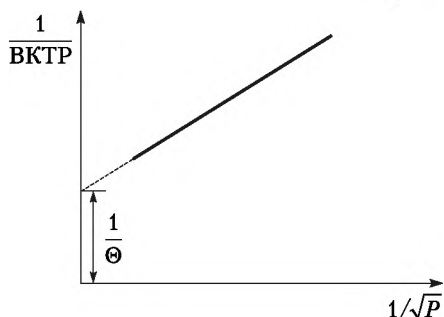


Рис. 2.13. Зависимость ВКТР от степени полимеризации полимера

Таким образом, выражение (2.42) позволяет ввести определение Θ -температуры как критической температуры растворения полимера с бесконечно большой молекулярной массой и экспериментально оценить этот параметр на основании данных, приведенных на рис. 2.12 и 2.13.

2.4.5. Невозмущенные размеры макромолекул

Обратимся к анализу размеров отдельных макромолекул в зависимости от термодинамического качества растворителя. Отметим, что говорить об изолированных макромолекулах можно только применительно к области разбавленных растворов полимеров при концентрациях ниже концентрации кроссовера ($C < C^*$) (см. рис. 2.2). Очевидно, что размеры макромолекулярных клубков в растворах не постоянны, а определяются термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру. Например, в случае хорошего растворителя ($A_2 > 0$) его молекулы стремятся к образованию максимального количества контактов с полимерными звеньями, что приводит к разворачиванию макромолекул, увеличению среднеквадратичного расстояния между концами цепи и «набуханию» клубка. В плохом же растворителе ($A_2 < 0$) предпочтительны контакты «полимер — полимер» и «растворитель — растворитель». Для минимизации контактов «полимер — растворитель» макромолекулярные клубки сворачиваются и среднеквадратичное расстояние между концами цепи уменьшается. Подобное поведение схематически изображено на рис. 2.10. При непрерывном изменении термодинамического качества растворителя, например, за счет температуры, каждой температуре будут соответствовать свои размеры единичных макромолекул.

Для данной системы «полимер — растворитель» размеры клубков при Θ -температуре принимаются за базисные или *невозмущенные размеры*, которые обозначаются соответствующим индексом. Например, $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2} = \sqrt{h_{\Theta}^2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ — среднеква-

дратичный радиус инерции. Для описания степени набухания или сжатия клубка при отклонении от Θ -состояния вводят *коэффициент набухания макромолекулы*

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}} = \frac{\langle R_g^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}}, \quad (2.43)$$

где $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ и $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ — размеры клубка в выбранном растворителе.

Таким образом, коэффициент набухания макромолекул показывает, во сколько раз размеры макромолекулярных клубков в данном растворителе больше или меньше, чем в псевдоидеальном.

Коэффициент набухания связан с термодинамическим качеством растворителя (температурой) и с молекулярной массой полимера. Количественно эта зависимость выражается уравнением

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) M^{0.5}, \quad (2.44)$$

где C_m — численный коэффициент пропорциональности, не зависящий от молекулярной массы и температуры.

Из уравнения (2.44) следует, что для систем с ВКТР коэффициент набухания α является возрастающей функцией температуры и при $T > \Theta$ (в хорошем растворителе) $\alpha > 1$. Если $T = \Theta$, то $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$ и $\alpha = 1$, т.е. в Θ -условиях макромолекула имеет невозмущенные размеры. При $T < \Theta$ (в плохом растворителе) $(\alpha^5 - \alpha^3) < 0$ и $\alpha < 1$. Для систем с НКТР коэффициент набухания уменьшается с ростом температуры. Кроме того, из уравнения (2.44) вытекает, что α зависит от молекулярной массы полимера. Например, если $\alpha > 1$, то $\alpha^5 \gg \alpha^3$ и $\alpha^5 - \alpha^3 \sim M^{0.5}$, т.е. $\alpha \sim M^{0.1}$.

Для более глубокого понимания физического смысла невозмущенного состояния рассмотрим, что происходит при случайном сближении макромолекул в разбавленном растворе. При $T > \Theta$ (система с ВКТР) наиболее энергетически выгодны контакты «полимер — растворитель» и следует ожидать, что при случайном сближении сегменты одной макромолекулы будут препятствовать проникновению сегментов другой макромолекулы в занимаемую ими область. Иными словами, объем, занятый одной макромолекулой (или его часть), будет недоступен для другой макромолекулы. Этот объем называют *исключенным объемом макромолекулы* (u).

- **Исключенный объем** — это объем, из которого данная полимерная молекула эффективно исключает все другие молекулы.

Исключенный объем является мерой энергетических взаимодействий частиц в растворе и в общем случае не совпадает с геометрическим объемом частиц. Например, для сплошных шарообразных частиц, не способных проникать друг в друга, центры масс частиц не могут сблизиться до расстояний, меньших удвоенного радиуса частиц $2R$ (рис. 2.14). Поэтому исключенный объем шарообразной частицы радиуса R равен не ее физическому объему $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, а восьмикратному объему $u = \frac{4}{3}\pi(2R)^3 = 8V$.

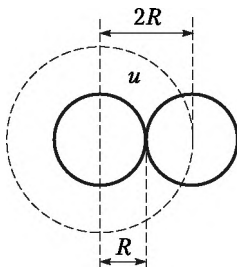


Рис. 2.14. Определение исключенного объема для сплошных шарообразных частиц

В отличие от сплошных шаров клубки представляют собой довольно рыхлые образования, поэтому соотношение между физическим и исключенным объемами определяется гибкостью макромолекул и свободными энергиями взаимодействия «полимер — полимер» и «полимер — растворитель». В рассмотренном выше случае $T > \Theta$ (система с ВКТР), $u > 0$. В случае $T < \Theta$ (система с ВКТР) контакты «полимер — полимер» более предпочтительны, чем контакты «полимер — растворитель», и при сближении двух или нескольких макромолекул наблюдается межмолекулярная ассоциация. Это равносильно тому, что макромолекулы стремятся занять один и тот же объем, т.е. $u < 0$.

Величина исключенного объема связана со вторым вириальным коэффициентом следующей зависимостью:

$$A_2 = \frac{N_A u}{2M_2^2}, \quad (2.45)$$

где N_A — число Авогадро; M_2 — молекулярная масса полимера.

При $T = \Theta$ второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$ и, как следует из уравнения (2.45), исключенный объем макромолекулы равен нулю. Это означает, что свободная энергия взаимодействия «полимер — растворитель» компенсирует свободные энергии взаимодействий однородных частиц раствора («полимер — полимер» и «растворитель — растворитель»). При этом объемные эффекты не играют существенной роли и не влияют на конформацию макромолекулы. В этом случае цепь рассматривают как *бестелесную*, для которой распределение сегментов относительно центра массы макромолекулы описывается функцией Гаусса (см. п. 1.4.3.1). Таким образом, под невозмущенными размерами макромолекулы в Θ -условиях следует понимать такие размеры реальной цепи, $\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$ или $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, которые имеет бестелесная цепь той же длины и гибкости.

Невозмущенные размеры макромолекулы в растворе при постоянной температуре зависят только от химического строения цепи полимера: числа и длин связей, валентных углов и невалентных взаимодействий близких по цепи атомов и групп, приводящих к заторможенности внутреннего вращения в цепи. Именно эти факторы определяют способность к конформационным превращениям изолированной полимерной цепи, ее гибкость. В связи с этим невозмущенные размеры могут служить мерой равновесной термодинамической гибкости макромолекулы. Отметим, что геометричес-

кие размеры макромолекул в Θ -условиях не зависят от химической природы растворителя, а определяются только химической природой самого полимера и его молекулярной массой, т.е. являются характеристическими.

2.5. Гидродинамические свойства разбавленных растворов полимеров

2.5.1. Вязкость жидкости

Течение жидкости связано с преодолением сил межмолекулярных взаимодействий. *Вязкость* жидкости является характеристикой возникающего сопротивления течению, т.е. внутреннего трения. Любые явления, связанные с возникновением трения, сопровождаются диссипацией (лат. *dissipatio* — рассеяние) энергии, и, с этих позиций, вязкость служит мерой энергии, рассеиваемой в виде теплоты в процессе течения жидкости.

- **Диссипация энергии** — переход части энергии упорядоченных процессов (кинетической энергии движущегося тела, энергии электрического тока и т.п.) в энергию неупорядоченных процессов, в конечном счете — в теплоту.

Для количественного определения вязкости рассмотрим течение слоя жидкости толщиной x между двумя пластинами (рис. 2.15). Предположим, что пластина B фиксирована, а пластина A сдвигается относительно B с постоянной скоростью v . Слой жидкости, прилегающий к пластине A (l_A), движется с той же скоростью, что и сама пластина. Из-за возникающего трения следующий слой l_1 , прилегающий к l_A , движется с меньшей скоростью, слой l_2 — с еще меньшей скоростью и т.д. Наконец, слой l_B , непосредственно прилегающий к неподвижной пластине B , не движется вообще. Такой характер течения жидкости называют *ламинарным потоком* (лат. *lamina* — пластинка).

- **Ламинарное течение** — течение, при котором жидкость или газ перемещаются слоями без перемешивания и пульсаций (т.е. беспорядочных быстрых изменений скорости и давления).

Таким образом, при движении пластины A относительно пластины B в жидкости возникнет градиент скорости $\frac{dv}{dx}$, а для поддержания постоянной скорости поступательного движения пластины A в условиях жидкостного трения к ней необходимо прикладывать постоянную силу F . Эта сила, приведенная к единице площади пластины A , называется *напряжением сдвига* σ .

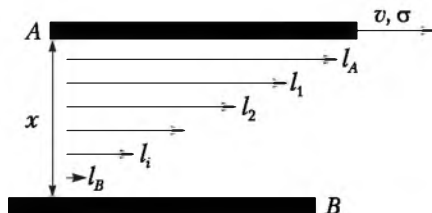


Рис. 2.15. Схематическое изображение течения жидкости между двумя пластинами

Согласно закону Ньютона

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (2.46)$$

где η — вязкость жидкости.

В единицах СГС вязкость измеряется в пуазах (П) или сантипуазах (сП), а в единицах СИ — в паскаль-секундах (Па·с), причем $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

2.5.2. Причины повышенной вязкости растворов полимеров

Величины вязкости низкомолекулярных жидкостей и растворов низкомолекулярных соединений лежат в пределах $0,01\text{--}10 \text{ сП}$ ($10^{-5}\text{--}10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$). Вязкость полимерных растворов намного ($10\text{--}12$ порядков) выше и в значительной степени зависит от химической природы полимера и растворителя, молекулярной массы полимера и концентрации раствора. В целом образование вязких растворов является фундаментальным свойством полимеров. Для выяснения причин повышенной вязкости полимерных растворов рассмотрим течение жидкости через капилляр при постоянном давлении (рис. 2.16).

В случае чистого растворителя слои ламинарного потока двигаются параллельно друг другу, но с разными скоростями, что показано стрелками различной длины на рис. 2.16, а. Очевидно, что из-за пристенных эффектов скорость движения слоев минимальна около стенок и максимальна в центре капилляра.

Для раствора низкомолекулярного соединения размер молекул растворенного вещества значительно меньше толщины слоя, вследствие чего эти молекулы двигаются вместе со слоями (рис. 2.16, б). Как результат вязкость раствора практически совпадает с вязкостью чистого растворителя.

В случае разбавленного раствора полимера при концентрациях ниже концентрации кроссовера ($C < C^*$) размеры макромолекулярных клубков превышают толщину слоя и разные части макромолекулы оказываются в слоях, движущихся с различными скоростями (рис. 2.16, в). Вследствие этого возникает крутящий момент, и макромолекула начинает вращаться

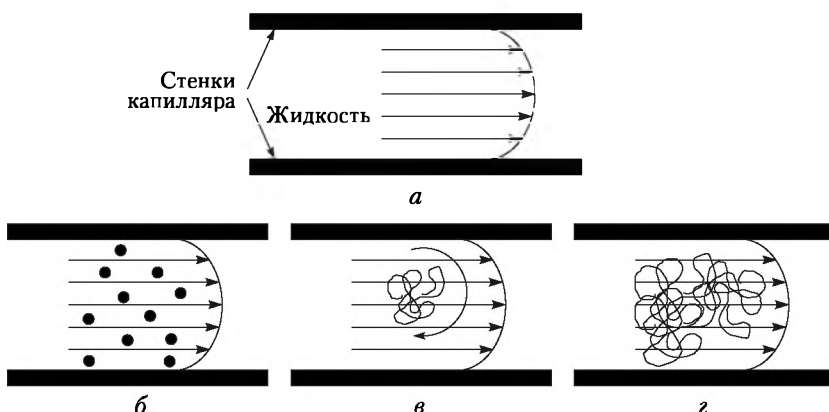


Рис. 2.16. Механизм ламинарного течения вязкой жидкости через капилляр в случае чистого растворителя (а), раствора низкомолекулярного вещества (б), разбавленного полимерного раствора ($C < C^*$) (в) и концентрированного полимерного раствора ($C > C^*$) (г)

относительно своего центра масс. Вращающаяся макромолекула вовлекает в движение прилегающие к ней слои жидкости, и к ламинарному трению между слоями жидкости добавляется вращательное трение между прилегающими к макромолекуле молекулами растворителя. Это добавочное трение приводит к росту общей вязкости. Поэтому вязкость даже разбавленных полимерных растворов всегда выше вязкости чистого растворителя. Чем больше макромолекула по размерам (т.е. чем больше ее молекулярная масса) и чем выше концентрация полимера, тем больше увеличение вязкости раствора по сравнению с чистым растворителем.

Для полуразбавленных и концентрированных полимерных растворов характерны зацепления между макромолекулами, приводящие к формированию «обобщенного» макромолекулярного клубка (рис. 2.16, з). Этот фактор существенно препятствует течению раствора, в результате чего вязкость резко увеличивается.

Ниже подробно рассмотрена вискозиметрия разбавленных растворов полимеров.

2.5.3. Методология вискозиметрических измерений

Измерение вязкости разбавленных полимерных растворов основано на оценке времени истечения определенного количества жидкости через капилляр заданного размера. Расчет вязкости основан на *законе Пуазейля* для объема жидкости Q , протекшего через цилиндрический капилляр длиной l и радиусом r при разности давления $\Delta p = p_2 - p_1$ на концах капилляра в течение времени t :

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8 \eta l}. \quad (2.47)$$

Если капилляр расположен вертикально, разность давлений создается гидростатическим давлением вытекающей жидкости $\Delta p = \rho g l$, где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения. С учетом этого

$$Q = \frac{\pi r^4 g l}{8 \eta l} \rho t = \frac{\pi r^4 g}{8 \eta} \rho t. \quad (2.48)$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{\pi r^4 g}{8 Q} \rho t = K \rho t, \quad (2.49)$$

где $K = \frac{\pi r^4 g}{8 Q}$ — постоянная вискозиметра.

При исследовании разбавленных растворов полимеров обычно определяют не абсолютную, а *относительную* вязкость $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$, где η — вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя. Данная безразмерная величина показывает, во сколько раз возрастает вязкость системы при растворении полимера. При условии, что плотности разбавленного раствора и чистого растворителя сопоставимы между собой ($\rho \approx \rho_0$),

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (2.50)$$

где t и t_0 — время истечения строго определенного объема раствора и растворителя соответственно.

Относительный прирост вязкости вследствие растворения полимера описывается *удельной вязкостью*

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}. \quad (2.51)$$

Для оценки вклада полимерной компоненты в общий прирост вязкости раствора удельную вязкость нормируют на концентрацию полимера C . Данную величину называют *приведенной вязкостью*:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{t - t_0}{t_0 C}. \quad (2.52)$$

Очевидно, что размерность приведенной вязкости обратна размерности концентрации.

Таким образом, экспериментально вискозиметрические измерения сводятся к определению времен истечения раствора данной концентрации и чистого растворителя.

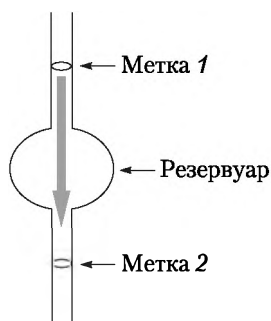


Рис. 2.17. Схема простейшего капиллярного вискозиметра

Принципиальная схема простейшего капиллярного вискозиметра показана на рис. 2.17. Вискозиметр представляет собой стеклянный капилляр с резервуаром посередине. При проведении измерений вискозиметр заполняют исследуемой жидкостью выше метки 1. Жидкость свободно течет по капилляру под действием силы тяжести. При этом фиксируют время истечения объема жидкости между метками 1 и 2. Измеряя время истечения полимерного раствора t известной концентрации C и чистого растворителя t_0 , рассчитывают приведенную вязкость по уравнению (2.52).

Проведя серию измерений вязкости растворов полимеров с различными концентрациями, строят зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора. Для недиссоциирующих полимеров эта зависимость прямолинейна (рис. 2.18) и описывается эмпирическим *уравнением Хаггинса*:

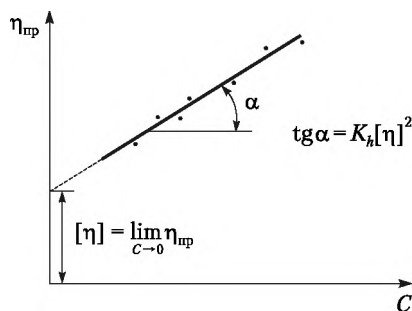


Рис. 2.18. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации раствора C

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h[\eta]^2 C, \quad (2.53)$$

где K_h — безразмерная константа Хаггинса.

Согласно уравнению Хаггинса экстраполяция прямой на нулевую концентрацию дает *характеристическую вязкость* раствора $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$, а тангенс угла наклона прямой равен $K_h[\eta]^2$ (рис. 2.18). Как константа Хаггинса K_h , так и характеристическая вязкость $[\eta]$ служат мерой термодинамического качества растворителя. Для полимерных клубков в хорошем растворителе K_h лежит в пределах 0,2–0,3, в Θ -растворителе $K_h \sim 0,5$ и в плохом растворителе $K_h > 0,5$. Физический смысл характеристической вязкости рассмотрен ниже.

2.5.4. Характеристическая вязкость и ее связь с размерами макромолекул и молекулярной массой полимера

Характеристическая вязкость является фундаментальным понятием физической химии растворов полимеров, так как описывает поведение изолированных макромолекул.

При экстраполяции приведенной вязкости на нулевую концентрацию, соответствующую бесконечному разбавлению (см. рис. 2.18), мы неизбежно приходим к ситуации, когда вклад взаимодействий макромолекул друг с другом в гидродинамическое поведение раствора становится пренебрежимо малым и вязкость раствора определяется только свойствами самих макромолекул и характером их взаимодействия с растворителем.

Для более подробного описания физического смысла характеристической вязкости рассмотрим *уравнение Эйнштейна*, выведенное для дисперсий непротекаемых сплошных сфер:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\phi, \quad (2.54)$$

где ϕ — объемная доля растворенного вещества; 2,5 — коэффициент, учитывающий гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

Выразим ϕ через массу и радиус сферической частицы:

$$\phi = \frac{V_2}{V} = \frac{nN_A v}{V} = \frac{m}{M} \frac{N_A v}{V} = \frac{m}{M} \frac{N_A}{V} \frac{4}{3} R^3 = CN_A \frac{4}{3} \frac{R^3}{M}, \quad (2.55)$$

где V_2 — общий объем, занимаемый сферическими частицами; V — объем раствора; n — количество частиц (в молях); v — объем одной частицы; m — масса частиц; M — молярная масса; R — радиус частицы; $C = m/V$ — весовая концентрация частиц.

Комбинируя выражения (2.54) и (2.55), получим

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{2,5\phi}{C} = 2,5N_A \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{M}. \quad (2.56)$$

Для глобулярных частиц с молярным объемом V_m и постоянной плотностью упростим выражение (2.56):

$$[\eta] = 2,5 \frac{N_A \frac{4}{3} \pi R^3}{M} = 2,5 \frac{V_m}{M} = \frac{2,5}{\rho}. \quad (2.57)$$

Таким образом, уравнение Эйнштейна означает, что характеристическая вязкость раствора сплошных не взаимодействующих сфер определяется только плотностью вещества и не зависит от молекулярной массы и размеров частиц. Отметим, что выражение (2.57) справедливо также и для частиц несферической формы. В этом случае численный коэффициент будет отличаться от 2,5.

Выражение (2.57) основано на том, что масса сплошных частиц строго пропорциональна их объему. При этом $\eta_{\text{пр}}$ постоянна в широком интервале концентраций, поскольку частицы не взаимодействуют друг с другом. Уравнению Эйнштейна, в первом приближении, подчиняются разбавленные растворы глобулярных белков разных молекулярных масс.

Обычно гибкие линейные макромолекулы в растворе представляют собой рыхлые клубки, в которых лишь 2–5% объема занято полимером, а 95–98% — растворителем. Однако при течении такие рыхлые клубки перемещаются в потоке, вращаясь вместе с включенным в них растворителем, в связи с чем носят название *условно непротекаемых клубков*. Допустим для простоты, что в Θ -условиях макромолекулярный клубок имеет форму сферы, радиус которой примем равным среднеквадратичному радиусу инерции невозмущенного клубка $\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{1/2}$. Тогда, согласно выражению (2.56), для характеристической вязкости такого раствора имеем

$$[\eta]_{\Theta} = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \frac{\langle R_g^2 \rangle_{\Theta}^{\frac{3}{2}}}{M} = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \frac{(\langle h^2 \rangle_{\Theta} / 6)^{\frac{3}{2}}}{M} = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle_{\Theta}^{\frac{3}{2}}}{M}, \quad (2.58)$$

где $\Phi = 2,5 N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6} \right)^{3/2}$ — *постоянная Флори*, не зависящая от свойств полимера. Уравнение (2.58) известно как *уравнение Флори — Фокса* и является важнейшим соотношением в физической химии полимерных растворов.

Для растворов одного и того же полимера в различных растворителях молекулярная масса M постоянна и характеристическая вязкость пропорциональна только размерам макромолекул. Принимая, что формула Флори — Фокса справедлива не только для раствора полимера в Θ -растворителе, запишем ее для любого растворителя с учетом коэффициента набухания макромолекулы α (выражение (2.43)) как

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{\frac{3}{2}}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 \langle h^2 \rangle_{\Theta}^{\frac{3}{2}}}{M}. \quad (2.59)$$

Сопоставляя выражения (2.58) и (2.59) и считая, что Φ не зависит от качества растворителя, определим коэффициент набухания макромолекулы следующим образом:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\Theta}} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.60)$$

Физически характеристическая вязкость пропорциональна удельному объему изолированного макромолекулярного клубка $[\eta] \sim \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M}$, а величина $1/[\eta]$ представляет собой концентрацию звеньев (или сегментов) в пределах данного клубка. В связи с этим характеристическая вязкость может быть использована в качестве количественного критерия перехода от *разбавленным* к *полуразбавленным* и *концентрированным* растворам.

Раствор считают разбавленным, если его концентрация C много меньше обратной характеристической вязкости ($C \ll 1/[\eta]$). В области перекрывания клубков (кроссовера) $C \sim 1/[\eta]$, т.е. концентрация полимерных звеньев в клубке сопоставима с их средней концентрацией в растворе. В области полуразбавленных и концентрированных растворов, когда имеют место перекрывание и взаимопрокиновение макромолекулярных клубков, концентрацией $C \gg 1/[\eta]$.

Так как размер макромолекулярного клубка $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ зависит от молекулярной массы, выразим характеристическую вязкость как функцию только одной переменной. Имея в виду, что, во-первых, $\langle h^2 \rangle_\Theta^{1/2} \sim M^{1/2}$ и, во-вторых, $a \sim M^\epsilon$, где ϵ — некоторое число, зависящее от качества растворителя, преобразуем выражение (2.59) как

$$[\eta] \sim \frac{\langle \bar{h}^2 \rangle^{3/2}}{M} \sim \frac{\alpha^3 \langle \bar{h}_\Theta^2 \rangle^{3/2}}{M} \sim \frac{M^{3\epsilon} M^{3/2}}{M} \sim M^{2+3\epsilon} \sim M^a,$$

где $a = \frac{1}{2} + 3\epsilon$.

Введя в это выражение коэффициент пропорциональности K , получим

$$[\eta] = KM^a. \quad (2.61)$$

Выражение (2.61) называется *уравнением Марка — Куна — Хаувинка* и является важнейшим соотношением, позволяющим применять метод вискозиметрии для определения молекулярной массы полимеров.

В уравнении Марка — Куна — Хаувинка значение K лежит в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} и является константой для данной пары «полимер — растворитель» при данной температуре. Величина показателя степени a определяется конформацией макромолекул (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Показатель степени a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка в зависимости от конформации макромолекулы

Система	a
Эйнштейновские частицы и глобулы	0
Гибкоцепные полимеры в плохом растворителе (сжатые клубки)	0,2–0,3
Гибкоцепные полимеры в Θ -растворителе (невозмущенные клубки)	0,5
Гибкоцепные полимеры в хорошем растворителе (набухшие клубки)	0,6–0,8
Жесткоцепные полимеры (протекаемые клубки)	1,0–1,5
Жесткоцепные полимеры (стержни)	1,7–2,0

Легко заметить, что величина a растет от нуля до единицы для условно сферических частиц по мере уменьшения плотности частицы и увеличения в ней содержания растворителя. Потеря сферической формы и переход к максимально асимметричной стрежнеобразной конформации приводит к дальнейшему росту параметра a от единицы до двух.

Предельные значения величины a легко понять из следующих соображений. Для глобул (сферические частицы с постоянной плотностью) характеристическая вязкость не зависит от молекулярной массы (см. выражение (2.57)) и, следовательно, $a = 0$. Для невозмущенных клубков $\langle h^2 \rangle^{1/2} \sim M^{1/2}$ и, согласно выражению (2.58),

$$[\eta]_0 \sim \frac{\langle h^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \sim \frac{M^{3/2}}{M} \sim M^{1/2}.$$

Наконец, для прямых стержней расстояние между концами цепи прямо пропорционально молекулярной массе, $\langle h^2 \rangle^{1/2} \sim M$, и

$$[\eta] \sim \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \sim \frac{M^3}{M} \sim M^2.$$

При использовании уравнения Марка — Куна — Хаувинка для определения молекулярной массы полимера необходимо знать параметры данного уравнения, а именно величины K и a . Для их оценки измеряют характеристические вязкости серии растворов узких фракций полимера с известными, определенными независимыми методами молекулярными массами, после чего строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. Согласно уравнению Марка — Куна — Хаувинка $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$.

Тангенс угла наклона этой линейной зависимости равен a , а ее пересечение с осью ординат — $\lg K$. Полученные таким образом параметры используют в дальнейшем для определения молекулярных масс данного полимера в данном растворителе при данной температуре. Отметим, что величины K и a табулированы в многочисленных справочниках, что делает метод вискозиметрии наиболее простым и доступным способом измерения молекулярно-массовых характеристик полимеров.

Для полидисперсных полимеров молекулярная масса, экспериментально определяемая методом вискозиметрии, носит название *средневязкостной молекулярной массы* M_η . Для понимания физического смысла этой усредненной молекулярной массы примем, что, во-первых, удельная вязкость разбавленного раствора является аддитивным свойством и представляет собой сумму удельных вязкостей отдельных полимерных фракций данной молекулярной массой, а, во-вторых, константы K и a не зависят от молекулярной массы.

Тогда для полидисперсного полимера

$$\eta_{уд} = \sum_i (\eta_{уд,i}) = \sum_i [\eta] C_i = \sum_i K M_i^a C_i = K M_\eta^a C.$$

Отсюда

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i M_i^a C_i}{C} \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\sum_i \frac{C_i}{C} M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\sum_i \omega_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}. \quad (2.62)$$

Очевидно, что $M_\eta = M_w$ только при $a = 1$. Для гибкоцепных полимеров $0 < a < 1$ и $M_n < M_\eta < M_w$. Для жесткоцепных макромолекул $1 < a < 2$ и $M_w < M_\eta < M_z$.

Характеристические вязкости и, как результат, определенные по уравнению Марка — Куна — Хаувинка молекулярные массы, измеренные для полидисперсного полимера в двух разных по термодинамическому качеству растворителях, довольно сильно различаются между собой. В первую очередь, это является следствием ярко выраженной зависимости размеров макромолекулярных клубков от качества растворителя. В связи с этим отношение средневязкостных молекулярных масс, измеренных в хорошем и плохом растворителях, $M_\eta^{\text{хор}}/M_\eta^{\text{пл}}$ может служить мерой полидисперсности полимера, точно так же, как и отношение средневесовой и среднечисловой молекулярных масс M_w/M_n (см. параграф 1.5).

2.6. Теоретические основы и экспериментальные методы фракционирования полимеров

Большинство синтетических полимеров являются полидисперсными, т.е. состоят из макромолекул разной молекулярной массы. Причинами этого являются особенности синтеза макромолекул и (или) механические, термические, химические и другие воздействия на полимер в процессе его переработки и эксплуатации. Биологические полимеры обычно монодисперсны, однако в процессе их выделения может происходить частичная деструкция основной цепи, в результате чего они также становятся неоднородными по молекулярным массам.

При исследовании полимеров часто возникает задача разделения образцов на более однородные по молекулярной массе части — *фракции*. Процесс разделения полимера на фракции носит название *фракционирования*. Различают два типа фракционирования:

- *препаративное*, при котором из полидисперсного образца выделяют отдельные фракции, свойства которых могут быть изучены впоследствии;
- *аналитическое*, при котором получают кривую распределения по молекулярным массам без выделения отдельных фракций.

2.6.1. Препаративное фракционирование

Большинство методов препаративного фракционирования основано на зависимости растворимости полимера от его молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем хуже растворимость. Например, для систем с ВКТР и НКТР растворимость полимера уменьшается с ростом его молекулярной массы, что выражается в смещении фазовых диаграмм влево и вверх для систем с ВКТР (см. рис. 2.12) или влево и вниз для систем с НКТР. Строго говоря, приведенные в параграфе 2.2 закономерности фазовых равновесий относятся только к двухкомпонентным системам, растворы же полидисперсных полимеров являются многокомпонентными системами вследствие наличия в полимере макромолекул разных молекулярных масс. Тем не менее при фазовом расслоении такой многокомпонентной системы наблюдается образование и сосуществование только двух фаз. При равновесии характер распределения каждой *фракции со степенью по-*

лимеризации P (P -мер) между концентрированной и разбавленной фазами в общем виде описывается следующим уравнением:

$$\frac{\varphi_{P(\text{конц})}}{\varphi_{P(\text{разб})}} = e^{\sigma P}, \quad (2.63)$$

где $\varphi_{P(\text{конц})}$ и $\varphi_{P(\text{разб})}$ — объемные доли P -мера в концентрированной и разбавленной фазах соответственно; σ — безразмерный параметр, не зависящий от P .

Уравнение (2.63) является основным уравнением теории фракционирования. Обычно $\sigma > 0$ и $\varphi_{P(\text{конц})} > \varphi_{P(\text{разб})}$, т.е. для любого P -мера относительное содержание в концентрированной фазе выше, чем в разбавленной. Однако степень обогащения концентрированной фазы макромолекулами различной длины зависит от их молекулярной массы: чем больше степень полимеризации P -мера, тем больше отношение $\varphi_{P(\text{конц})}/\varphi_{P(\text{разб})}$. Например, если для низкомолекулярной фракции $\varphi_{P(\text{конц})}/\varphi_{P(\text{разб})} = 2$, то для фракции молекулярной массой в 10 раз большей отношение $\varphi_{P(\text{конц})}/\varphi_{P(\text{разб})} = 1024$. Следовательно, в концентрированном слое отношение содержания высокомолекулярных фракций к низкомолекулярным выше, чем в разбавленном. Другими словами, при фазовом разделении происходит существенное обогащение концентрированной фазы высокомолекулярными фракциями.

Для эффективного разделения макромолекул различной молекулярной массой необходимо, в первую очередь, определить оптимальный концентрационный режим фракционирования. Рассмотрим общую долю P -мера в концентрированной ($\varphi_{P(\text{конц})}$) и разбавленной фазах ($\varphi_{P(\text{разб})}$):

$$f_{P(\text{конц})} = \frac{\varphi_{P(\text{конц})} V_{\text{конц}}}{\varphi_{P(\text{конц})} V_{\text{конц}} + \varphi_{P(\text{разб})} V_{\text{разб}}}; \quad f_{P(\text{разб})} = \frac{\varphi_{P(\text{разб})} V_{\text{разб}}}{\varphi_{P(\text{конц})} V_{\text{конц}} + \varphi_{P(\text{разб})} V_{\text{разб}}}, \quad (2.64)$$

где $V_{\text{конц}}$ и $V_{\text{разб}}$ — объемы концентрированной и разбавленной фаз.

Комбинируя уравнения (2.63) и (2.64), получим

$$\frac{f_{P(\text{конц})}}{f_{P(\text{разб})}} = \frac{V_{\text{конц}}}{V_{\text{разб}}} e^{\sigma P}. \quad (2.65)$$

Из уравнения (2.65) следует, что для эффективного разделения фракционирование необходимо вести из очень разбавленных растворов с концентрацией ниже критической ($\varphi_{\text{кр}}$, см. рис. 2.3), например при температуре и концентрации, соответствующих точке B_1 фазовой диаграммы. В этом случае, согласно «правилу рычага», $V_{\text{конц}} \ll V_{\text{разб}}$ и для низкомолекулярного продукта с малой величиной P $f_{P(\text{конц})}/f_{P(\text{разб})} \ll 1$. Таким образом, низкомолекулярный продукт фактически полностью остается в разбавленной фазе. В то же время для больших степеней полимеризации ($P \gg 1$) отношение $f_{P(\text{конц})}/f_{P(\text{разб})} > 1$, т.е. концентрированная фаза обогащена высокомолекулярной фракцией и практически не содержит низкомолекулярную.

Если же вести фракционирование из более концентрированных растворов (точка B или B_2 , см. рис. 2.3), то в этом случае $V_{\text{конц}} \geq V_{\text{разб}}$ и даже для низкомолекулярной фракции $f_{P(\text{конц})}/f_{P(\text{разб})} > 1$, т.е. концентрированная фаза «загрязнена» низкомолекулярной фракцией.

Критическую концентрацию $\varphi_{\text{кр}}$ можно оценить по формуле (2.38). Например, при среднечисловой степени полимеризации $P = 10^4$ критическая

концентрация $\varphi_{кр} = 0,01$. Следовательно, при фракционировании исходная концентрация раствора такого полимера должна быть много меньше этой величины.

Экспериментально препаративное фракционирование проводят в режимах фракционного осаждения и фракционного растворения. Наиболее часто используемый *метод фракционного осаждения* состоит в последовательном осаждении из раствора полимера ряда фракций, молекулярные массы которых монотонно убывают. Вызвать осаждение фракций полимера можно различными способами:

- добавлением осадителя (смешивающейся с растворителем жидкости, в которой полимер нерастворим) к раствору полимера при постоянной температуре;
- испарением растворителя, если полимер был предварительно растворен в смеси «растворитель — осадитель» (растворитель должен быть более летучим, чем осадитель);
- изменением температуры раствора, которое приводит к ухудшению термодинамического качества растворителя и фазовому разделению.

Например, для фракционирования полистирола полимер растворяют в хорошем растворителе — бензоле — до концентраций полимера ниже 1 мас. % и при постоянной температуре и интенсивном перемешивании постепенно добавляют метанол в качестве осадителя. При появлении устойчивого, не исчезающего при перемешивании помутнения добавление осадителя прекращают, раствор выдерживают при той же температуре и отделяют образовавшийся осадок. К оставшемуся раствору вновь добавляют осадитель до следующего помутнения, раствор отстаивают, отделяют осадок следующей фракции, затем процесс повторяют вновь. Таким образом получают ряд фракций полимера, последняя из которых наиболее низкомолекулярная.

Метод фракционного растворения состоит в последовательном экстрагировании полимера сериями жидкостей, представляющих собой смеси «растворитель — осадитель» различного состава. Очевидно, что растворяющая способность этих смесей по отношению к данному полимеру последовательно возрастает по мере увеличения содержания растворителя. Преимуществом этого метода является то, что исходный полимер может быть твердым, в виде коацервата или пленки на инертном или активном носителе. Растворяемые при этом фракции характеризуются последовательно возрастающей молекулярной массой.

2.6.2. Аналитическое фракционирование

2.6.2.1. Турбидиметрическое титрование

Метод турбидиметрического титрования предназначен для качественной оценки молекулярно-массового распределения (ММР) полимера без выделения отдельных фракций. Метод состоит в измерении мутности раствора полимера при добавлении осадителя. Под мутностью понимают величину $1 - I/I_0$, где I_0 — интенсивность падающего на раствор света, I — интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором единичной толщины.

Если раствор полимера достаточно разбавлен, то частицы полимера, выделяющегося при добавлении осадителя, образуют устойчивую суспензию,

рассеивающую свет и обуславливающую мутность раствора. По мере добавления осадителя мутность раствора растет до тех пор, пока не выделится весь полимер, после чего мутность остается постоянной. Результаты титрования представляют в виде турбидиметрической кривой — зависимости мутности раствора от объемной доли осадителя $\varphi_{\text{осад}}$ (рис. 2.19).

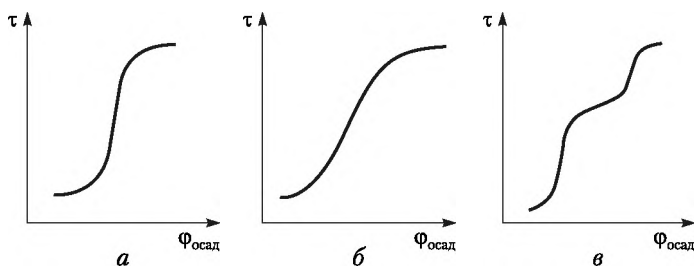


Рис. 2.19. Кривые турбидиметрического титрования полимера с узким (а) и широким ММР (б), а также полимера с бимодальным ММР, содержащим 70% высокомолекулярной и 30% низкомолекулярной фракций (в)

Метод турбидиметрического титрования не является количественным. Последнее связано с постоянным изменением размеров частиц образующейся суспензии в процессе титрования. Изменение размера частиц обусловлено изменением их набухаемости вследствие изменения состава растворителя. Кроме того, возможны старение, агрегация и коагуляция частиц. Поэтому мутность зависит от условий эксперимента: скорости добавления и объема порций осадителя, интенсивности перемешивания раствора и др. Равновесие не достигается ни при какой практически применимой скорости титрования. Тем не менее воспроизводимые результаты можно получить, если добавлять осадитель медленно, непрерывно, строго одинаковым способом, поддерживая постоянными и все остальные условия эксперимента.

Ценность метода — быстрота и возможность работать с очень малыми количествами полимера (до нескольких миллиграммов). Этот экспериментальный подход полезен при подборе систем «растворитель — осадитель» для препаративного фракционирования, при оценке изменений, произошедших в полимере под влиянием внешних воздействий (тепла, света, механической силы и др.), при определении пределов растворимости сополимеров, для качественной оценки ММР полимеров при изучении механизма полимеризации и т.д.

Примеры турбидиметрических кривых для узкодисперсного и полидисперсного полимеров, а также смеси двух узкодисперсных полимерных фракций приведены на рис. 2.19.

2.6.2.2. Гель-проникающая хроматография

В физической химии полимеров широко используются транспортные методы, основанные на изучении макроскопического переноса вещества в жидкой среде под действием внешней силы, такие как седиментация, диффузия, электрофорез, хроматография и др. В их основе лежит зависимость транспортной подвижности макромолекул от их молекулярной массы и формы, т.е. конформации. Особенность транспортных методов заключается в том, что первичная информация получается в форме кривых распределения

концентрации макромолекул по времени. Поскольку эти кривые представляют собой преобразованные функции ММР, транспортные методы очень удобны для определения молекулярных масс и коэффициентов полидисперсности полимеров.

В отличие от других транспортных методов метод хроматографии объединяет в себе непрерывное фракционирование образца с анализом фракций. Это гетерофазный процесс, в котором фракционирование основывается на различии в межфазном распределении веществ, движущихся вместе с растворителем (подвижная фаза) сквозь высокодисперсную среду неподвижной фазы. Хроматографические методы обычно классифицируют в соответствии с выбранным типом подвижной и неподвижной фаз: газовая хроматография объединяет методы, в которых подвижной фазой служит газ, в методах жидкостной хроматографии подвижная фаза — жидкость. В соответствии с механизмом разделения выделяют ионообменную, адсорбционную, осадительную, распределительную и эксклюзионную хроматографию.

Эксклюзионная (ситовая) хроматография основана на различной способности молекул разного размера проникать в поры неионогенного геля, который служит неподвижной фазой. Различают *гель-проникающую хроматографию* (ГПХ) (элюент — органический растворитель) и *гель-фильтрацию* (элюент — вода). В качестве неподвижной фазы используют макропористые неорганические и органические полимерные сорбенты.

Фракционирование по методу ГПХ осуществляют следующим образом. В колонку, заполненную частицами геля в растворителе, вносят раствор полидисперсного полимера и элюируют (вымывают) полимер растворителем. Для всех операций используют один и тот же растворитель (декалин, ТГФ, ДМФА, толуол, вода и др.). Частицы геля представляют собой трехмерную сетку из полимерных цепей с порами разных размеров. Наиболее распространенными гелями являются стирол-дивинилбензолные для синтетических полимеров, сефадексы (декстрины с поперечными сшивками) и полиакриламидные гели для биополимеров. Промежутки между частицами геля (наружный объем геля, каналы) гораздо больше внутреннего объема частиц (внутренний объем геля, поры). Строение геля схематично показано на рис. 2.20.

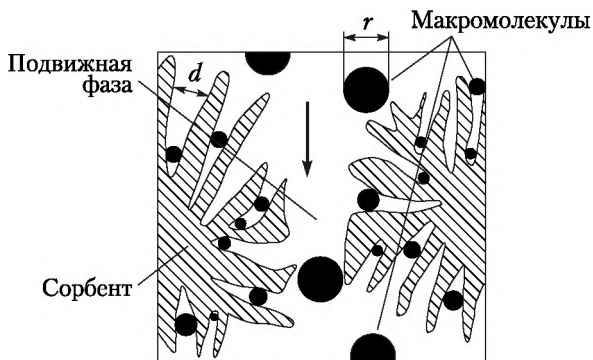


Рис. 2.20. Схематичное строение хроматографической системы, отражающее распределение малых и больших макромолекул полимера в порах сшитого геля (сорбента) при протекании раствора полимера через колонку

Механизм фракционирования в методе ГПХ можно представить следующим образом. При движении раствора вдоль колонки, макромолекулы полимера размерами $r < d$ (d — размер пор) свободно диффундируют внутрь частиц геля за счет градиента концентраций макромолекул между подвижной (каналы) и неподвижной (поры) фазами. Макромолекулы больших размеров ($r > d$) не входят внутрь пор: они «исключены» из пор данного размера. При введении чистого растворителя (элюировании) зона растворенного вещества покидает данный участок сорбента, концентрация молекул внутри пор становится выше, чем снаружи, и они диффундируют обратно в поток подвижной фазы. Этот процесс повторяется циклически по всей длине колонки. Условия элюирования (размер гранул и скорость потока элюента) выбирают таким образом, чтобы успевало установиться диффузионное равновесие между наружным и внутренним объемом частиц геля.

Разделение основано на различных объемах внутри частиц геля, которые доступны молекулам разных размеров. Первыми элюируются самые крупные молекулы, которые исключены из геля (не входят ни в какие поры). Их элюирующий объем (V_e) равен свободному (внешнему) объему (V_0) геля, т.е. объему пространства между частицами геля.

Другие молекулы элюируются при объеме жидкости, равном сумме свободного объема и части внутреннего объема гранул геля, которая доступна этим молекулам (V_{iacc}). Последними элюируются самые малые молекулы, для которых доступен весь внутренний объем геля (V_i). Таким образом, для величины элюирующего объема можно записать:

- при $r > d_{max}$ (d_{max} — максимальный размер пор)

$$V_e = V_0; \quad (2.66a)$$

- при $r < d_{min}$ (d_{min} — минимальный размер пор)

$$V_e = V_0 + V_i; \quad (2.66б)$$

- при $d_{min} < r < d_{max}$ и $0 < V_{iacc} < V_i$

$$V_e = V_0 + V_{iacc}. \quad (2.66в)$$

Введя понятие коэффициента объемного распределения молекул данного размера между внутренним и наружным объемом геля как отношение части внутреннего объема геля, которая доступна для молекул данного размера, ко всему внутреннему объему:

$$K_d = \frac{V_{iacc}}{V_i}, \quad (2.67)$$

для элюирующего объема любой фракции можем записать

$$V_e = V_0 + K_d V_i. \quad (2.68)$$

Для полностью исключенных молекул $K_d = 0$, для самых малых молекул $K_d = 1$, для молекул промежуточного размера $0 < K_d < 1$. Коэффициент распределения не зависит от размеров колонки, но зависит от любого фактора, вызывающего изменение размера пор в гранулах геля, т.е. от типа геля, природы растворителя и температуры.

Для данной системы «полимер — растворитель» K_d и, следовательно, V_e зависят от молекулярной массы полимера. Теоретически обоснованной

формулы, связывающей K_d с молекулярной массой, нет. На практике обычно используют эмпирические соотношения, предполагающие линейную зависимость элюирующего объема от логарифма объема макромолекул $v \sim r^3$:

$$V_e = A - B \lg(r^3). \quad (2.69)$$

Знак «минус» показывает, что с ростом объема макромолекул элюирующий объем уменьшается. Принимая, что объем макромолекул пропорционален массе макромолекул в некоторой степени ϵ , $r^3 \sim KM^\epsilon$, где K — коэффициент пропорциональности между объемом и массой макромолекул, уравнение (2.69) можем переписать в виде

$$V_e = C_1 - C_2 \lg M \quad \text{или} \quad \lg M = C_1/C_2 - V_e/C_2, \quad (2.70)$$

где $C_1 = A - \lg K$ и $C_2 = \epsilon B$ — эмпирические константы.

Для определения молекулярной массы полимера методом ГПХ вначале необходимо получить калибровочную кривую зависимости $\lg M$ от V_e , используя так называемые полимерные стандарты (узкодисперсные фракции полимера с известными молекулярными массами). Типичный вид такой калибровочной кривой, соответствующей уравнению (2.70), представлен на рис. 2.21.

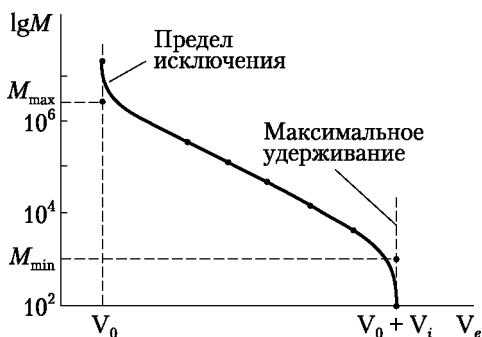


Рис. 2.21. Калибровочная зависимость для определения молекулярной массы из данных ГПХ

В области от V_0 до $V_0 + V_i$ калибровочная зависимость имеет линейный характер. Соответствующие объемам V_0 и $V_0 + V_i$ молекулярные массы M_{\max} (молекулы большого размера, не проникают в поры сорбента) и M_{\min} (небольшие молекулы, полностью проникающие в поры сорбента) представляют собой предельные значения определяемых молекулярных масс.

Регистрацию процесса гель-проникающей хроматографии осуществляют с помощью различных детекторов. Чаще всего используют проточный дифференциальный рефрактометр (с предельной чувствительностью $5 \cdot 10^8$ ед. рефракции), который сочетают со спектрофотометром, вискозиметром, детектором многоугольного рассеяния света. Первичная информация о ММР получается в виде хроматограммы, которая представляет собой зависимость сигнала детектора от величины элюирующего объема $V_e \sim M$. Высота сигнала на хроматограмме относительно базовой линии прямо пропорциональна концентрации макромолекул на выходе из колонки.

Рефрактометрический метод детектирования определяет массовую концентрацию полимера C , пропорциональную массовой доле макромолекул данной молекулярной массы $C \sim q_w$, поэтому хроматограмма дает диффе-

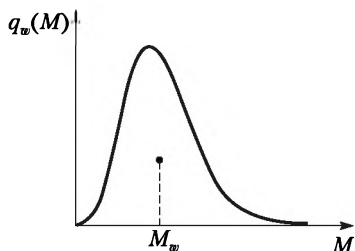


Рис. 2.22. Общий вид дифференциальной весовой функции ММР, полученной из кривой элюирования методом ГПХ

ренциальную массовую функцию распределения $q_w(M)$ (рис. 2.22). Абсцисса центра масс этого распределения соответствует средневесовой молекулярной массе полимера M_w .

2.7. Теоретические и экспериментальные основы исследования растворов полимеров методом светорассеяния

Данный метод исследования основан на классической *теории Рэлея* рассеяния света в разреженных газах. Падающий свет длиной волны $\lambda = 380 \div 760$ нм, проходя через среду, взаимодействует с ней, возбуждает электроны и поляризует молекулы, индуцируя таким образом флуктуирующие диполи, которые, в свою очередь, генерируют электромагнитные волны той же длины, что и падающий свет. Это вторичное излучение исходит во всех направлениях и называется *рассеянным светом*. При этом интенсивность падающего света уменьшается экспоненциально $I/I_0 = \exp(-\tau x)$, где I_0 и I — интенсивности падающего света и света, прошедшего через среду толщиной x ; τ — мутность среды, характеризующая долю пучка света, рассеянного во всех направлениях при прохождении через среду толщиной 1 см.

Если частицы среды упорядочены, например, в виде правильных рядов (квазирешетчатая модель жидкости), то свет, рассеянный от разных частиц, интерферирует, и интерференция уничтожает светорассеяние. Однако из-за броуновского теплового движения в среде постоянно возникают флуктуации плотности, в результате среда становится оптически неоднородной и именно на этих неоднородностях наблюдается рассеяние света. Иными словами, источниками рассеяния света в различных средах, например в чистых растворителях, являются флуктуации плотности.

В растворах на флуктуации плотности растворителя накладываются флуктуации концентрации растворенного вещества, и таким образом общая интенсивность рассеянного света увеличивается. С другой стороны, в области флуктуаций концентрации возникают осмотические эффекты, направленные на выравнивание концентрации растворенного вещества в объеме раствора. В связи с этим интенсивность рассеянного света в растворах полимеров определяется как молекулярными характеристиками, т.е. числом, размером и поляризуемостью макромолекул, так и осмотическими параметрами, в первую очередь осмотическим давлением, зависящим от термодинамического качества растворителя.

В эксперименте генерируемый лазером поляризованный падающий свет интенсивностью I_0 проходит через ячейку с полимерным раствором. На за-

данном расстоянии от ячейки измеряют интенсивность света I_{Θ} , рассеянного под углом Θ к линии падающего пучка (рис. 2.23). Очевидно, что $\Theta \neq 0$, так как при нулевом угле интенсивность рассеянного света завуалирована интенсивностью проходящего света I . Интенсивность рассеяния I_{Θ} , обусловленную флуктуациями концентраций полимерных макромолекул, находят как $I_{\Theta} = I_{\Theta p} - I_0$, где I_0 — интенсивность рассеяния света чистым растворителем.

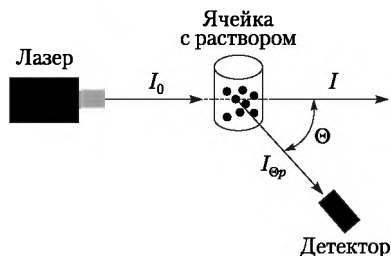


Рис. 2.23. Принципиальная схема прибора для измерения светорассеяния

Интенсивность рассеянного света зависит от параметров измерений, а именно от интенсивности исходящего света ($I_{\Theta} \sim I_0$), расстояния между рассеивающей ячейкой и детектором рассеянного света $\left(I_{\Theta} \sim \frac{1}{r^2} \right)$ и величины рассеивающего объема Ω . Для учета этих факторов интенсивность рассеянного света выражают в виде *отношения Рэлея* R_{Θ} :

$$R_{\Theta} = \frac{I_{\Theta}}{I_0 \Omega} r^2. \quad (2.71)$$

2.7.1. Статическое светорассеяние малыми частицами

Методом *статического светорассеяния* исследуют среднюю интенсивность рассеяния света. Если размеры молекул растворенного вещества меньше, чем $\lambda/20$, где λ — длина волны падающего света, то такие молекулы можно рассматривать как точечные рассеивающие элементы. Это означает, что интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния и *индикатриса рассеяния* является окружностью (рис. 2.24, а).

- **Индикатриса рассеяния** — угловая зависимость интенсивности рассеянного света в горизонтальной плоскости, проходящей через падающий луч и приемник рассеяния.

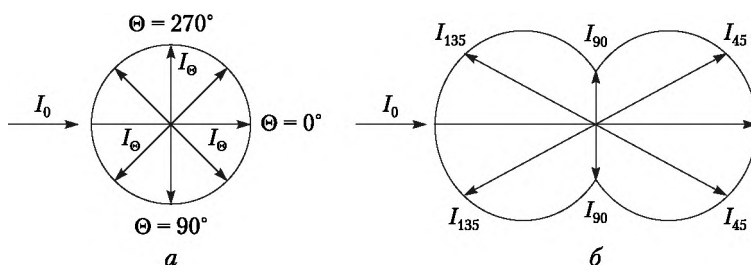


Рис. 2.24. Индикатриса рассеяния малыми (а) и большими частицами (б)

Рассеивание таких частиц описывают уравнением Дебая:

$$R_{\Theta} = KC \frac{RT}{\partial \pi / \partial C}, \quad (2.72)$$

где C — концентрация полимера; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; $\partial \pi / \partial C$ — производная осмотического давления по концентрации; K — оптическая постоянная, связанная с оптическими свойствами раствора и растворителя и длиной волны падающего света;

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dC} \right)^2}{N_A \lambda^4}, \quad (2.73)$$

где n_0 — показатель преломления чистого растворителя; dn/dC — инкремент показателя преломления раствора; N_A — число Авогадро; λ — длина волны падающего света.

Уравнение Дебая показывает, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации полимера C и интенсивности теплового движения RT . Повышение концентрации приводит к увеличению количества рассеивающих центров, а тепловое движение способствует образованию флуктуаций. С другой стороны, интенсивность рассеяния света обратно пропорциональна производной осмотического давления по концентрации $\partial \pi / \partial C$, т.е. осмотическое давление препятствует развитию флуктуаций концентрации. Чем быстрее растет осмотическое давление с ростом концентрации, тем меньше величина флуктуаций и, следовательно, тем меньше средняя интенсивность рассеянного света.

Принимая во внимание уравнение состояния полимерного раствора (2.24), получим

$$\frac{\partial \pi}{\partial C} = \frac{\partial \left(\frac{RT}{M_2} C + RTA_2 C^2 \right)}{\partial C} = \frac{RT}{M_2} + 2RTA_2 C.$$

Следовательно,

$$R_{\Theta} = KC \frac{RT}{\partial \pi / \partial C} = \frac{KC}{\frac{1}{M_2} + 2A_2 C}$$

или

$$\frac{KC}{R_{\Theta}} = \frac{1}{M_2} + 2A_2 C. \quad (2.74)$$

Таким образом, для определения молекулярной массы полимера M_2 и второго вириального коэффициента A_2 как меры термодинамического качества растворителя экспериментально измеряют величины R_{Θ} полимерного раствора при различных концентрациях C . Независимым методом определяют величину dn/dC и строят график зависимости KC/R_{Θ} от C . Согласно (2.74) эта зависимость линейна, причем тангенс угла наклона равен $2A_2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/M_2$ (рис. 2.25).

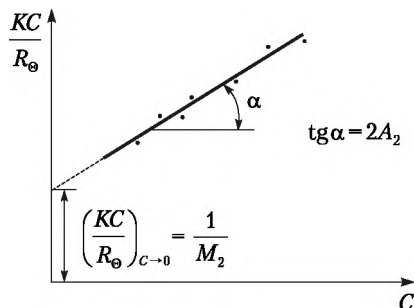


Рис. 2.25. Определение молекулярной массы и второго вириального коэффициента методом статического светорассеяния для малых частиц

Для полидисперсных полимеров молекулярная масса, экспериментально определенная методом светорассеяния, является средневесовой. Пусть полидисперсный полимер включает n_1 молей макромолекул массой M_1 (т.е. первую фракцию (n_1, M_1)), n_2 молей макромолекул массой M_2 , ..., n_i молей макромолекул массой M_i . Считая для простоты $A_2 = 0$ и рассматривая интенсивность рассеянного света как аддитивную величину, т.е. $R_\Theta = \sum_i R_{\Theta i}$, где $R_{\Theta i}$ — вклад в рассеяние частиц молекулярной массой M_i , получим

$$\begin{aligned} R_\Theta &= KCM_2 = \sum_i R_{\Theta i} = K \sum_i C_i M_i = K \sum_i \frac{m_i}{V} M_i = K \sum_i \frac{n_i M_i}{V} M_i = \\ &= K \frac{\sum_i n_i M_i^2}{V} \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} = K \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \frac{\sum_i n_i M_i}{V} = KM_w C. \end{aligned}$$

С учетом выражения (2.74) очевидно, что $M_2 \equiv M_w$.

2.7.2. Статическое светорассеяние большими частицами

В случае если размер рассеивающих частиц превышает величину $\lambda/10$, картина рассеяния резко меняется. Отметим, что такие размеры имеют макромолекулы молекулярной массой порядка нескольких миллионов. Для подобных систем вторичные волны, рассеянные разными участками одной макромолекулы, имеют сдвиг по фазе, поскольку они проходят разный путь до детектора. Интерференция этих волн приводит к ослаблению рассеянного света. В направлении падающего света разность фаз равна нулю, поэтому интерференции не наблюдается. Однако с увеличением угла рассеяния разность фаз возрастает, в результате чего возникает асимметрия рассеяния. Если для малых частиц *индикатриса рассеяния* симметрична (см. рис. 2.24, а), то в случае больших частиц она асимметрична, и интенсивность рассеянного света уменьшается с ростом угла рассеяния (рис. 2.24, б).

Если же размеры рассеивающих частиц превышают $\lambda/2$, то индикатриса рассеяния представляет собой чередование брэгговских минимумов и максимумов. В этом случае определение молекулярных характеристик частиц методом светорассеяния становится невозможным.

В методе светорассеяния измерения интенсивности рассеянного света, как правило, проводят в плоскости, перпендикулярной плоскости поляризации падающего света. Уменьшение интенсивности рассеянного света

в результате интерференции приводит к тому, что в случае больших частиц расчет по уравнению Дебая дает кажущуюся величину молекулярной массы, которая существенно меньше истинной. Эта ошибка будет тем больше, чем больше размер частиц и чем больше угол рассеяния. Чтобы получить истинное значение молекулярной массы больших частиц, необходимо либо работать под очень малыми углами — порядка $4-5^\circ$ (метод *малоуглового рассеяния*), либо работать в больших углах — от 30 до 150° (метод *широкоуглового рассеяния*), а затем проводить экстраполяцию полученных значений интенсивности рассеяния на нулевой угол.

Асимметрия рассеяния тем больше, чем больше размер макромолекул, поэтому изучение угловой зависимости интенсивности рассеянного света в растворах больших частиц дает возможность определить их радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$. Американским химиком Б. Зиммом было показано, что для больших макромолекул уравнение Дебая может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{KC}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \langle R_g^2 \rangle \sin^2 \frac{\Theta}{2} \right) + 2A_2 C. \quad (2.75)$$

Для определения величин M_w и $\langle R_g^2 \rangle$ больших макромолекул, а также термодинамического качества растворителя (A_2) рассеяние света при заданной концентрации C_4 измеряют при различных углах $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ и т.д. Полученная зависимость строится в координатах $\frac{KC}{R_\Theta}$ от $\left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + BC \right)$, где B — любой числовой коэффициент, взятый для удобства масштабирования. Обычно его выбирают так, чтобы $BC_{\max} \sim 1$, где C_{\max} — максимальное значение концентрации полимера, используемой в эксперименте. Полученную зависимость экстраполируют на нулевой угол рассеяния $\Theta_0 = 0$. Затем процедура повторяется для других концентраций C_3, C_2, C_1 и т.д. Точки, отвечающие одному углу и различным концентрациям, соединяются линией, которую экстраполируют на нулевую концентрацию полимера $C_0 = 0$. В результате получают *диаграмму Зимма* (рис. 2.26).

Согласно выражению (2.75) прямые, соответствующие условиям $C_0 = 0$ и $\Theta_0 = 0$, имеют тангенсы угла наклона, пропорциональные среднеквадратичному радиусу инерции ($\operatorname{tg} \alpha \sim \langle R_g^2 \rangle$) и второму вириальному коэффициенту ($\operatorname{tg} \alpha \sim A_2$) соответственно, а пересечение обеих линий с точкой $C = 0, \Theta = 0$ дают значения обратной средневесовой молекулярной массы, $1/M_w$.

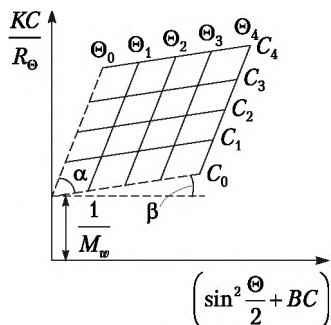


Рис. 2.26. Типичная диаграмма Зимма для раствора полимера

2.7.3. Динамическое светорассеяние

Метод *динамического светорассеяния* позволяет определить коэффициент диффузии, т.е. меру тепловой подвижности растворенных частиц или, в нашем случае, макромолекул. Количественное определение коэффициента диффузии исходит из первого закона диффузии Фика

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X}, \quad (2.76)$$

где J — поток растворенных частиц (количество частиц, проходящих через перпендикулярную поверхность единичной площади в единицу времени); D — коэффициент диффузии; $\partial C / \partial X$ — градиент концентрации, вызывающий данный поток.

Коэффициент диффузии D представляет собой коэффициент пропорциональности между потоком растворенных частиц и градиентом концентрации и измеряется в квадратных сантиметрах в секунду ($\text{см}^2/\text{с}$). Знак «минус» в выражении (2.76) означает, что поток частиц и градиент концентрации направлены противоположно.

Методом динамического, или квазиупругого, светорассеяния исследуют временные флуктуации интенсивности рассеянного света, что позволяет определить время жизни флуктуации. Флуктуация концентрации возникает и диссипирует благодаря диффузии полимерных клубков. Поэтому время жизни флуктуации связано с величиной коэффициента диффузии макромолекул. Методом динамического светорассеяния измеряют корреляционную функцию

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{I(t)},$$

которая связывает величины интенсивности рассеянного света, измеренные через промежуток времени τ . Если величина τ мала по сравнению со временем жизни флуктуации концентрации, значение $g_2(\tau)$ максимально. Если τ много больше времени жизни флуктуации, то $g_2(\tau) = 0$, и, в общем случае, $g_2(\tau)$ затухает с ростом τ от максимального значения до нуля. Определив время затухания корреляционной функции, рассчитывают коэффициент диффузии D :

$$g_2(\tau) = 1 + X \left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2, \quad (2.77)$$

где X — произвольный калибровочный параметр; $Z(D)$ — функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии; $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ — волновой вектор рассеяния.

Численное решение уравнения (2.77) позволяет получить среднее значение коэффициента диффузии D при данной концентрации. В общем случае зависимость коэффициента диффузии D от концентрации C выражается следующим образом:

$$D = D_0(1 + k_d C), \quad (2.78)$$

где k_d — параметр, обусловленный как термодинамическими, так и гидродинамическими взаимодействиями в растворе.

Коэффициент диффузии $D_0 = \lim_{C \rightarrow 0} D$ связан с гидродинамическим радиусом частицы R_h уравнением Эйнштейна — Стокса

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h}, \quad (2.79)$$

где η_0 — вязкость растворителя.

Для жестких (непротекаемых) сферических частиц, таких как, например, частицы золя и латексы, гидродинамический радиус практически совпадает с геометрическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекаемы для растворителя, гидродинамический радиус является некоторым условным параметром, в отличие от радиуса инерции. Он представляет собой радиус эквивалентной непротекаемой сферы, которая имела бы такой же коэффициент диффузии, как и исследуемая макромолекула.

Для определения гидродинамического радиуса необходимо измерить коэффициенты диффузии в серии растворов разной концентрации, провести экстраполяцию на нулевую концентрацию и полученную величину D_0 подставить в уравнение Эйнштейна — Стокса (2.79).

Таблица 2.2

Значения форм-факторов для макромолекул в различных конформациях

Конформация макромолекулы	$\frac{\langle R_g^2 \rangle^{1/2}}{R_h}$
Глобула (жесткая сферическая частица)	0,79
Клубок в Θ -условиях	1,5
Клубок в хорошем растворителе	1,8
Стержнеобразная конформация	> 2,0

Сочетание методов статического и динамического светорассеяния позволяет оценить форму макромолекул в растворе. Отношение радиуса инерции к гидродинамическому радиусу называется *форм-фактором*. В качестве примера в табл. 2.2 приведены значения форм-факторов для некоторых макромолекулярных объектов.

Примеры решения задач

Пример 2.1

Осмотическое давление π раствора полимера в Θ -растворителе при 27°C и концентрации $C = 0,5$ г/дл равно 0,003 атм. Какова молекулярная масса этого полимера? Газовая постоянная $R = 0,082$ л·атм/(моль·К).

Решение. В Θ -растворителе раствор полимера подчиняется законам для идеальных растворов:

$$\pi = \frac{1}{M_n} CRT,$$

где M_n — среднечисловая молекулярная масса; C — концентрация полимера, г/л.

Следовательно,

$$M_n = CRT/\pi = (5 \cdot 0,082 \cdot 300)/0,003 = 41\,000 \text{ г/моль.}$$

Пример 2.2

Полимер состоит из равных по весу фракций молекулярными массами 50 000 и 200 000. Каковы средние молекулярные массы этого полимера, если их определяли методами светорассеяния и осмометрии?

Решение. Методом светорассеяния определяют средневесовую молекулярную массу:

$$M_w = \sum M_i w_i,$$

где w_i — весовая доля.

Так как весовые доли фракций равны, то $M_w = (50\,000 + 200\,000)/2 = 125\,000$.

Методом осмометрии определяют среднечисловую молекулярную массу:

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}.$$

Так как массовые доли фракций равны, то $50\,000N_1 = 200\,000N_2$. Следовательно,

$$\begin{aligned} M_n &= (50\,000N_1 + 200\,000N_2)/(N_1 + N_2) = \\ &= (200\,000N_2 + 200\,000N_2)/(4N_2 + N_2) = 400\,000/5 = 80\,000. \end{aligned}$$

Пример 2.3

Система «полимер — растворитель» имеет верхнюю (ВКТР) и нижнюю (НКТР) критические температуры растворения, причем ВКТР < НКТР. Как изменяются второй вириальный коэффициент и характеристическая вязкость макромолекулы при повышении температуры от ВКТР до НКТР?

Решение. Рассматриваемая система характеризуется двумя Θ -температурами: Θ_1 и Θ_2 (см. рис. 2.11). В области температур между Θ_1 и Θ_2 растворитель является для полимера термодинамически хорошим, поэтому второй вириальный коэффициент $A_2 > 0$. При $T = \Theta_1$ и $T = \Theta_2$ имеем $A_2 = 0$. В областях между Θ -температурами и критическими температурами растворения (НКТР, ВКТР), когда система близка к расслоению, термодинамическое качество растворителя меняется на плохое, при этом $A_2 < 0$. Таким образом, второй вириальный коэффициент A_2 меняется экстремально (с максимумом) при повышении температуры от ВКТР до НКТР. Аналогичным образом изменяется и характеристическая вязкость раствора.

Пример 2.4

Как изменяется характеристическая вязкость раствора полистирола в толуоле при введении метанола?

Решение. Толуол является «хорошим» растворителем для полистирола. При добавлении метанола, являющегося осадителем для полистирола, термодинамическое качество растворителя ухудшается, клубок сжимается, и характеристическая вязкость раствора уменьшается.

Пример 2.5

На одном графике схематически изобразите зависимость приведенной вязкости от концентрации для двух монодисперсных образцов полистирола: ПС(1) и ПС(2) — в хорошем растворителе (хлороформ), если молекулярная масса ПС(1) меньше молекулярной массы ПС(2).

Решение. Согласно уравнению Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$, характеристическая вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы полимера, следовательно, $[\eta](2) > [\eta](1)$. Согласно уравнению Хаггинса $\eta_{\text{пр}} = [\eta] + K_h [\eta]^2 C$, т.е. зависимость приведенной вязкости от концентрации — это прямая линия с тангенсом угла наклона, равным $K_h [\eta]^2$, и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $[\eta]$.

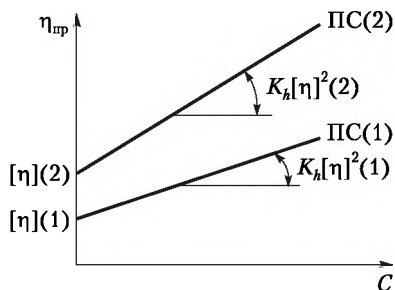


Рис. 2.27. Концентрационные зависимости приведенной вязкости для образцов полистирола

Так как константы Хаггинса K_h для обоих образцов равны, а $[\eta](2) > [\eta](1)$, то тангенс угла наклона прямой для ПС(2) больше, чем для ПС(1), и концентрационные зависимости приведенной вязкости для данных образцов полистирола выглядят, как показано на рис. 2.27.

Контрольные вопросы и задания

2.1. В чем заключается сходство и различие свойств полимерных растворов и растворов низкомолекулярных соединений?

2.2. Что такое ограниченное и неограниченное набухание полимеров? Напишите выражение для степени набухания.

2.3. В чем заключается физический смысл перехода от разбавленных растворов полимеров к полуразбавленным и концентрированным? Приведите количественные критерии указанных переходов.

2.4. Какие типы фазовых диаграмм наблюдаются для полимерных растворов? Обоснуйте появление на фазовых диаграммах полимерных растворов верхней и нижней критических температур растворения.

2.5. Каковы основные положения термодинамики растворов полимеров? В рамках теории Флори — Хаггинса рассчитайте энтальпию и энтропию смешения полимера с низкомолекулярным растворителем.

2.6. Что такое термодинамическое качество растворителя? Приведите количественные критерии для оценки этого параметра.

2.7. В чем заключается физический смысл положительного и отрицательного отклонения полимерного раствора от идеального поведения?

2.8. Что такое Θ -условия для полимерного раствора? Раскройте физический смысл и природу Θ -состояния полимерного раствора.

2.9. Каким образом можно определить Θ -температуру? Приведите, по крайней мере, два экспериментальных метода для определения этой характеристики.

2.10. В чем заключается физический смысл понятия «невозмущенные размеры макромолекулы»?

2.11. В каких условиях макромолекула имеет невозмущенные размеры? Приведите, по крайней мере, два экспериментальных метода их оценки.

2.12. Каковы теоретические основы исследования растворов полимеров методом осмометрии? Выведите уравнение состояния полимеров в растворе.

2.13. Каким образом определяют молекулярную массу полимера с использованием метода осмометрии?

2.14. Что такое второй вириальный коэффициент? Приведите экспериментальные методы для определения этого параметра.

2.15. Каковы причины повышенной вязкости полимерных растворов по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений? Сравните гидродинамиче-

ское поведение полимерного раствора и раствора низкомолекулярного соединения.

2.16. Каковы теоретические основы исследования растворов полимеров методом вискозиметрии? Приведите основные законы, описывающие течение жидких сред.

2.17. Что такое относительная, удельная, приведенная и характеристическая вязкость? Напишите для них соответствующие выражения и объясните, каким образом экспериментально определяют эти величины.

2.18. Какие характеристики полимеров можно определить методом вискозиметрии?

2.19. В чем заключается физический смысл понятия «характеристическая вязкость»? Перечислите факторы, влияющие на этот параметр.

2.20. Каким образом приведенная вязкость раствора полимера зависит от его концентрации? Напишите уравнение, связывающее приведенную вязкость раствора и его концентрацию.

2.21. Каким образом можно оценить размер макромолекулы методом вискозиметрии? Выведите уравнение Флори — Фокса для раствора полимера в Θ -условиях и обоснуйте возможность его использования для оценки размеров макромолекул при положительном и отрицательном отклонении от идеального поведения.

2.22. Что такое коэффициент набухания макромолекулярного клубка? Объясните зависимость этого параметра от качества растворителя.

2.23. Какое уравнение используют для определения средневязкостной молекулярной массы полимера? Обоснуйте зависимость этой величины от качества растворителя.

2.24. Каковы основные принципы фракционирования полимеров? Сравните основные экспериментальные методики фракционирования полимеров с указанием их достоинств и недостатков.

2.25. В чем заключается принципиальное различие между препаративным и аналитическим фракционированием?

2.26. Каковы теоретические основы исследования растворов полимеров методом светорассеяния? Перечислите характеристики, которые могут быть экспериментально измерены этим методом.

2.27. В чем разница между статическим и динамическим светорассеянием? Оцените возможности этих методов для исследования растворов полимеров.

Глава 3

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- термодинамику растворов полиэлектролитов;
- особенности ионизационного равновесия в водных растворах полиэлектролитов и закономерности их гидродинамического поведения;
- физико-химические основы кооперативных реакций между макромолекулами полиэлектролитов;

уметь

- определять молекулярно-массовые характеристики линейных полиэлектролитов методами осмометрии и вискозиметрии;
- из данных потенциометрического титрования рассчитывать энергию Гиббса конформационных переходов в молекулах полиэлектролитов;
- оценивать величины изоэлектрической и изоионной точек для растворов полиамфолитов;

владеть

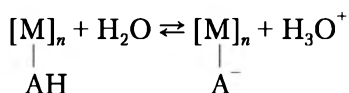
- основами физико-химических методов исследования полиэлектролитов в водных растворах: осмометрии, вискозиметрии, потенциометрического титрования;
 - методологией расчета основных характеристик растворов полиэлектролитов и ионизованных макромолекул (осмотическое давление, степень ионизации, размеры макромолекул, доля связанных противоионов).
-

3.1. Классификация и применение полиэлектролитов

-
- **Полиэлектролиты** — это полимеры, макромолекулы которых содержат ионогенные функциональные группы, способные к электролитической диссоциации.
-

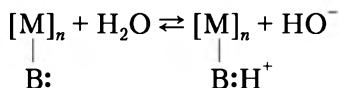
При диссоциации макромолекулы полиэлектролитов распадаются на *макроионы* и *низкомолекулярные противоионы*. Как и низкомолекулярные электролиты, по степени диссоциации полиэлектролиты подразделяют на *слабые*, в которых диссоциации подвергается лишь часть ионогенных звеньев, и *сильные*, которые диссоциируют практически полностью. По характеру образующихся при диссоциации продуктов полиэлектролиты классифицируют как поликислоты, полиоснования, полисоли и полиамфолиты (табл. 3.1).

Поликислоты — это полиэлектролиты, которые диссоциируют с образованием отрицательно заряженного полианиона и ионов H^+ (H_3O^+):



Поликислоты (отщепляемый протон выделен полужирным курсивом)		
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Полиакриловая кислота (слабая)</p>	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Полиметакриловая кислота (слабая)</p>	$\begin{array}{c} (\text{H}_2\text{C})_2-\text{COOH} \\ \\ \left[\text{NH}-\text{CH}-\text{C} \right]_n \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Полиглутаминовая кислота (слабая)</p>
$\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \left[\text{HC}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Поливинилсульфоновая кислота (сильная)</p>	$\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \left[\text{HC}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Полистиролсульфоновая кислота (сильная)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O}=\text{NH} \\ \\ \left[\text{HC}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Поли(2-акриламидо-2-метил)пропансульфоновая кислота (сильная)</p>
Полиоснования (слабые полиэлектролиты)		
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Поливиниламин</p>	$\begin{array}{c} \left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$ <p>Поли-4-винилпиридин</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \left[\text{CH}_2-\text{C} \right]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Поли-N,N-диметиламино-этилметакрилат</p>
$\begin{array}{c} \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_n \\ \\ \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_n \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_q \\ \\ \left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \right]_p \end{array}$ <p>Полиэтиленимин (линейный или разветвленный)</p>		$\begin{array}{c} (\text{H}_2\text{C})_4-\text{NH}_2 \\ \\ \left[\text{NH}-\text{CH}-\text{C} \right]_n \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>Полилизин</p>
Полисоли (сильные полиэлектролиты, отщепляемый противоион выделен полужирным курсивом)		
$\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \left[\text{HC}-\text{CH}_2 \right]_n \end{array}$ <p>Полистиролсульфонат натрия</p>	$\left[\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{ONa}) \right]_n$ <p>Полифосфат натрия</p>	$\begin{array}{c} \left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{Et} \end{array} \text{Br}^-$ <p>Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид</p>
$\left[\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_x\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_y \right]_n \text{Br}^-$ <p>x,y-Ионен бромид</p>	$\begin{array}{c} \left[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{HC}-\text{CH}_2 \right]_n \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид</p>	

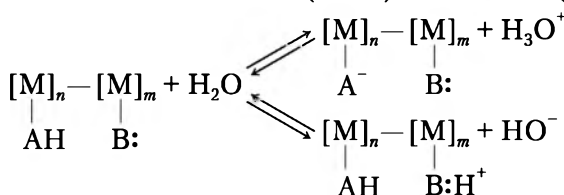
Полиоснования — это полиэлектролиты, способные принимать протон, образуя при этом положительно заряженные поликатионы. Если полиоснование принимает протон от воды, то при этом в растворе остаются гидроксид-ионы HO^- :



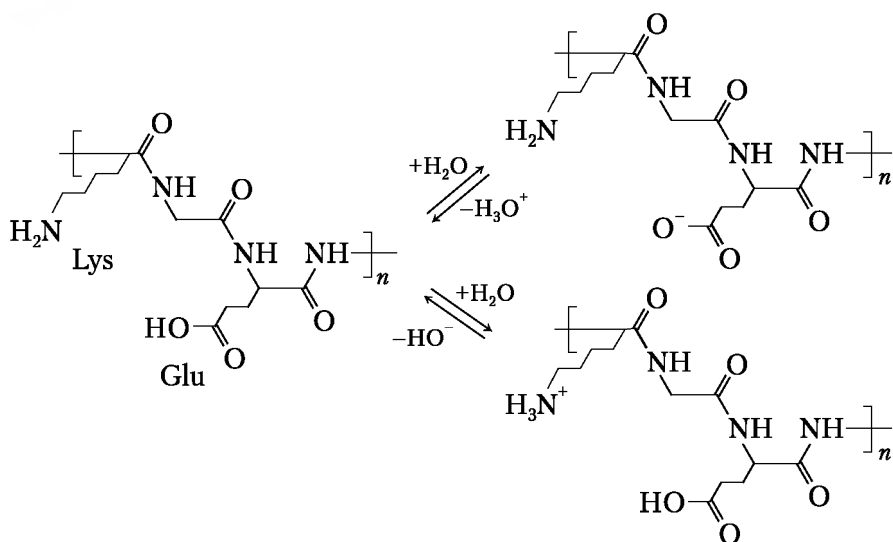
К полиоснованиям относятся различные замещенные амины. Первичные, вторичные и третичные полиамины ведут себя как слабые полиоснования. Аминосоединения, содержащие в основной цепи или боковой группе четвертичный атом азота и гидроксид-противоионы, относятся к сильным полиоснованиям.

Полисоли — это полиэлектролиты, которые диссоциируют на поликатионы или полианионы и низкомолекулярные противоионы, отличные от ионов H_3O^+ и HO^- . Полисолями являются нейтрализованные низкомолекулярными щелочами поликислоты, например полиакрилат натрия, или нейтрализованные низкомолекулярными кислотами полиоснования, например поливиниламмоний хлорид. Все полисоли являются сильными полиэлектролитами.

Полиамфолиты — это полиэлектролиты, которые могут как отщеплять, так и принимать H^+ в водном растворе. Полиамфолиты представляют собой сополимеры, состоящие из кислотных ($-\text{AH}$) и основных ($-\text{B:}$) звеньев.



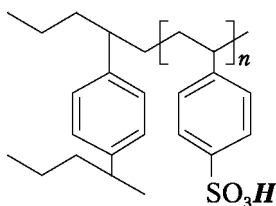
В качестве примера приведем диссоциацию фрагмента макромолекулы полипептида, содержащего кислотные звенья глутаминовой кислоты (Glu) и основные мономерные звенья лизина (Lys):



Примером синтетического полиамфолита может служить статистический сополимер метакриловой кислоты и 4-винилпиридина.

Полиэлектролиты широко применяются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий, например, при очистке и осветлении отработанных и мутных вод; для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен; для сорбции и удержания воды; для структурирования почв и грунтов с целью борьбы с водной и ветровой эрозией. Они находят применение при производстве волокон и бумаги, используются в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности. Полиэлектролиты могут служить носителями ферментов и лекарственных веществ; они используются в качестве искусственных антигенов, стимулирующих защитную реакцию живого организма на биологически чуждые элементы (иммунный ответ организма).

Широкое применение находят сетчатые (ковалентно сшитые) полиэлектролиты — *иониты* или *ионообменные смолы*. Примером сетчатого полиэлектролита может служить продукт трехмерной сополимеризации полистиролсульфокислоты и дивинилбензола в качестве сшивающего агента:



-
- **Иониты** — твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего их раствора.
-

В воде ионогенные группы сшитого полиэлектролита диссоциируют с образованием положительно или отрицательно заряженного макромолекулярного каркаса и подвижных малых противоионов, которые могут обмениваться на эквивалентное количество других подвижных ионов того же знака из раствора. В зависимости от знака обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

Катиониты — это иониты, содержащие кислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{H}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ и др.) и способные к обмену катионами. *Аниониты* содержат основные группы ($-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ и др.) и способны к обмену анионами. Существуют также *амфотерные иониты*, в которых может осуществляться одновременно и катионный, и анионный обмен.

Основное применение сетчатые полиэлектролиты нашли в качестве ионообменных материалов, используемых для деминерализации и опреснения воды, разделения и выделения ионов редких металлов, очистки неионогенных веществ от ионных примесей и т.д.

3.2. Термодинамика растворов полиэлектролитов

3.2.1. Осмотическое давление и эффект Доннана

В полиэлектролитах диссоциирующие группы связаны в единую цепь, поэтому они сочетают свойства как высокомолекулярных соединений, так

и низкомолекулярных электролитов. Например, растворы полиэлектролитов, как и любые растворы высокомолекулярных соединений, обладают высокой вязкостью и, как растворы низкомолекулярных электролитов, хорошо проводят электрический ток. Одновременно поведение полиэлектролитов характеризуется рядом термодинамических и гидродинамических особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Эти особенности определяются, во-первых, наличием заряда на макромолекуле и, во-вторых, наличием в растворе малых противоионов. На эти параметры можно влиять, вводя в раствор посторонний низкомолекулярный электролит (соль), например NaCl. Поэтому при рассмотрении свойств полиэлектролитов выделяют два режима: бессолевой (вода — полиэлектролит) и солевой (вода — полиэлектролит — низкомолекулярный электролит).

Схематически картина распределения противоионов внутри и в окрестности заряженного макромолекулярного клубка в разбавленном растворе приведена на рис. 3.1.

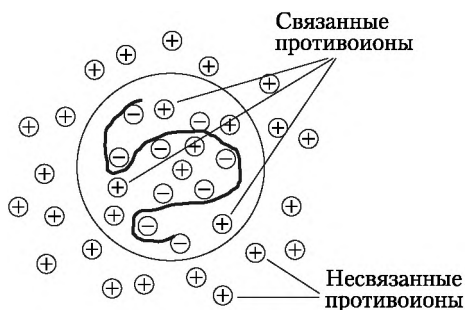


Рис. 3.1. Схема распределения положительно заряженных противоионов относительно изолированного клубка макроаниона в разбавленном растворе

Из-за огромного заряда диссоциирующей макромолекулы (10^2 – 10^4 элементарных зарядов) полное пространственное разделение макроиона и противоионов в растворе невозможно. Такое разделение потребовало бы большой энергии для совершения работы против сил электростатического притяжения. Ни ион-дипольные взаимодействия ионов с растворителем, ни тепловое движение не могут скомпенсировать подобных энергетических затрат. В результате значительная часть противоионов плотно связана с макроионом и не может быть отделена от него даже в электрическом поле. Такие противоионы всегда двигаются вместе с клубком и носят название *связанных (или сконденсированных) противоионов* (см. рис. 3.1). Например, в водном растворе полиакрилата натрия до 60% катионов натрия в электрическом поле движутся к аноду вместе с полианионами. Даже значительное повышение напряженности электрического поля не приводит к отрыву основной массы противоионов от полиионов. Доля связанных низкомолекулярных ионов определяется химической природой полиэлектролита и плотностью заряда на макромолекуле, но практически не зависит от молекулярной массы полимера. Связывание обусловлено электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов, но может также дополняться и более специфическими взаимодействиями, например донорно-акцепторными.

Доля связанных противоионов возрастает с увеличением плотности заряда на макромолекуле и для полностью заряженных макромолекул варьируется в диапазоне от 40 до 80%. Остальные, несвязанные, противоионы могут двигаться в растворе независимо от макроиона. Связанные и несвязанные противоионы находятся в состоянии динамического равновесия. Очевидно, что наличие несвязанных противоионов должно вносить существенный вклад в осмотическое давление растворов полиэлектролитов. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть имеется бессолевой водный раствор полиэлектролита, состоящий из макроионов, низкомолекулярных противоионов и воды, отделенный полупроницаемой мембраной от чистой воды (см. подпараграф 2.3.1, рис. 2.6). Противоионы, как и молекулы воды, могут свободно проходить через мембрану. Однако перенос малых ионов приведет к нарушению электронейтральности раствора, разделению макро- и противоионов и возникновению на границе между растворами потенциала, который будет препятствовать дальнейшей диффузии ионов. Поэтому противоионы фактически не проходят через мембрану и остаются в ячейке с полиэлектролитом.

Примем для простоты, что растворитель ведет себя как идеальный по отношению к макроиону и противоионам. Тогда осмотическое давление раствора

$$\pi = \nu RT, \quad (3.1)$$

где ν — общая молярная концентрация всех частиц (макроионов и противоионов) в ячейке раствора.

Если ν_p — концентрация макромолекул, P — степень полимеризации полиэлектролита и полимер содержит ионогенные группы в каждом звене, то молярная концентрация диссоциирующих групп равна $\nu_m = P\nu_p$, а молярная концентрация противоионов будет равна $\alpha\Phi\nu_m$, где α — степень диссоциации полиэлектролита, т.е. отношение числа продиссоциировавших звеньев к общему количеству звеньев, Φ — доля несвязанных противоионов в растворе, т.е. отношение числа несвязанных противоионов к общему числу противоионов в системе. Тогда

$$\nu = \nu_p + \alpha\Phi\nu_m. \quad (3.2)$$

Это выражение может быть переписано следующим образом:

$$\nu = \nu_p + \alpha\Phi\nu_m = \frac{\nu_m}{P} + \alpha\Phi\nu_m = \nu_m \left(\frac{1}{P} + \alpha\Phi \right). \quad (3.3)$$

Так как для полимеров $P \geq 10^2$, можно считать, что $P \gg 1$ и $1/P \ll 1$. В то же время величина $\alpha\Phi \approx 0,3 \div 0,6 \approx \text{const}$. Ее постоянство обусловлено антибатным характером изменения величин α и Φ : чем выше степень диссоциации (т.е. плотность заряда на макромолекуле), тем больше доля связанных противоионов и меньше величина Φ . Окончательно получаем

$$\alpha\Phi \gg \frac{1}{P},$$

следовательно, для осмотического давления бессолевого раствора полиэлектролита имеем

$$\pi = \pi RT = RT\nu_m \left(\frac{1}{P} + \alpha\Phi \right) \cong RT\alpha\Phi\nu_m \cong \pi_{\text{противоионов}}. \quad (3.4)$$

Анализ уравнения (3.4) свидетельствует о том, что *осмотическое давление бессолевого раствора полиэлектролита практически полностью обусловлено осмотическим давлением его противоионов*. Поэтому методом осмометрии ни молекулярную массу, ни термодинамическое качество растворителя для макромолекул полиэлектролита в бессолевом растворе оценить невозможно.

Добавим в ячейку с раствором полиэлектролита низкомолекулярную соль. Катионы и анионы соли могут диффундировать через мембрану, но только совместно, не нарушая тем самым электронейтральность раствора в каждой из ячеек.

Пусть после установления термодинамического равновесия в системе мольная концентрация соли в ячейке с полиэлектролитом будет равна v_s , а в ячейке с растворителем — v'_s . Здесь и далее символы без штриха относятся к ячейке, содержащей полиэлектролит, а символы со штрихом — к ячейке без полиэлектролита.

В условиях равновесия значения химических потенциалов соли по обе стороны мембраны равны, т.е.

$$\mu'_s = \mu_s \quad (3.5)$$

или, учитывая связь химического потенциала с активностью компонентов,

$$a'_s \mu_s^0 + RT \ln a'_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (3.6)$$

где μ_s^0 — стандартный химический потенциал соли; a'_s и a_s — активности соли в ячейках с растворителем и полиэлектролитом соответственно.

Из выражения (3.6) следует

$$a'_s = a_s. \quad (3.7)$$

Равенство (3.7) получило название *равновесия Доннана*.

Так как активность электролита равна произведению активностей составляющих его ионов, то выражение (3.7) можно переписать в виде

$$a'_+ a'_- = a_+ a_-, \quad (3.8)$$

где a_+ и a'_+ , a_- и a'_- — активности малых катионов и анионов в ячейках с полиэлектролитом и растворителем соответственно.

Переходя к концентрациям, запишем

$$(\gamma'_\pm)^2 v'_+ v'_- = (\gamma_\pm)^2 v_+ v_-, \quad (3.9)$$

где γ_\pm и γ'_\pm — средние коэффициенты активности в соответствующих ячейках; v_+ и v'_+ , v_- и v'_- — мольные концентрации малых катионов и анионов в ячейке с полиэлектролитом и растворителем соответственно.

В случае разбавленных растворов можно считать $\gamma_\pm \approx \gamma'_\pm$, и

$$v'_+ v'_- = v_+ v_-. \quad (3.10)$$

Для простоты рассмотрим случай 1,1-валентной соли, например, NaCl. Тогда в ячейке с растворителем концентрации малых катионов и анионов равны между собой и равны концентрации соли, т.е.

$$v'_+ = v'_- = v'_s. \quad (3.11)$$

Примем для определенности, что полиэлектролит является полианионом. Тогда его противоионы являются малыми катионами. В этом случае можно записать

$$v_+ = v_s + \alpha \Phi v_m = v_s + \alpha \Phi P v_p \quad (3.12)$$

-
- **Концентрация малых катионов в ячейке с полиэлектролитом** есть сумма концентраций катионов соли и катионов-противоионов полиэлектролита.
-

Подставив выражения (3.11) и (3.12) в (3.10), получим

$$(v'_s)^2 = v_s(v_s + \alpha \Phi v_m). \quad (3.13)$$

После преобразования имеем

$$\frac{(v'_s)^2}{(v_s)^2} = \left(1 + \frac{\alpha \Phi v_m}{v_s} \right)$$

или

$$r_D = \frac{v'_s}{v_s} = \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha \Phi v_m}{v_s} \right)} = \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha \Phi P v}{v_s} \right)} = \sqrt{\left(1 + \frac{\bar{Z} v}{v_s} \right)} \geq 1, \quad (3.14)$$

где $\bar{Z} = \alpha \Phi P$ — средний заряд макромолекулы в единицах элементарного заряда.

Величину r_D называют *отношением Доннана*. Как следует из выражения (3.14), r_D всегда больше единицы, т.е. соль неравномерно распределяется между ячейками, концентрируясь в ячейке без полиэлектролита:

$$v'_s \geq v_s. \quad (3.15)$$

Полученный результат показывает, что полиэлектролит вытесняет низкомолекулярную соль из ячейки, занятой его макромолекулами. Явление неравномерного распределения низкомолекулярных ионов соли между двумя ячейками, разделенными полупроницаемой мембраной, вызванное присутствием полиэлектролита, носит название *эффекта Доннана*. Возникает эффект Доннана, когда полиэлектролит отделен от остального раствора определенной границей, непроницаемой для макромолекул и проницаемой для малых молекул и ионов.

Как следует из выражения (3.14), эффект Доннана, количественно выражаемый величиной r_D , тем значительнее, чем больше средний заряд макроиона и чем меньше концентрация низкомолекулярного электролита. В то же время, когда концентрация соли велика, т.е. $v_m \ll v_s$ или заряд полиэлектролита мал, т.е. $\bar{Z} \approx 0$, эффект Доннана практически отсутствует ($r_D \approx 1$), и как результат распределение соли между ячейками близко к равномерному.

Эффект Доннана универсален и наблюдается не только в условиях рассмотренного выше эксперимента. Ярким примером проявления эффекта Доннана является функционирование биологической клетки. Последняя содержит сравнительно большое количество полиэлектролитов (до 10 мас. % сухого вещества), преимущественно полиамфолитов. Концентрация поли-

электролитных звеньев в клетке на порядок выше, чем концентрация окружающих клетку низкомолекулярных ионов. Из-за эффекта Доннана малые ионы практически не проникают внутрь клетки, что является важной составляющей механизма поддержания постоянства ее солевого состава.

Эффект Доннана наблюдается также при отделении раствора, содержащего макроионы, от раствора без макроионов, например, при седиментации, диффузии, электрофорезе и др. Доннановское распределение ионов необходимо учитывать при интерпретации результатов подобных экспериментов. Чтобы исключить эффект Доннана, эксперимент проводят в присутствии избытка низкомолекулярного электролита.

3.2.2. Уравнение состояния полиэлектролита в водном солевом растворе

Для вывода уравнения состояния (см. подпараграф 2.3.4) растворов полиэлектролитов рассмотрим более подробно характерные для них осмотические явления. Для простоты допустим, что $\pi = \nu RT$ (т.е. соблюдается закон Вант-Гоффа, и раствор идеален для каждого типа присутствующих ионов), а введенная соль является 1,1-валентным электролитом. В этом случае осмотическое давление водно-солевого раствора полиэлектролита складывается из осмотического давления макроионов, противоионов и ионов соли за вычетом осмотического давления ионов соли в ячейке растворителя:

$$\pi = RT[\nu_p + \bar{Z}\nu_p + 2(\nu_s - \nu'_s)]. \quad (3.16)$$

Принимая во внимание отношение Доннана (3.14) и предполагая, что добавлено значительное количество соли, так что $\frac{\bar{Z}\nu_p}{\nu_s} < 1$, с учетом приближения $(1+x)^{\frac{1}{2}} \cong 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}$, имеем

$$\frac{\nu'_s}{\nu_s} = \left(1 + \frac{\bar{Z}\nu_p}{\nu_s}\right)^{\frac{1}{2}} \cong 1 + \frac{\bar{Z}\nu_p}{2\nu_s} - \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{8\nu_s^2}. \quad (3.17)$$

Из выражения (3.17) следует

$$\nu'_s = \nu_s + \frac{\bar{Z}\nu_p}{2} - \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{8\nu_s}, \quad (3.18)$$

и окончательно

$$2(\nu_s - \nu'_s) = 2\left(\nu_s - \nu_s - \frac{\bar{Z}\nu_p}{2} + \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{8\nu_s}\right) = -\bar{Z}\nu_p + \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{4\nu_s}. \quad (3.19)$$

Подставляя выражение (3.19) в уравнение для осмотического давления (3.16), получим

$$\begin{aligned} \pi &= RT[\nu_p + \bar{Z}\nu_p + 2(\nu_s - \nu'_s)] = \\ &= RT\left(\nu_p + \bar{Z}\nu_p - \bar{Z}\nu_p + \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{4\nu_s}\right) = RT\left(\nu_p + \frac{\bar{Z}^2\nu_p^2}{4\nu_s}\right). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Принимая во внимание, что $\nu_p = C/\bar{M}_n$ (где C — концентрация полимера, г/л; \bar{M}_n — среднечисловая молекулярная масса полимера), получим оконча-

тельное выражение для осмотического давления раствора полиэлектролита в присутствии соли:

$$\pi = RT \left(\frac{C}{\bar{M}_n} + \frac{\bar{Z}^2}{\bar{M}_n^2 4v_s} C^2 \right)$$

или

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + \frac{\bar{Z}^2}{\bar{M}_n^2 4v_s} C \right). \quad (3.21)$$

Выражение (3.21) позволяет заключить, что, во-первых, в присутствии соли становится возможным определение молекулярной массы полиэлектролита. Во-вторых, сравнивая выражение (3.21) с уравнением состояния полимерного раствора в виде

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 C \right)$$

(см. подпараграф 2.3.4), получаем выражение для второго вириального коэффициента для раствора полиэлектролита без учета взаимодействия ионов с растворителем

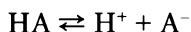
$$A_2 = \frac{1}{4v_s} \left(\frac{\bar{Z}^2}{\bar{M}_n^2} \right) = \frac{\rho^2}{4v_s} \geq 0, \quad (3.22)$$

где $\rho = \bar{Z}/\bar{M}_n$ — величина плотности заряда макромолекулы полиэлектролита.

Выражение (3.22) свидетельствует о положительном отклонении водного раствора полиэлектролита от идеальности, что обусловлено увеличением энтропии раствора вследствие высвобождения большого количества противоионов при диссоциации. Степень отклонения от идеальности будет возрастать с увеличением плотности заряда полиэлектролита и уменьшаться с увеличением концентрации низкомолекулярной соли в растворе. Таким образом, помимо всех термодинамических особенностей поведения полимерных растворов, обусловленных цепным строением и высокой молекулярной массой макромолекул, при рассмотрении полиэлектролитов необходимо дополнительно учитывать специфические эффекты, обусловленные наличием в растворе большого числа несвязанных низкомолекулярных противоионов.

3.2.3. Ионизационное равновесие в бессольевых растворах полиэлектролитов

Рассмотрим в общем виде диссоциацию слабой низкомолекулярной кислоты (например, уксусной CH_3COOH или пропионовой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$):



Это равновесие характеризуется константой равновесия K :

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (3.23)$$

где a_{H^+} , a_{A^-} и a_{HA} — активности ионов H^+ , A^- и молекул HA .

В разбавленных растворах можно принять

$$\frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \approx \frac{[A^-]}{[HA]},$$

где $[A^-]$ и $[HA]$ — равновесные молярные концентрации продиссоциировавших и непродиссоциировавших молекул в растворе.

Выражение (3.23) можно преобразовать следующим образом:

$$K = \frac{a_{H^+}[A^-]}{[HA]}. \quad (3.24)$$

Степень диссоциации α показывает долю продиссоциировавших молекул от их максимально возможного количества, т.е.

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}. \quad (3.25)$$

Очевидно, что

$$1 - \alpha = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$$

и выражение (3.24) можно записать как

$$K = \frac{a_{H^+}\alpha}{1 - \alpha}. \quad (3.26)$$

Взяв отрицательный десятичный логарифм от обеих частей уравнения (3.26), получим

$$-\log K = -\log a_{H^+} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (3.27)$$

Приняв во внимание, что $-\log K = pK$ и $-\log a_{H^+} = pH$, окончательно получаем

$$pK = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (3.28)$$

Уравнение (3.28), называемое *уравнением Гендерсона — Хассельбаха*, связывает степень диссоциации электролита с pK и pH раствора. Для низкомолекулярного электролита pK есть истинная константа, не зависящая от α .

Из общей термодинамики известно уравнение, связывающее константу равновесия K химического процесса с изменением стандартной свободной энергии Гиббса ΔG^0

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}. \quad (3.29)$$

Взяв отрицательный логарифм от обеих частей этого уравнения, получим

$$pK = 0,434 \frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (3.30)$$

Таким образом, зная pK , легко рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса данного процесса:

$$\Delta G^0 = 2,3RTpK. \quad (3.31)$$

При титровании слабой кислоты щелочью обычно принимают, что в диапазоне $0,1 < \alpha < 0,9$ собственной диссоциацией кислоты можно пренебречь, поэтому

$$\alpha \cong \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH(экв)}}},$$

где V_{NaOH} — объем введенной щелочи; $V_{\text{NaOH(экв)}}$ — объем введенной щелочи в точке эквивалентности.

Измеряя pH для любого заданного значения α , можно рассчитать величину pK по уравнению (3.28). Зависимость pK от α должна описываться прямой линией, параллельной оси (рис. 3.2, кривая 1). Из величины pK по уравнению (3.31) легко рассчитать значение изменения стандартной энергии Гиббса при диссоциации молекул $\Delta G_{\text{дисс}}^0$.

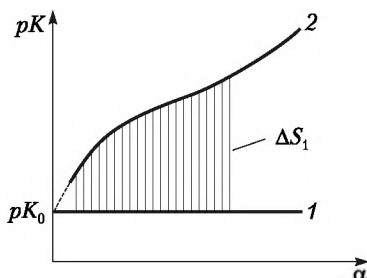


Рис. 3.2. Зависимость величины pK от степени диссоциации α для слабых низкомолекулярной (1) и высокомолекулярной (2) кислот

Рассмотрим диссоциацию слабой поликислоты (например, полиакриловой) в бессолевом водном растворе. Заметим, что диссоциация имеет место, когда образовавшийся протон H^+ может преодолеть электростатическое притяжение противоположно заряженной кислотной группы и покинуть ее, т.е. уйти в объем раствора. При этом первый диссоциирующий протон преодолевает притяжение одной ионизованной группы и его константа диссоциации равна K_0 . Вследствие цепного строения поликислоты второй уходящий протон должен преодолеть электростатическое притяжение уже двух отрицательно заряженных групп, и поэтому его константа диссоциации K_2 будет меньше: $K_2 < K_0$. Третий диссоциирующий протон должен преодолевать притяжение уже трех отрицательно заряженных кислотных групп, и $K_3 < K_2 < K_0$. Очевидно, что диссоциация каждой последующей группы будет все более и более затрудненной, а ее константа диссоциации будет все меньше и меньше, следовательно, величина pK будет возрастать (рис. 3.2, кривая 2). Поэтому при любых α полиэлектролит является более слабым электролитом по сравнению с его низкомолекулярным аналогом.

Таким образом, для полиэлектролитов pK является не истинной, а эффективной величиной (далее обозначенной как $pK_{\text{эф}}$), зависящей от степени диссоциации α . Экстраполяция зависимости $pK_{\text{эф}}$ от α к нулевому значению степени диссоциации позволяет получить величину характеристической pK (pK_0) для данного полиэлектролита: $pK_0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK_{\text{эф}}(\alpha)$ (рис. 3.2). Величина pK_0 описывает диссоциацию первой ионогенной группы и соответствует гипотетической диссоциации макромолекулы при отсутствии элект-

ростатических взаимодействий внутри клубка. Значение pK_0 характеризует предельно достижимую константу диссоциации для данной поликислоты, т.е. ее максимальную силу как полиэлектролита. Отметим, что pK_0 не всегда совпадает со значением pK соответствующего низкомолекулярного электролита. Причиной этого является разное микроокружение низкомолекулярных молекул и полимерной ионогенной группы, окруженной соседними звеньями. Также следует отметить, что зависимость pK от α для полиэлектролита, строго говоря, непрямолинейна, так как эффективный радиус макромолекулярного клубка увеличивается с ростом α , что замедляет рост линейной плотности заряда макроиона.

Уравнение Гендерсона — Хассельбаха для диссоциации слабого полиэлектролита записывают следующим образом:

$$pK_{\text{эф}}(\alpha) = \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (3.32)$$

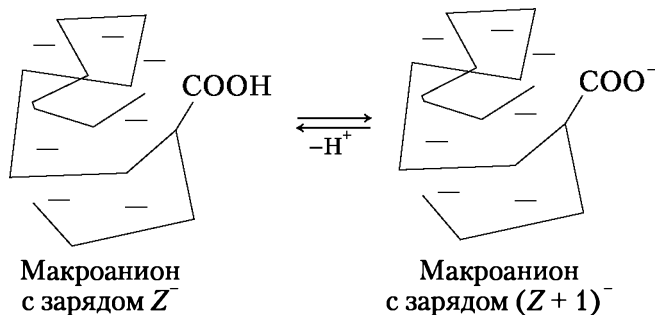
Величину $pK_{\text{эф}}$ можно представить как сумму двух слагаемых: характеристической pK_0 , не зависящей от α , и ΔpK , которая является возрастающей функцией от α , т.е.

$$pK_{\text{эф}} = pK_0 + \Delta pK(\alpha). \quad (3.33)$$

При этом величина pK_0 описывает гипотетическую диссоциацию полимерных звеньев при отсутствии их электростатического влияния друг на друга, а $\Delta pK(\alpha)$ содержит информацию об электростатических взаимодействиях в полимерном клубке. Окончательно уравнение Гендерсона — Хассельбаха для полиэлектролита можно переписать в виде

$$\text{pH} = pK_{\text{эф}}(\alpha) + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (3.34)$$

Рассмотрим равновесие диссоциации макроаниона поликислоты с отрицательным зарядом Z , который отщепляет один протон и переходит в макроанион с отрицательным зарядом Z_{i+1} . Для определенности предположим, что диссоциирующие группы находятся в каждом звене. Тогда $0 \leq i < P$, где P — степень полимеризации, а степень диссоциации запишется как $\alpha_i = Z_i/P$.



Изменение свободной энергии диссоциации полиэлектролита $\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i)$ может быть представлено в виде суммы двух слагаемых: $\Delta G_{\text{ион}}^0$ — свободной энергии ионизации отдельного звена, независимой от α , и $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$ — электростатической составляющей свободной энергии (изменение свободной энергии, обусловленной работой против сил электростатического поля при

пространственном разделении макроиона с зарядом Z_i и образовавшегося противоиона). Таким образом, при любом значении α_i можно записать

$$\Delta G_{\text{дисс}}^0(\alpha_i) = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i). \quad (3.35)$$

Заметим, что наличие $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$ присуще только полиэлектролитам и не характерно для низкомолекулярных электролитов. Сравнение выражений (3.31), (3.33) и (3.35) приводит к следующим корреляциям:

$$\Delta G_{\text{ион}}^0 = 2,3RTpK_0 \quad (3.36)$$

и

$$\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i) = 2,3RT\Delta pK(\alpha_i) = 2,3RT[pK_{\text{эф}}(\alpha_i) - pK_0]. \quad (3.37)$$

Важной характеристикой диссоциации полиэлектролита является интегральная электростатическая составляющая свободной энергии диссоциации макромолекулы от незаряженного состояния ($\alpha = 0$) до степени диссоциации α_j . Это величина, обозначаемая далее как $\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha_j)}^0$, может быть получена суммированием значений $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i)$ при зарядении одного моля макромолекул от нуля до заряда $Z_j \leq P$:

$$\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha_j)}^0 = \sum_0^{Z_j} \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i) = \sum_0^{Z_j} \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i) \Delta Z_i, \quad (3.38)$$

где $\Delta Z_i = |Z_{i+1}| - |Z_i| = 1$. Для высоких степеней зарядения $Z_j \gg Z_i$, поэтому изменение заряда макромолекулы можно считать непрерывным, что позволяет заменить суммирование интегрированием. С учетом выражения (3.37) такая замена приводит к следующему:

$$\sum_0^{Z_j} \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha_i) \Delta Z_i \cong \int_0^Z \Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha) dZ = 2,3RT \int_0^Z [pK_{\text{эф}}(\alpha) - pK_0] dZ. \quad (3.39)$$

Если учесть, что $dZ = Pd\alpha$, окончательно получим

$$\frac{\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0}{P} = 2,3RT \int_0^\alpha [pK_{\text{эф}}(\alpha) - pK_0] d\alpha. \quad (3.40)$$

Величина $\int_0^\alpha [pK_{\text{эф}}(\alpha) - pK_0] d\alpha$ — это площадь ΔS_1 , ограниченная кривой $pK_{\text{эф}}(\alpha)$ и прямой линией pK_0 между точками 0 и α (заштрихованная область на рис. 3.2). С учетом этого уравнение (3.40) можно записать как

$$\frac{\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0}{P} = 2,3RT\Delta S_1. \quad (3.41)$$

Таким образом, титруя бессолевым раствором полиэлектролита и строя полученные данные в координатах $pK_{\text{эф}}$ от α , можно оценить две важнейшие характеристики диссоциации полиэлектролитов, а именно $\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha)$ и $\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0$. Оба эти параметра связаны с величиной электростатического потенциала макроиона $\phi(\alpha)$, т.е.

$$\Delta G_{\text{эл}}^0(\alpha) = N_A e \phi(\alpha) \quad (3.42)$$

и

$$\frac{\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0}{P} = N_A e \int_0^{\alpha} \varphi(\alpha) d\alpha, \quad (3.43)$$

где e — абсолютное значение элементарного заряда электрона.

В свою очередь, величина $\varphi(\alpha)$ отражает структуру макроиона и может быть рассчитана из различных моделей. Сравнивая рассчитанные и экспериментально определенные значения $\Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0$, можно оценить правильность тех или иных теоретических моделей структуры полииона в растворе. При этом характер зависимости pK от α будет отражать характер конформационных изменений макромолекулы при увеличении ее заряда. Если конформационный переход имеет достаточно резкий характер, т.е. происходит в узком интервале значений α , то такой переход можно четко зафиксировать на кривых зависимости pK от α и количественно определить его термодинамические характеристики.

Для понимания сути этой процедуры рассмотрим процесс диссоциации поликислот, способных к образованию вторичных структур. Под *вторичной структурой* будем понимать конформации макромолекул, отличные от статистического клубка и стабилизированные специфическими взаимодействиями между звеньями макромолекулы.

Вторичной структурой в водном растворе обладает, например, полиметакриловая кислота (ПМАК). Образованию вторичной структуры в ПМАК способствует гидрофобное взаимодействие боковых метильных групп. Контакты неполярных групп с водой невыгодны. Эти группы в водной среде предпочтительно контактируют друг с другом, что приводит к сворачиванию полимерной цепи в компактный клубок. Внутри клубка находятся гидрофобные метильные группы, а в наружном слое клубка располагаются гидрофильные карбоксильные группы.

Другим примером поликислоты со вторичной структурой является полиглутаминовая кислота (ПГК), макромолекулы которой образуют конформацию α -спирали, стабилизированную системой направленных вдоль оси спирали внутримолекулярных водородных связей между группами $-\text{NH}$ и $-\text{C}=\text{O}$. При этом каждое звено участвует в образовании двух водородных связей, что обеспечивает термодинамическую устойчивость конформационного изомера.

Вторичные структуры поликислот устойчивы только в неионизованном или слабоионизованном состоянии. Диссоциация приводит к разрушению вторичной структуры вследствие возрастающего электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев макромолекулы и, как результат, к конформационному переходу в состояние статистического клубка. Разрушение вторичных структур в полимерах всегда носит кооперативный (скачкообразный) характер и протекает в узком интервале изменения pH, когда электростатическая энергия отталкивания одноименно заряженных групп становится больше энергии стабилизации вторичной структуры.

Кооперативный конформационный переход проявляется в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналогичными кривыми для полиэлектролитов, для которых образование вторичных структур не наблюдается. Для более детального описания этого перехода сравним поведение полиметакриловой и полиакриловой кислот.

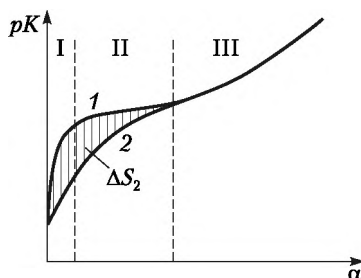


Рис. 3.3. Зависимость величины pK от степени ионизации для полиметакриловой кислоты, обладающей вторичной структурой (1), и полиакриловой кислоты, не обладающей вторичной структурой (2), в бессолевоом водном растворе

На рис. 3.3 приведены зависимости pK от α для структурированной полиметакриловой кислоты (кривая 1) и полиакриловой кислоты (ПАК, кривая 2), не образующей вторичной структуры.

На кривой титрования полиметакриловой кислоты (см. рис. 3.3, кривая 1) можно выделить три участка. На участке I наблюдается резкое увеличения pK , что отвечает ионизации структурированной формы поликислоты. Участок II соответствует разрушению вторичной структуры и переходу ПМАК из компактной конформации в конформацию статистического клубка. Ход зависимости pK от α в этой области определяется тем, что возрастанием pK с ростом заряда на цепи компенсируется разворачиванием цепи и уменьшением линейной плотности заряда. Участок III умеренного подъема кривой отвечает ионизации макромолекул в неструктурированной форме и полностью соответствует таковому для полиакриловой кислоты.

Так как изменение свободной энергии Гиббса не зависит от пути перехода из начального в конечное состояние, мы можем представить процесс диссоциации полиэлектролита со вторичной структурой состоящим из двух гипотетических стадий:

1) разрушение вторичной структуры макромолекул и их переход в конформацию клубка без диссоциации;

2) диссоциация образовавшихся клубков.

В этом случае полное изменение энергии Гиббса, приходящееся на моль звеньев, можно представить как сумму трех составляющих — ионизационной, электростатической и конформационной:

$$\Delta G_{\text{полн}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 + \Delta G_{\text{конф}}^0 \quad (3.44)$$

Отметим, что для неструктурированной полиакриловой кислоты соответствующий баланс включает лишь две составляющие — ионизационную и электростатическую:

$$\Delta G_{\text{неструкт}}^0 = \Delta G_{\text{ион}}^0 + \Delta G_{\text{эл}(0 \rightarrow \alpha)}^0 \quad (3.45)$$

Очевидно, что разность ΔS_2 между площадью под кривой 1 и площадью под кривой 2 (заштрихована на рис. 3.3) пропорциональна $\Delta G_{\text{конф}}^0$:

$$\Delta G_{\text{конф}}^0 = \Delta G_{\text{полн}}^0 - \Delta G_{\text{неструкт}}^0 = 2,3RT\Delta S_2 \quad (3.46)$$

Таким образом, при данной температуре сравнение кривых титрования структурированного и неструктурированного полиэлектролита (см. рис. 3.3)

позволяет определить энергию Гиббса конформационного перехода структурированного полиэлектролита. Выполнив титрование при разных температурах и рассчитав $\Delta G_{\text{конф}}^0$ для разных температур, можно найти изменения энтальпии и энтропии при конформационном переходе, которые позволяют судить о природе сил, стабилизирующих вторичную структуру полиэлектролита. Так, разрушение компактной вторичной структуры ПМАК сопровождается уменьшением энтропии системы ($\Delta S_{\text{конф}}^0 < 0$), что свидетельствует о существенной роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации вторичной структуры этой поликислоты. В случае полиглутаминовой кислоты конформационный переход требует подвода энергии ($\Delta H_{\text{конф}}^0 > 0$) для разрыва водородных связей, стабилизирующих α -спиральную конформацию макромолекул, и характеризуется увеличением энтропии системы ($\Delta S_{\text{конф}}^0 > 0$).

В заключение отметим, что описанные выше закономерности диссоциативного поведения слабых полиэлектролитов справедливы только для бессолевых растворов. Введение солей сопровождается *экранированием* электростатических взаимодействий в полиэлектролитных системах. В рассмотренном нами случае диссоциации слабой поликислоты катионы соли, притягиваемые отрицательно заряженными полиэлектролитными звеньями, будут встраиваться в полимерный клубок и располагаться между отрицательно заряженными кислотными группами и протонами. В результате силы электростатического притяжения между кислотными группами и диссоциирующими протонами будут ослабевать. Кроме того, внедряющиеся катионы будут выталкивать одноименно заряженные протоны из клубка. В результате экранирования диссоциация слабых полиэлектролитов будет облегчаться (т.е. поликислота станет более сильной), а зависимость pK от α станет менее выраженной.

3.3. Конформационные превращения макромолекул линейных полиэлектролитов в растворах

Простым и наглядным экспериментальным методом изучения конформационных переходов в разбавленных полиэлектролитных растворах является вискозиметрия. Действительно, согласно уравнениям Флори — Фокса (2.58) и (2.59) для разбавленных растворов полимеров приведенная вязкость пропорциональна отношению объема макромолекулы V_m к ее молекулярной массе M :

$$\eta_{\text{пр}} \sim \frac{kV_m}{M},$$

где k — числовой коэффициент, связанный с формой частиц. Поскольку молекулярная масса при конформационных переходах не изменяется (изменением молекулярной массы вследствие ионизации можно пренебречь), можно записать $\eta_{\text{пр}} \sim kV_m$. Таким образом, изменения в конформационном состоянии макромолекул, приводящие к изменению их объема и формы, будут отражаться на изменении величины приведенной вязкости раствора полиэлектролита.

В отличие от поведения неионогенных полимеров конформационное поведение макромолекул полиэлектролитов более разнообразно, что связано с влиянием процессов диссоциации на размеры и форму макромолекул. По-

мимо температуры, химической природы полимера и растворителя, на конформационное состояние полиэлектrolитов существенное влияние оказывают такие факторы, как рН, степень связывания макроионами противоионов, концентрация полиэлектrolита, химическая природа и концентрация низкомолекулярной соли. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

На рис. 3.4 представлены зависимости приведенной вязкости от рН для бессолевых водных растворов полиакриловой (а) и полиметакриловой кислот (б).

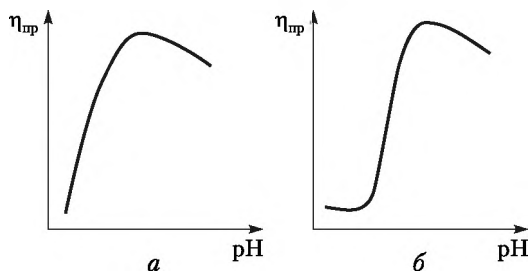


Рис. 3.4. Зависимость приведенной вязкости от рН бессолевого водного раствора полиакриловой (а) и полиметакриловой (б) кислот

В случае полиакриловой кислоты зависимость $\eta_{пр}$ от рН проходит через максимум (см. рис. 3.4, а), который наблюдается при степени диссоциации ПАК $\alpha \sim 0,5 \div 0,8$. Подобный характер зависимости приведенной вязкости от рН можно объяснить следующим. Макромолекула ПАК не имеет вторичной структуры и находится в растворе в конформации статистического клубка. При повышении рН, например за счет добавления щелочи, поликислота превращается в полисоль, хорошо диссоциирующую в воде. Поэтому по мере роста рН нейтральные карбоксильные группы заменяются на отрицательно заряженные карбоксилатные, растет число одноименных зарядов на цепи. Электростатическое отталкивание этих зарядов приводит к набуханию (разворачиванию) полиэлектrolитных клубков. Рост размеров макромолекулы сопровождается увеличением приведенной вязкости. Однако по мере роста рН и степени ионизации макромолекулы увеличивается плотность заряда на цепи и количество противоионов в растворе, что усиливает процессы конденсации противоионов. Конденсация противоионов уменьшает эффективный заряд макромолекулы и ослабляет силы электростатического отталкивания внутри клубка, что приводит к компактизации (сворачиванию) макромолекулы. При высоких степенях ионизации конденсация противоионов преобладает над диссоциацией, что выражается в уменьшении приведенной вязкости раствора ПАК при высоких значениях рН (см. рис. 3.4, а).

Зависимость $\eta_{пр}$ от рН для ПМАК аналогична таковой для полиакриловой кислоты, но имеет начальный горизонтальный участок в области низких рН (см. рис. 3.4, б). Этот участок соответствует участку I кривой титрования этой поликислоты (см. рис. 3.3, кривая 1) и обусловлен образованием в области низких значений рН компактной вторичной структуры ПМАК, описанной выше.

Иного характера зависимость приведенной вязкости от рН наблюдается для водного раствора полиглутаминовой кислоты (рис. 3.5).

При низких значениях рН макромолекулы полиглутаминовой кислоты (ПГК) практически не диссоциированы и имеют стержнеобразную кон-

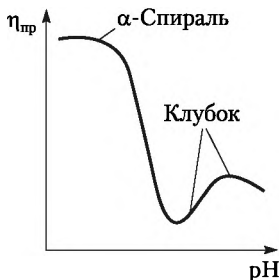


Рис. 3.5. Зависимость приведенной вязкости от pH бессолевого водного раствора полиглутаминовой кислоты

формацию α -спирали, что обуславливает высокую приведенную вязкость раствора ПГК (как следует из уравнения Марка — Куна — Хаувинка (2.61) и табл. 2.1, одна и та же макромолекула в стержнеобразной конформации имеет значительно большую характеристическую и приведенную вязкость, чем в конформации клубка). Заряжение молекул поликислоты вызывает разрушение α -спиральной конформации, переход ее в конформацию статистического клубка и сопровождается падением вязкости раствора. Дальнейшее изменение приведенной вязкости с увеличением pH раствора обусловлено набуханием заряжающихся макромолекулярных клубков ПГК. Этот участок зависимости приведенной вязкости от pH аналогичен таковым для ПАК и ПМАК.

Заметим, что сильная зависимость приведенной вязкости от pH будет наблюдаться и для слабых полиоснований, макромолекулы которых заряжаются при понижении pH. В то же время для водных растворов сильных полиэлектролитов такая, проходящая через максимум, зависимость вязкости от pH не характерна, так как молекулы максимально заряжены и имеют развернутую форму при любом значении pH.

Введение ионов низкомолекулярных электролитов (солей) будет сопровождаться их неравномерным распределением относительно макроиона. Противоположно заряженные (по отношению к макромолекуле) малые ионы будут притягиваться внутрь клубка, а одноименно заряженные ионы будут выталкиваться из области пространства, занятого макроионом. В результате противоположно заряженные ионы соли (противоионы соли) будут внедряться в пространство макроиона и уменьшать его эффективный заряд и силу отталкивания между одноименно заряженными звеньями полиэлектролита, т.е. экранировать эффективный заряд макроиона. В результате экранирования полиэлектролитный клубок будет принимать более компактную конформацию, а приведенная вязкость его раствора будет уменьшаться. В избытке соли конформация клубка будет близка к его конформации в неионизированном состоянии.

Количественно влияние химической природы и концентрации низкомолекулярной соли на ее способность экранировать электростатические взаимодействия выражается *ионной силой раствора*.

-
- **Ионная сила раствора** — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.
-

Напомним, что под ионной силой раствора (I) понимается полусумма произведений мольных концентраций всех ионов v_i на квадрат их заряда Z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i v_i Z_i^2.$$

Для 1,1-валентных солей (например, NaCl) ионная сила раствора совпадает с мольной концентрацией соли, $I = C(\text{NaCl})$. Таким образом, увеличение ионной силы раствора приводит к экранированию электростатических взаимодействий и компактизации макромолекул, что должно сопровождаться уменьшением приведенной вязкости раствора при постоянных рН и концентрации полимера.

В бессолевом растворе ионная сила повышается при увеличении концентрации полиэлектролита. Это также приводит к экранированию электростатических взаимодействий в макромолекулах и ослаблению эффектов набухания и компактизации макромолекул, связанных с процессами их заряжения и разряжения. Например, при увеличении собственной концентрации ПАК кривые зависимости приведенной вязкости от рН сглаживаются и становятся менее выраженными (рис. 3.6).

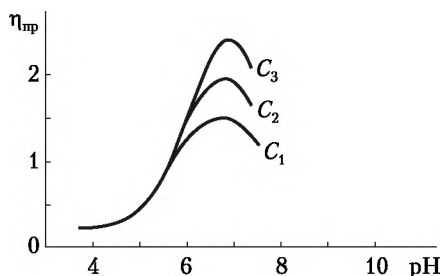


Рис. 3.6. Зависимость приведенной вязкости от рН бессолевых водных растворов полиакриловой кислоты с концентрациями $C_1 < C_2 < C_3$

Изменение собственной ионной силы и доли связанных противоионов при изменении концентрации полиэлектролита может существенно влиять на характер концентрационной зависимости приведенной вязкости его раствора. Напомним, что для незаряженных полимеров приведенная вязкость линейно убывает с уменьшением концентрации раствора (см. рис. 2.18), стремясь к своему пределу — характеристической вязкости. Растворы ионизованных макромолекул обнаруживают аномальную зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора: их приведенная вязкость нелинейно растет с уменьшением концентрации полиэлектролита (рис. 3.7, кривая 1), что делает невозможным определение характеристической вязкости бессолевого раствора полиэлектролита.

Возрастание приведенной вязкости водного раствора полиэлектролита при разбавлении вызвано так называемым *полиэлектролитным набуханием*, т.е. увеличением объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков из-за усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора свободные противоионы, образующие вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой (см. рис. 3.1), распределяются на больший объем. Уменьшение концентрации противоионов в растворе, согласно принципу Ле Шателье,

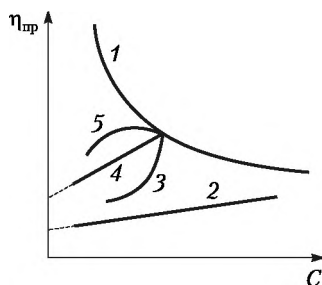


Рис. 3.7. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для бессолевой (1) и солевых (2–5) водных растворов полиэлектролита

приводит к выходу части сконденсированных противоионов из клубка в раствор. В результате уменьшается экранирование заряженных групп макроиона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания и набухание полиэлектролитного клубка. Заметим, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении падает. Возрастает именно приведенная вязкость, которая, как и характеристическая, пропорциональна эффективному объему, занимаемому полиионом в растворе.

Полиэлектролитное набухание устраняется либо в присутствии избытка соли (рис. 3.7, кривая 2), либо при поддержании постоянной ионной силы в растворе в ходе разбавления (рис. 3.7, кривая 4). В последнем случае концентрация компенсирующих противоионов в растворе и в молекулярных клубках не изменяется при разбавлении, размеры клубков остаются постоянными, а полиэлектролит ведет себя как незаряженный полимер: приведенная вязкость линейно падает с уменьшением концентрации полимера. Подобное разбавление получило название *изоионного*. Заметим, что прямолинейная зависимость приведенной вязкости от концентрации наблюдается также в растворителях, в которых подавлена электролитическая диссоциация. Примерами таких систем могут служить растворы ПАК — диоксан и ПАК — 0,1 М водный раствор HCl. В первом случае диссоциация ПАК подавлена низкой полярностью растворителя, во втором — присутствием сильной кислоты. Таким образом, устранение полиэлектролитного набухания возможно путем использования либо водно-солевых растворов с определенной ионной силой, либо растворителя, в котором полиэлектролит не диссоциирует. В обоих случаях становится возможным определение молекулярной массы полиэлектролита методом вискозиметрии.

Рассмотрим *метод изоионного разбавления* более подробно. Для поддержания постоянной ионной силы раствора необходимо компенсировать ее уменьшение при разбавлении введением в раствор определенного количества низкомолекулярного электролита. Суммарная эффективная ионная сила раствора I определяется вкладами низкомолекулярного электролита I_s и полиэлектролита $I_{пэ}$: $I = I_s + I_{пэ}$. Если каждое мономерное звено полиэлектролита несет одну ионогенную группу и при диссоциации приобретает единичный заряд, то можно записать

$$I_{пэ} = v_m \alpha \Phi,$$

где v_m — молярная концентрация полиэлектролитных звеньев (основомоль/л); α — степень диссоциации; $\Phi < 1$ — доля несвязанных собственных противоионов полиэлектролита.

Суть метода изоионного разбавления состоит в следующем. Водный бессолевой раствор полиэлектролита концентрации v_m разбавляют раствором нейтральной низкомолекулярной соли постоянной мольной концентрации v_s . Если при этом ионная сила раствора соли, взятого для разбавления, больше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, то зависимость приведенной вязкости от концентрации выражается вогнутой кривой (рис. 3.7, кривая 3). Если же ионная сила раствора соли меньше ионной силы исходного раствора полиэлектролита, наблюдается выпуклая кривая разбавления (см. рис. 3.7, кривая 5). Максимум на этой кривой соответствует равенству вкладов в ионную силу раствора низкомолекулярной соли и полиэлектролита, поскольку в ходе разбавления собственная ионная сила полиэлектролита убывает, а ионная сила соли растет.

На практике выполняют разбавление водного раствора полиэлектролита растворами соли разных концентраций до тех пор, пока не получают прямолинейную зависимость (рис. 3.7, кривая 3). Это означает, что ионная сила раствора в ходе разбавления остается постоянной, а исходная ионная сила раствора соли в точности равняется ионной силе исходного раствора полиэлектролита, $I_s = I_{\text{ИЭ}}$. При использовании в качестве соли 1,1-валентного электролита (например, NaCl) будет справедливо следующее равенство:

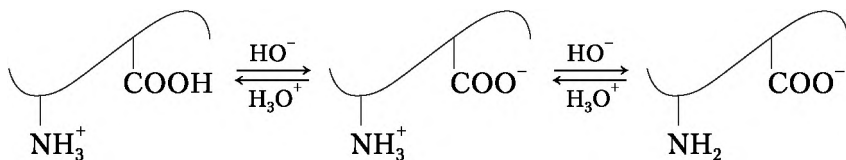
$$v_s = v_m \alpha \Phi. \quad (3.47)$$

Пользуясь выражением (3.47) и зная значение α , можно определить долю свободных противоионов Φ в растворе, а также долю сконденсированных на макроионе противоионов $(1 - \Phi)$.

3.4. Особенности поведения полиамфолитов

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. Это значит, что им в равной мере присущи все рассмотренные выше свойства линейных полиэлектролитов. Однако полиамфолиты обладают и рядом специфических свойств, обусловленных наличием в их молекулах ионогенных групп различной химической природы.

Для определенности рассмотрим полиамфолит, макромолекулы которых содержат слабо диссоциирующие карбоксильные группы $-\text{COOH}$ и аминогруппы $-\text{NH}_2$ в различных соотношениях:



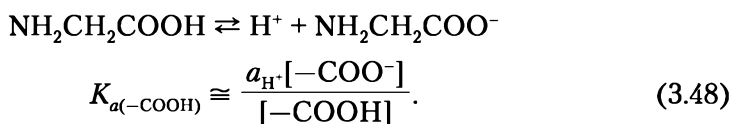
Таковыми полиамфолитами являются, например, макромолекулы водорастворимых белков. В кислой среде (сдвиг равновесия влево) диссоциация кислотных групп в значительной мере подавлена. В результате диссоциации основных групп макромолекула приобретает положительный заряд и ведет себя как поликатион. В щелочной среде (сдвиг равновесия вправо) картина обратная: диссоциируют главным образом кислотные группы, макромолекула приобретает отрицательный заряд и проявляет свойства по-

лианиона. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы.

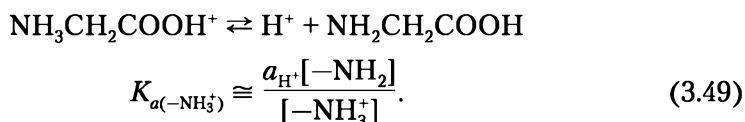
Значение рН раствора, при котором средний суммарный заряд амфолита равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или *pI*). Величина ИЭТ не зависит от концентрации амфолита и является его важнейшей константой.

Чтобы понять, почему ИЭТ является константой, рассмотрим диссоциацию простейшего низкомолекулярного амфолита с одной кислотной и одной основной группой, например глицина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$.

Кислотная диссоциация карбоксильной группы описывается следующими уравнениями:



Кислотная диссоциация аммонийной группы описывается как



Для глицина $pK_{a(-\text{COOH})} = 2,3$ и $pK_{a(-\text{NH}_3^+)} = 9,6$. Для оценки *pI* возьмем отрицательный логарифм от выражений (3.48) и (3.49):

$$pK_{a(-\text{COOH})} = \text{pH} - \log \left(\frac{[-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} \right); \quad (3.50)$$

$$pK_{a(-\text{NH}_3^+)} = \text{pH} - \log \left(\frac{[-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_3^+]} \right). \quad (3.51)$$

Просуммировав выражения (3.50) и (3.51), получим в изоэлектрической точке ($\text{pH} = pI$)

$$pK_{a(-\text{COOH})} + pK_{a(-\text{NH}_3^+)} = 2pI - \log \left(\frac{[-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_3^+]} \cdot \frac{[-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} \right). \quad (3.52)$$

Когда $\text{pH} = pI$, то $[-\text{NH}_3^+] = [-\text{COO}^-]$, и, следовательно, $[-\text{NH}_2] = [-\text{COOH}]$. Поэтому

$$\log \left(\frac{[-\text{NH}_2]}{[-\text{NH}_3^+]} \cdot \frac{[-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} \right) = 0. \quad (3.53)$$

Подставив равенство (3.53) в выражение (3.52) и переписав его относительно *pI*, окончательно получим

$$pI = \frac{pK_{a(-\text{COOH})} + pK_{a(-\text{NH}_3^+)}}{2}. \quad (3.54)$$

Для глицина, согласно выражению (3.54), $pI = (2,3 + 9,6)/2 = 5,95$.

Анализ выражения (3.54) позволяет сделать ряд важных выводов относительно ИЭТ амфолитов, справедливых, в общем случае, и для макромолекул полиамфолитов, в частности белков. Во-первых, так как для глицина $pK_{a(-\text{COOH})} < pI < pK_{a(-\text{NH}_3^+)}$, то в изоэлектрической точке и карбоксильная

группа, и аминогруппа являются заряженными, т.е. молекула амфолита является цвиттер-ионом, а не нейтральной молекулой. Во-вторых, так как pI есть некоторая функция от констант диссоциации различных групп, то ИЭТ действительно является константой, не зависящей от концентрации амфолита. Наконец, в общем случае $pI \neq 7$, и значение pI может лежать как в кислотной, так и в щелочной области, в зависимости от значений pK диссоциирующих групп. Ниже ИЭТ средний заряд молекул амфолита положителен, выше ИЭТ — отрицателен.

Изоэлектрическая точка нуклеиновых кислот лежит в области $pH = 1 \div 2$. В области обычных физиологических $pH = 5 \div 8$ нуклеиновые кислоты заряжены отрицательно за счет диссоциации остатков фосфорной кислоты в макромолекулах, диссоциация азотистых оснований при этом полностью подавлена. Именно поэтому эти макромолекулы называют кислотами, хотя с точки зрения классификации полиэлектролитов нуклеиновые кислоты относятся к полиамфолитам. Для белков разброс значений ИЭТ значительно шире, например от 1,1 для пепсина до 11,0 для лизоцима, хотя для большинства белков ИЭТ лежит в пределах $pH = 4 \div 7$.

Значение ИЭТ можно определить с помощью электрокинетических методов (в частности, электрофореза) либо косвенным путем — по изменению свойств, связанных с зарядом макромолекул. Зависимости осмотического давления, электропроводности, растворимости полиамфолитов от pH в изоэлектрической точке проходят через минимум. Для полиамфолитов, находящихся в конформации статистического клубка (синтетические полиамфолиты и денатурированные белки), ИЭТ удобно определять методом вискозиметрии.

Величина удельной (и приведенной) вязкости раствора полиамфолита в ИЭТ минимальна (рис. 3.8), поскольку полимерная цепь принимает свернутую конформацию в результате взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных групп. При удалении от ИЭТ цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный заряд (при подкислении) или суммарный отрицательный заряд (при подщелачивании) и разворачивается вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев. Величина удельной вязкости при этом возрастает. Дальнейшее удаление от ИЭТ приводит к некоторому уменьшению вязкости раствора, обусловленному эффектом конденсации противоионов. Увеличение ионной силы раствора приводит к экранированию электростатических взаимодействий внутри полиамфолитного клубка и к сглаживанию

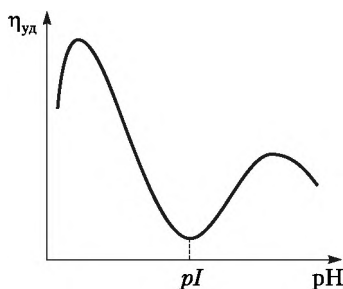


Рис. 3.8. Типичная зависимость удельной вязкости раствора неструктурированного полиамфолита от pH

зависимости удельной вязкости от рН: в точке минимума вязкость возрастает, а в максимумах — уменьшается.

Значение рН водного раствора полиамфолита при отсутствии посторонних ионов, которое определяется только диссоциацией собственных ионизационных групп, называется *изоионной точкой* (ИИТ или pS). В отличие от ИЭТ изоионная точка зависит от концентрации раствора полиамфолита.

Изоионная точка отвечает значению рН раствора, при котором избирательное поглощение ионов H^+ или HO^- полиамфолитом из раствора отсутствует. Поэтому ИИТ может быть определена, во-первых, из кривых титрования полиамфолита. Выполняя титрование при разных ионных силах раствора, получают серию кривых титрования, которые различаются наклоном в кислой и щелочной областях, но все пересекаются в одной точке, соответствующей ИИТ. Во-вторых, ИИТ можно определить путем подбора такого значения рН раствора кислоты или щелочи, которое не изменяется при добавлении полиамфолита в этот раствор. Наконец, в-третьих, ИИТ находят как рН изоионного раствора, т.е. раствора полиамфолита в воде при отсутствии посторонних ионов.

Для понимания соотношения между изoeлектрической и изоионной точками воспользуемся условием электронейтральности изоионного раствора, подразумевающим нулевой суммарный заряд раствора. Если молярная концентрация макромолекул — ν_p , а их средний заряд равен \bar{Z} и в растворе нет других ионов, кроме H^+ и HO^- от диссоциации полиамфолита и воды, тогда справедливо следующее уравнение:

$$\bar{Z}\nu_p + [H^+] - [HO^-] = 0. \quad (3.55)$$

Знак «минус» перед $[HO^-]$ учитывает отрицательный заряд гидроксид-ионов.

Из уравнения (3.55) получаем

$$\bar{Z} = \frac{[HO^-] - [H^+]}{\nu_p}. \quad (3.56)$$

Из уравнения (3.56) следует, что $pI = pS$ только тогда, когда pS (или pI) равно 7. Если $pS > 7$ ($[HO^-] > [H^+]$), то в изоионной точке макромолекулы полиамфолита заряжены положительно. Для нейтрализации положительного заряда необходимо сдвинуть рН в более щелочную область, т.е. $pS < pI$. Если $pS < 7$ ($[HO^-] < [H^+]$), полиамфолит заряжен отрицательно. Для нейтрализации отрицательного заряда необходимо сдвинуть рН в более кислую область, т.е. $pS > pI$.

Пользуясь уравнением (3.56), можно рассчитать средний заряд макромолекулы в изоионной точке при отсутствии других ионов. Например, пусть $\nu_p = 10^{-3}$ моль/л, а $pS = 4$, тогда

$$\bar{Z} = \frac{[HO^-] - [H^+]}{\nu_p} = \frac{10^{-10} - 10^{-4}}{10^{-3}} \cong \frac{-10^{-4}}{10^{-3}} \cong -0,1.$$

Это означает, что девять из 10 макромолекул нейтральны, а одна имеет заряд минус 1, т.е. полиамфолит практически не заряжен. В целом, из уравнения (3.56) следует, что если ИИТ отличается от нейтрального значения рН не больше чем на ± 4 ед. и концентрация полиамфолита достаточно вы-

сока, то заряд макромолекул в ИИТ близок к нулю, т.е. $pS \approx pI$. Это легко объяснимо, так как зарядение макромолекул сопровождается увеличением электростатической составляющей свободной энергии системы. Поэтому близкое к незаряженному состояние полиамфолита будет термодинамически наиболее выгодным при отсутствии других компонентов раствора, влияющих на равновесие ионизации макромолекул.

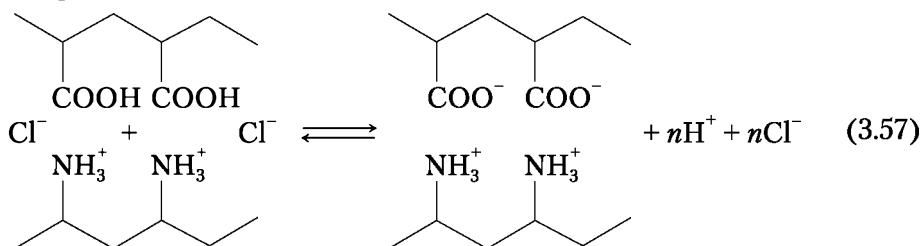
Как изoeлектрическая, так и изоионная точки растворов полиамфолитов чувствительны к присутствию неорганических солей, ионы которых могут избирательно сорбироваться на цепях полиамфолита. Если полиамфолит сорбирует одинаковое количество анионов и катионов солей, то положение изоточек не меняется. Преимущественное связывание катиона или аниона соли приводит к смещению ИЭТ и ИИТ, причем изоионная и изoeлектрическая точки смещаются по шкале рН в противоположные стороны.

Рассмотрим в качестве примера случай преимущественного связывания анионов макромолекулами полиамфолита. Последние приобретают при этом некомпенсированный отрицательный заряд. Для того чтобы средний суммарный заряд макромолекулы вновь стал равным нулю, ей нужно дополнительно сообщить некоторый положительный заряд, что достигается подкислением раствора. Следовательно, ИЭТ сместится в кислую область. Напротив, если рассматривать соотношение только ионов H^+ и HO^- в растворе, то избыточная адсорбция анионов обычно сопровождается вытеснением из клубка в раствор части гидроксид-ионов. Таким образом, собственный рН раствора полиамфолита, т.е. ИИТ, сместится в щелочную область. Аналогичные рассуждения можно привести для случая преимущественного связывания катионов. В этом случае ИЭТ смещается в щелочную, ИИТ — в кислую область.

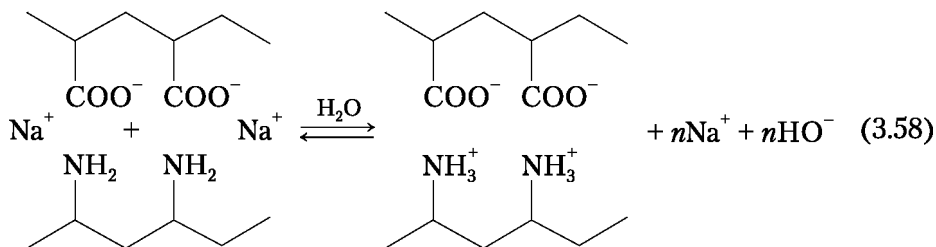
3.5. Кооперативные реакции макромолекул полиэлектролитов

Кооперативными системами называют системы, для которых состояние каждого элемента зависит от состояния системы в целом. Полимеры, все звенья (элементы) которых связаны ковалентными связями в единую цепь, являются типичными кооперативными системами. *Кооперативные реакции* (кооперативные взаимодействия с участием полимеров) — это реакции, в которые вступают одновременно все звенья макромолекулы или хотя бы сегмента. В противном случае реакция не протекает, т.е. подобные взаимодействия реализуются по принципу «всё или ничего».

Кооперативный характер взаимодействия является причиной существенного сдвига равновесия в химических реакциях ионного обмена между полиэлектролитами по сравнению с теми же реакциями их низкомолекулярных аналогов. В качестве примера рассмотрим реакции обмена между полиакриловой кислотой и солянокислой солью поливиниламина:



и между поливиниламином и полиакрилатом натрия:



В обеих реакциях равновесие заметно смещено вправо, т.е. слабая полимерная кислота эффективно вытесняет сильную низкомолекулярную кислоту из ее соли с полимерным основанием, а слабое полимерное основание эффективно вытесняет щелочь из ее соли с полимерной кислотой. Ничего подобного не наблюдается в случае низкомолекулярных соединений.

Термодинамической причиной сдвига равновесия реакций (3.57) и (3.58) вправо является выделение в раствор большого количества низкомолекулярных противоионов, иммобилизованных (сконденсированных) на свободных макроионах, что приводит к существенному выигрышу в энтропии системы. Такой выигрыш возможен только при кооперативном протекании реакции, когда солевые связи образует не одно, а сразу несколько звеньев одновременно. В случае низкомолекулярных аналогов или в случае, когда только один из компонентов является высокомолекулярным, указанный фактор отсутствует и равновесие в реакциях (3.57) и (3.58) смещено в сторону исходных реагентов.

Реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами (3.57) и (3.58) носят название *интерполиэлектrolитных реакций*, а их продуктом является *интерполиэлектrolитный солевой комплекс*. При стехиометрических соотношениях исходных полимерных компонентов и высоких степенях превращения полиэлектrolитные комплексы нерастворимы в воде, так как заряженные группы полиионов оказываются взаимно нейтрализованными и блокированными окружающими их углеводородными фрагментами основных цепей.

Степень превращения Θ в интерполиэлектrolитной реакции можно определить как долю функциональных групп, связанных солевыми связями, от общей концентрации функциональных групп любого полимера. При эквивалентных соотношениях полиэлектrolитных звеньев в смеси $\Theta = v_K/v_0$, где v_K — осново-мольная концентрация солевых связей, v_0 — исходная осново-мольная концентрация звеньев любого полиэлектrolита.

Из кривой потенциометрического титрования смеси слабой поликислоты и соли полиоснования (реакция (3.57)) щелочью (например, NaOH) можно рассчитать Θ по формуле

$$v_K = \Theta v_0 = \frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0} + [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{ПК}}, \quad (3.59)$$

где q_{NaOH} — количество введенной щелочи, моль; V_0 — объем реакционной смеси, л; $[\text{H}^+]$ — равновесная мольная концентрация протонов в растворе; $[\text{H}^+]_{\text{ПК}}$ — равновесная мольная концентрация протонов, создаваемая диссоциацией звеньев поликислоты, не включенных в комплекс.

При этом $\frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0}$ — это концентрация солевых связей, образованных за счет нейтрализации звеньев поликислоты щелочью в предположении, что все ионизированные звенья поликислоты образуют солевые связи, а $[\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{ПК}}$ — это концентрация солевых связей, образовавшихся по реакции (3.57).

Величина $[\text{H}^+]_{\text{ПК}}$ не поддается экспериментальному определению и рассчитывается по формуле

$$\frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0} [\text{H}^+]_{\text{ПК}} = \sqrt{K_0 v_0} \quad (3.60)$$

в предположении, что диссоциация полимерной кислоты описывается характеристической константой диссоциации K_0 . Такое допущение справедливо при pH смеси, равном собственному pH водного раствора поликислоты той же концентрации или меньшем его.

Для реакции (3.58) между слабым полиоснованием и солью поликислоты, протекающей в щелочной среде при титровании реакционной смеси сильной кислотой (например, HCl), степень превращения Θ определяют из формулы

$$v_K = \Theta v_0 = \frac{q_{\text{HCl}}}{V_0} + [\text{HO}^-] - [\text{OHO}^-]_{\text{ПО}}, \quad (3.61)$$

где q_{HCl} — количество введенной кислоты, моль; V_0 — объем реакционной смеси, л; $[\text{HO}^-]$ — концентрация гидроксид-ионов в растворе; $[\text{HO}^-]_{\text{ПО}}$ — концентрация гидроксид-ионов, создаваемая диссоциацией звеньев полиоснования, не включенных в комплекс.

Величину $[\text{HO}^-]_{\text{ПО}}$ рассчитывают по формуле

$$[\text{HO}^-]_{\text{ПО}} = \sqrt{K_w v_0 / K_{0(-\text{NH}_3^+)}} \quad (3.62)$$

где K_w — ионное произведение воды; $K_{0(-\text{NH}_3^+)}$ — характеристическая кислотная константа ионизации полиоснования.

Расчет по формуле (3.61) справедлив только при pH смеси, равном собственному pH водного раствора полиоснования той же концентрации, или большем его.

Зависимости Θ от pH (рис. 3.9) для реакций (3.57) и (3.58), рассчитанные по уравнениям (3.59) и (3.61) соответственно, показывают, что рассмо-

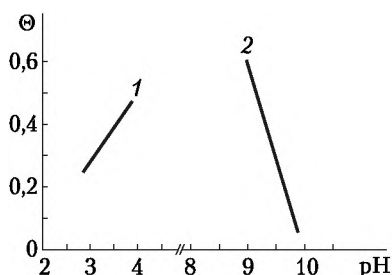
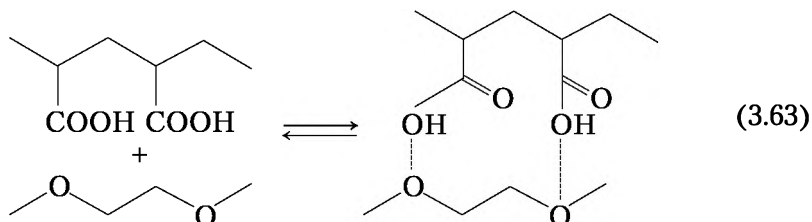


Рис. 3.9. Зависимость степени превращения Θ от pH в интерполиэлектrolитных реакциях между поликислотой и солью полиоснования (1), полиоснованием и солью поликислоты (2)

тренные реакции между полиэлектролитами протекают в относительно узких интервалах изменения pH, что является отличительной чертой кооперативных взаимодействий.

В недиссоциированном состоянии макромолекулы полиэлектролитов могут взаимодействовать за счет образования водородных связей с недиссоциирующими полимерами, такими как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др. Например, полиакриловая и полиметакриловая кислоты образуют эквиосновомольные комплексы с полиэтиленгликолем:



Комплексы поликислот с ПЭГ водорастворимы. В стабилизации комплекса ПМАК с ПЭГ, помимо водородных связей, существенную роль играют гидрофобные взаимодействия метильных групп поликислоты. Взаимное связывание полярных групп макромолекул приводит к смещению равновесия диссоциации поликислоты в сторону недиссоциированной формы, а также к гидрофобизации частиц поликомплекса и сворачиванию их в компактные клубки. Поэтому за такими реакциями можно следить как по изменению pH (при протекании реакции pH раствора увеличивается, так как поликислота становится неионизованной, рис. 3.10, а), так и по изменению вязкости растворов смесей полимеров (при протекании реакции приведенная вязкость раствора уменьшается за счет компактизации частиц комплекса, рис. 3.10, б).

О кооперативном характере реакций типа (3.63), приводящих к образованию поликомплексов, свидетельствует тот факт, что эти реакции не идут, если в качестве исходных компонентов использовать соответствующие модельные низкомолекулярные вещества или даже если только один из компонентов является полимером. В отличие от реакций образования интерполиэлектронных комплексов образование интерполимерных комплексов

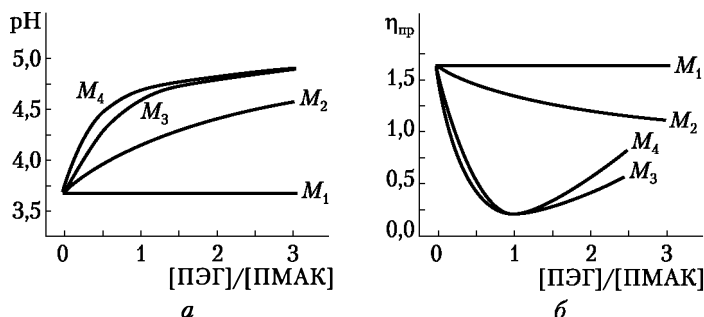


Рис. 3.10. Зависимости pH (а) и приведенной вязкости (б) водных растворов смесей ПМАК с олиго- и полиэтиленгликолями разных молекулярных масс ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$) от осново-мольного соотношения компонентов в смеси

за счет водородных связей происходит благодаря энтальпийному выигрышу. При этом проигрыш в энтропии при взаимодействии двух полимеров значительно меньше, чем при взаимодействии малых молекул с полимером, так как звенья уже связаны в цепочку в случае полимера. Малый энтропийный проигрыш при связывании полимеров приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования комплекса.

Изучая реакции олигомера и полимера при разных молекулярных массах олигомера, можно определить критическую длину цепи ($P_{кр}$), начиная с которой олигомер приобретает способность кооперативно взаимодействовать с полимером (рис. 3.11). Если при образовании интерполиэлектролитных комплексов критическая степень полимеризации составляет $P_{кр} = 6 \div 8$ звеньев, то для ПЭГ, образующего комплекс с ПМАК, $P_{кр}$ в 7 раз больше, а для ПЭГ, взаимодействующего с ПАК, $P_{кр}$ в 20 раз больше.

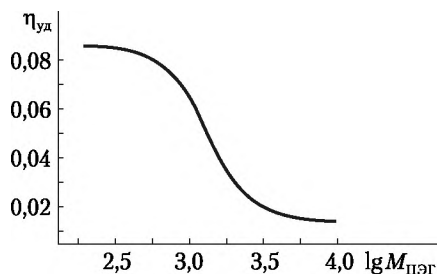


Рис. 3.11. Зависимость удельной вязкости водных растворов эквиосновомольных смесей высокомолекулярной ПМАК с олигомерами ПЭГ от молекулярной массы ПЭГ

Кооперативные взаимодействия типа «олигомер — полимер» и «полимер — полимер» играют важную роль в стабилизации различных биологических структур. Большинство нуклеиновых кислот существует в клетке только в виде интерполимерных комплексов с белками — нуклеопротеидами. Поскольку фосфатные остатки полностью диссоциированы в молекулах нуклеиновых кислот, последние представляют собой фактически полианионы, которые склонны взаимодействовать с белками основного характера, несущими положительно заряженные группы. С другими белками нуклеиновые кислоты взаимодействуют за счет образования водородных связей. Нуклеопротеиды представляют собой компактные хранилища генетической информации и могут быть даже самостоятельными живыми организмами. Например, вирусы являются нуклеопротеидами. В частности, хорошо изученный вирус табачной мозаики состоит на 9% из РНК и на 91% из белка. Палочкообразная частица вируса представляет собой спиральную молекулу РНК, окруженную белковой оболочкой.

Примеры решения задач

Пример 3.1

Определите степень связывания противоионов частично нейтрализованной полиакриловой кислоты (степень диссоциации $\alpha = 0,6$) в бессолево-м водном растворе концентрации $\nu_m = 0,02$ осново-моль/л, если осмотическое давление этого раствора при 27°C составляет 0,1 атм. Газовая постоянная $R = 0,082$ л · атм/(моль · К).

Решение. Осмотическое давление бессолевого водного раствора полиэлектrolита

$$\pi = RTv_m \alpha \Phi,$$

где Φ — осмотический коэффициент, который характеризует долю несвязанных противоионов, дающих вклад в осмотическое давление раствора полиэлектrolита.

Рассчитаем долю свободных противоионов по уравнению

$$\Phi = \pi / (RTv_m \alpha);$$

$$\Phi = 0,1 / (0,082 \cdot 300 \cdot 0,02 \cdot 0,6) = 0,34.$$

Тогда степень связывания можно определить как $(1 - \Phi) = 0,66$.

Пример 3.2

Как изменяется рН водного раствора полиакриловой кислоты (ПАК) при добавлении к нему водного раствора поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид?

Решение. При смешении разбавленных растворов полиакриловой кислоты и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид происходит кооперативное взаимодействие с образованием интерполиэлектrolитного комплекса, при котором в раствор вытесняется сильная низкомолекулярная кислота НВг, что приводит к уменьшению рН.

Пример 3.3

Как изменяется показатель a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для раствора полиакриловой кислоты (ПАК) при замене растворителя воды на диоксан?

Решение. В уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$ параметр a определяется конформацией макромолекул. В водном растворе макромолекулы ПАК несут отрицательный заряд. За счет электростатического отталкивания одноименно заряженных групп макромолекулы ПАК предпочтительно находятся в развернутых конформациях. При замене воды на диоксан диссоциация кислотных групп подавляется, и макромолекулы принимают более компактные конформации. Это приводит к уменьшению параметра a .

Пример 3.4

Изоионная точка (ИИТ) полиамфолита равна 4,0. Каково соотношение между изоионной и изоэлектрической (ИЭТ) точками этого полиамфолита?

Решение. Если ИИТ полиамфолита находится в кислой области ($\text{pH} = 4,0$), то из уравнения электронейтральности следует, что макроионы в изоионном растворе несут избыточный отрицательный заряд. Для нейтрализации этого заряда раствор необходимо подкислить. Таким образом, $\text{ИЭТ} < \text{ИИТ}$.

Контрольные вопросы и задания

3.1. Каковы особенности физико-химического поведения полиэлектrolитов по сравнению с низкомолекулярными электrolитами?

3.2. Что такое поликислоты, полиоснования, полисоли и полиамфолиты? Приведите примеры этих соединений.

3.3. Что такое ионообменные смолы? Каковы способы их получения и области применения?

3.4. Каким образом можно определить молекулярную массу полиэлектrolита, используя метод осмометрии? Выведите уравнение состояния полиэлектrolита в водном солевом растворе.

3.5. Каковы особенности диссоциации полиэлектrolитов, обладающих вторичной структурой?

3.6. В чем заключаются различия физико-химического поведения полиэлектrolитов в бессолевых и солевых растворах? Выведите уравнение зависимости осмотического давления от концентрации для бессолевого и солевого растворов.

3.7. Каковы природа и механизм кооперативных реакций между макромолекулами полиэлектролитов?

3.8. Что такое интерполиэлектролитные комплексы и каковы области их применения?

3.9. В чем заключается эффект Доннана для водно-солевых растворов полиэлектролитов? Выведите уравнение для отношения Доннана r_D и поясните физический смысл этой величины.

3.10. Что такое изоэлектрическая и изоионная точки? Приведите факторы, влияющие на эти параметры.

Глава 4

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности механического поведения полимерных тел: высокоэластичность, вынужденная эластичность, вязкоупругость;
- механизмы деформации и релаксации полимеров в аморфном и кристаллическом фазовых состояниях;
- основные теории прочности материалов;

уметь

- оценивать основные механические параметры полимерного материала (модуль упругости, предел вынужденной эластичности, прочность) на основе результатов механических испытаний;
- анализировать данные кинетических исследований кристаллизации полимеров с целью определения механизма зародышеобразования и характера роста кристаллов;
- определять температуры релаксационных и фазовых переходов, используя механические и теплофизические методы исследования;

владеть

- основными теориями, механизмами и структурными моделями, описывающими физико-механическое поведение полимерных тел;
 - основами методов физико-механического и структурного исследования полимеров;
 - современной методологией производства полимерных материалов с заданным комплексом свойств.
-

4.1. Основные понятия и определения

Механические свойства физических тел, в том числе и полимеров, определяют их отклик на внешнее силовое воздействие. Под действием приложенного *напряжения* $\sigma = F/S_{\text{п.с}}$, где F — приложенная сила, $S_{\text{п.с}}$ — площадь поперечного сечения образца, физическое тело меняет размеры (деформируется). Величину *деформации* оценивают как относительное изменение размеров тела. Например, в случае одноосного растяжения деформацию определяют как

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

где l — линейный размер деформированного тела; l_0 — исходный линейный размер.

Взаимосвязь напряжения и деформации описывается двумя базовыми законами:

- для идеально упругих тел — *законом Гука*

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (4.1)$$

где E — модуль упругости или модуль Юнга;

- для идеальных жидкостей — *законом Ньютона*

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (4.2)$$

где η — вязкость жидкости; $d\varepsilon/dt$ — скорость деформации или скорость вязкого течения.

В подавляющем большинстве случаев поведение реальных конденсированных тел, особенно полимеров, является комбинацией упругости и вязкого течения. Такое поведение обозначают как *вязкоупругость*, а подобные тела называют *вязкоупругими*.

С понятием «вязкоупругость» неразрывно связано понятие «релаксация».

-
- **Релаксация** — это процесс перехода физического тела или, в общем случае, системы из неравновесного состояния в равновесное.
-

Релаксационная природа вязкоупругости подробно обсуждается в подпараграфе 4.2.2. Здесь же отметим, что для вязкоупругих тел подобные переходы протекают не мгновенно, а требуют порой довольно длительного времени. Например, если наблюдать за куском битума в течение часа, то за этот промежуток времени он полностью сохранит свой объем и форму, что является признаком твердого тела. Растекание битума при комнатной температуре под действием собственного веса, т.е. жидкоподобное поведение, станет заметным лишь при увеличении времени наблюдения до нескольких недель. Тот же битум при очень быстром (ударном) нагружении продемонстрирует отклик, типичный для упругого твердого тела и описываемый законом Гука. При таком же силовом воздействии, но приложенном к образцу в течение длительного времени, битум потечет, как вязкая жидкость, в соответствии с законом Ньютона.

Еще в XIX в. для объяснения зависящего от времени вязкоупругого отклика природных смол, гудрона, битума, дегтя и т.д. выдающийся британский физик, математик и механик Д. К. Максвелл предложил механическую модель, представляющую собой последовательно соединенные пружину (упругий элемент с модулем упругости E) и поршень в жидкости (вязкостный элемент с вязкостью η) (рис. 4.1, а).

При растяжении общая деформация *модели Максвелла* складывается из упругой деформации пружины $\varepsilon_{\text{упр}}$ и деформации ε_{η} , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}.$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (4.3)$$

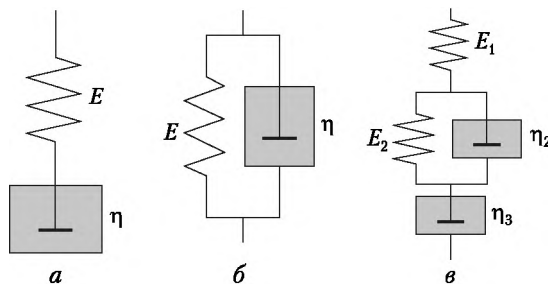


Рис. 4.1. Модели вязкоупругого тела:

а — модель Максвелла; *б* — модель Фойгта — Кельвина; *в* — комбинированная модель

или

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}. \quad (4.4)$$

В модели Фойгта — Кельвина те же элементы соединены параллельно (рис. 4.1, б), и общая деформация модели при ее растяжении равна упругой и вязкостной составляющим:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} = \varepsilon_{\eta},$$

а общее напряжение является суммой напряжения $\sigma_{\text{упр}}$, необходимого для деформации пружины, и напряжения σ_{η} , требуемого для перемещения поршня в вязкой жидкости:

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\eta}.$$

Принимая во внимание законы Гука и Ньютона, получаем

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{или} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - E\varepsilon}{\eta}. \quad (4.5)$$

Рассмотренные модели адекватно отражают те или иные аспекты механического поведения вязкоупругих тел (см. подпараграф 4.2.4). Более сложные механические модели представляют собой различные комбинации упругого и вязкостного элементов. Один из наиболее удачных вариантов комбинированных моделей приведен на рис. 4.1, в.

Основные механические характеристики полимеров (прочность, модуль упругости, пластичность и т.п.) определяются совокупностью внешних условий эксплуатации (температура, влажность, скорость или длительность силового воздействия и пр.) и физических параметров материала (температуры фазовых и релаксационных переходов, гидрофильность, сорбционные свойства и т.д.).

Для учета перечисленных факторов используют понятие «*физико-механическое поведение полимеров*», подразумевая под этим, во-первых, изменение какой-либо механической характеристики материала при изменении какого-либо физического параметра эксплуатации и, во-вторых, комплекс физических и механических свойств материала.

В основе современного материаловедения лежит тезис о взаимосвязи «структура — свойство». Макроскопические эксплуатационные свойства материала определяются его микроскопической структурой. Иными слова-

ми, сформировать требуемый комплекс свойств материала можно лишь за счет создания строго определенной микроструктуры.

Для полимеров понятие «структура» значительно шире, чем для низкомолекулярных тел. Макромолекула уже является строго структурированным образованием (см. гл. 1): последовательность повторяющихся мономерных звеньев формирует квазинезависимый сегмент, а последовательность сегментов формирует макромолекулу.

С позиций конформационной изомерии макромолекула может принимать различные формы, из которых базовыми являются стержень, клубок и глобула (см. параграф 1.3). Очевидно, что механическое поведение этих цепных конструкций и материалов на их основе сильно различается. Предельно *ориентированный* полимерный материал, построенный путем параллельной укладки стержнеобразных макромолекул, обладает высокой прочностью при растяжении вдоль оси ориентации, но низким сопротивлением деформациям сжатия. Сжимаемость материала, построенного из плотноупакованных глобул, низка, а растяжение за счет разворачивания глобул легко протекает при довольно низких величинах напряжения. Материал, построенный из взаимопроникающих клубков, легко сжимается и растягивается.

Конфигурационная изомерия макромолекул (см. параграф 1.2) оказывает решающее влияние на формирование надмолекулярной структуры полимера. Регулярные полимеры кристаллизуются с образованием разнообразных морфологических типов. Если регулярность строения цепи отсутствует, полимер может существовать лишь в аморфном фазовом состоянии.

В связи с вышеизложенным данная глава посвящена структурному анализу физико-механического поведения полимеров.

4.2. Аморфные полимеры

4.2.1. Структура аморфных полимеров

Вопрос о физической структуре *аморфных полимеров*, равно как и о структуре аморфных тел, до сих пор остается предметом теоретических и экспериментальных исследований. Устоявшиеся представления сводятся к следующему. Во-первых, для аморфных полимеров характерен ближний порядок в расположении фрагментов макромолекул. Размер областей ближнего порядка сопоставим с размером сегментов гибкоцепных полимеров и лежит в пределах десятка нанометров. Во-вторых, физическую структуру аморфных полимеров трактуют с позиций *сетки зацеплений* и *флуктуационной сетки* (рис. 4.2).

Узлами физической сетки являются зацепления макромолекул (рис. 4.2, б), а также упорядоченные кластеры (λ -структуры), построенные из сегментов макромолекул в складчатой (рис. 4.2, в), выпрямленной (рис. 4.2, г) или глобулярной (рис. 4.2, д) конформации. Лямбда-структуры формируют флуктуационную сетку, и в результате теплового движения происходят их непрерывное образование и диссипация.

Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кластеров или, иными словами, проходит через несколько кластеров.

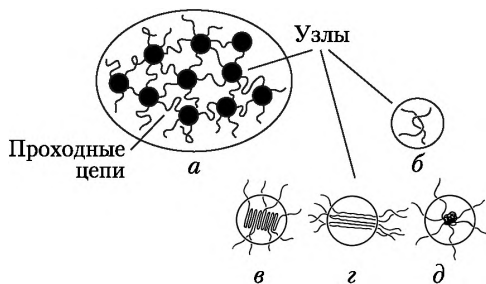


Рис. 4.2. Схематическое изображение структуры аморфного полимера

-
- **Проходные цепи** — это участки макромолекул, соединяющие кластеры друг с другом.
-

Таким образом, флуктуационная сетка является кинетически, а не термодинамически стабильной системой: время жизни кластера уменьшается по мере роста температуры. По некоторым оценкам, для аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии (см. ниже) время «оседлой» жизни сегмента в пределах проходной цепи составляет 10^{-6} – 10^{-4} с, а внутри узла — 10 – 10^4 с. Для низкомолекулярных жидкостей время «оседлой» жизни молекул составляет 10^{-10} – 10^{-8} с.

4.2.2. Молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел

Макроскопическая деформация физических тел, т.е. изменение их размеров и формы, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических структурных элементов, составляющих данное тело. Введем понятие «кинетическая единица».

-
- **Кинетическая единица** — это структурный элемент, участвующий в элементарном акте деформации и обладающий колебательными и поступательными степенями свободы.
-

Очевидно, что для низкомолекулярных аморфных соединений кинетической единицей является молекула.

При данной температуре T в твердом теле молекулы совершают колебания около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний определяется тепловой энергией kT . При повышении температуры амплитуда колебаний возрастает, и при условии $kT \geq E_a$ становится возможным переход молекул из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера E_a . Подобный переход представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса (рис. 4.3).

Температуру, при которой начинается течение низкомолекулярного аморфного тела, называют *температурой текучести* T_t (температура перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое) либо *температурой стеклования* T_c (температура перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние).

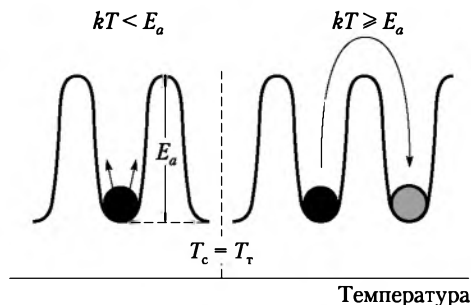


Рис. 4.3. Молекулярный механизм течения

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую (элементарный акт течения) происходит не мгновенно, а требует определенного времени τ . В связи с этим проявление процесса течения определяется соотношением времени t наблюдения и временем поступательного перемещения кинетической единицы. Если $t \gg \tau$, то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение, и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму.

Рассмотрим деформацию твердого тела под действием приложенного напряжения при температуре, много меньшей температуры стеклования или температуры текучести. В этом температурном интервале для кинетических единиц термически активированы лишь колебания около положения равновесия. В условиях внешнего силового воздействия твердое тело находится под действием двух полей — теплового kT и механического $\gamma\sigma$, где γ — коэффициент.

1. Если сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ($kT + \gamma\sigma < E_a$) (рис. 4.4, а), то наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что, тем не менее, приводит к появлению определенной деформации ϵ . При этом механическая работа тратится на преодоление сил взаимодействия между кинетическими единицами. При разгрузке кинетические единицы возвращаются в исходное положение, что обуславливает обратимый характер деформаций. Подобное деформационное поведение является *упругим* и подчиняется закону Гука. Упругие деформации имеют энерги-

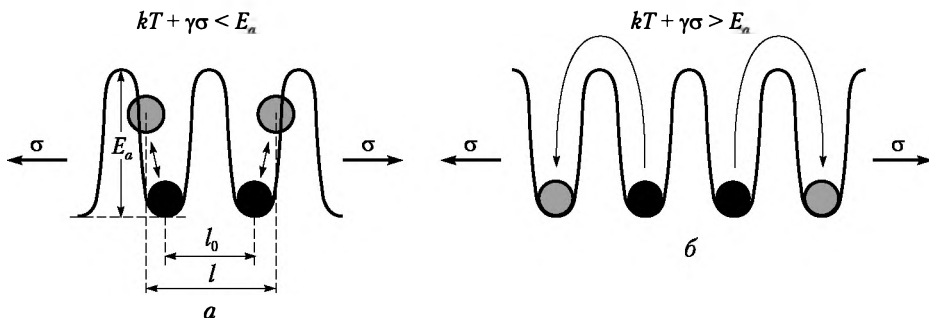


Рис. 4.4. Молекулярный механизм упругой (а) и пластической деформации (б)

ческую природу, так как определяются энергетикой межмолекулярного взаимодействия, а мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости. По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, и модуль упругости тела уменьшается.

2. Если сумма термической и механической энергий больше величины активационного барьера ($kT + \gamma\sigma > E_a$) (рис. 4.4, б), в этом случае становятся возможными взаимные смещения кинетических единиц за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т.е. деформация течения, которая для твердых тел называется *пластической деформацией*. Пластическая деформация необратима, так как при разгрузке кинетические единицы не возвращаются в исходные положения. Очевидно, что развитие пластической деформации наблюдается только тогда, когда набрана сумма термической и механической энергий, сопоставимая с величиной активационного барьера ($kT + \gamma\sigma \sim E_a$). По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы американским физикохимиком Г. Эйрингом (для течения вязких жидкостей) и советским физиком А. П. Александровым (для пластической деформации полимеров) в виде выражения

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (4.6)$$

где $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$ — скорость течения или скорость пластической деформации; $\dot{\epsilon}_0$ — предэкспонента.

Как было сказано выше, переходы кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, определяющие пластическую деформацию, происходят не мгновенно, а в течение определенного времени τ . Поэтому развитие пластической деформации определяется соотношением времени t и времени деформирования или времени приложения напряжения t . Даже при выполнении условия $kT + \gamma\sigma > E_a$, если $t \ll \tau$, пластическая деформация не успевает развиться, и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Пластическая деформация реализуется только при условии $t \gg \tau$.

Взаимосвязь между временем нагружения t и временем поступательного перемещения кинетической единицы τ определяется *числом Деборы*, введенным в 1962 г. австрийским инженером М. Рэйнером:

$$De = \tau/t. \quad (4.7)$$

Материал считается идеально упругим, если $De \rightarrow \infty$. Для идеальной жидкости $De \rightarrow 0$, для вязкоупругих тел (в первую очередь, для полимеров) $De \sim 1$.

Резюмируем вышесказанное. Итак, для низкомолекулярных тел существует два базовых вида деформаций — упругие и пластические. Природа упругих обратимых деформаций связана с колебательными перемещениями кинетической единицы (молекулы) около положения равновесия. Пластические деформации развиваются за счет поступательных перемещений кинетической единицы с преодолением активационного барьера.

Переход от упругих деформаций к пластическим определяется температурой и временем нагружения, по мере увеличения которых в аморфном теле начинают превалировать пластические деформации. В общем случае поведение аморфных тел является комбинацией упругих и пластических деформаций, т.е. вязкоупругим.

В рамках молекулярно-кинетического анализа физико-механического поведения материала первоочередной задачей является определение кинетической единицы. Для низкомолекулярных тел кинетической единицей является молекула. Ситуация осложняется при переходе к полимерам вследствие их цепного строения.

Очевидно, что кинетическими единицами могут служить, собственно, макромолекулы (макромолекулярные клубки), способные перемещаться друг относительно друга. В индивидуальной макромолекуле можно выделить *кинетические сегменты* — минимальные отрезки цепи, способные к поступательным перемещениям, активированным температурой или внешним напряжением.

Таким образом, в отличие от низкомолекулярных тел в полимерах существуют два типа кинетических единиц — кинетический сегмент и макромолекулярный клубок.

Тогда при приложении внешнего напряжения в полимерах возможно развитие:

- а) деформации течения за счет перемещения макромолекулярных клубков друг относительно друга (т.е. за счет смещения их центров масс);
- б) специфической деформации за счет разворачивания клубков, обусловленной только перемещениями сегментов (сегментальной подвижностью), без смещения центров масс макромолекулярных клубков;
- в) деформации, включающей комбинацию двух вышеуказанных случаев.

Для более подробного молекулярно-кинетического анализа поведения аморфных полимеров привлечем результаты ряда экспериментальных методов исследования.

4.2.3. Термомеханический анализ

Принцип *термомеханического метода исследования* заключается в следующем. При температуре T_1 на образец воздействуют постоянным напряжением σ в течение определенного времени t и фиксируют развивающуюся в данных условиях деформацию ϵ . После этого снимают напряжение и повторяют эксперимент при другой температуре T_2 и том же напряжении и т.д. Время термостатирования, время воздействия приложенного напряжения и разность температур между двумя соседними измерениями ($\Delta T = T_2 - T_1$) сохраняются постоянными в ходе всего эксперимента. В результате получают термомеханическую кривую — зависимость деформации от температуры (рис. 4.5).

Для низкомолекулярных веществ типичная термомеханическая кривая приведена на рис. 4.5, а. Данная кривая характеризуется ярко выраженным перегибом, природа которого может быть интерпретирована следующим образом.

Как было указано выше при обсуждении молекулярного механизма поведения низкомолекулярного аморфного тела, резкое возрастание его деформируемости при повышении температуры связано с переходом из твер-

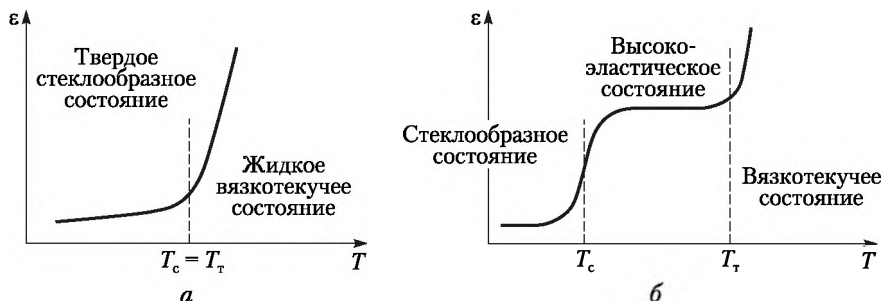


Рис. 4.5. Типичные термомеханические кривые для низкомолекулярного аморфного тела (а) и аморфного полимера (б)

дого агрегатного состояния в жидкое, который наблюдается при температуре текучести T_r . С позиций физических состояний это переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние, который происходит при температуре стеклования T_c .

Для низкомолекулярных тел температура стеклования совпадает с температурой текучести, так как молекулярно-кинетическая природа данных переходов одина и связана с «размораживанием» подвижности молекул. При температуре, соответствующей точке перегиба, в данных условиях молекулы приобретают поступательные степени свободы, т.е. возможность перехода из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера. Это обуславливает развитие в образце деформации течения.

Для аморфного полимера термомеханическая кривая имеет принципиально иной вид (рис. 4.5, б). В этом случае T_c и T_r не совпадают, и в интервале между ними наблюдается новое, *высокоэластическое, состояние*, для которого характерны большие (сотни процентов) обратимые высокоэластические деформации. Анализ полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что появление высокоэластического состояния обусловлено переходом от низкомолекулярных тел к полимерным. Для проверки этого предположения проведем термомеханический анализ образцов одного полимергомологического ряда (рис. 4.6).

Для образцов с низкой молекулярной массой ($M_1 - M_3$) наблюдаются только стеклообразное и текучее состояния. Температуры стеклования и текучести образцов совпадают, что характерно для типичных низкомолекулярных веществ. При этом увеличение молекулярной массы от M_1 к M_3 сопровож-

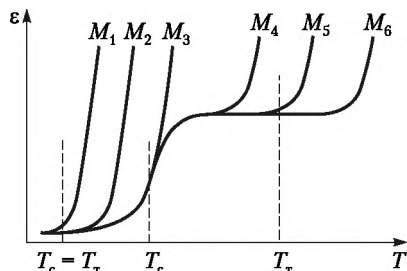


Рис. 4.6. Термомеханические кривые аморфных полимергомологов с молекулярными массами $M_1 < M_2 < \dots < M_6$

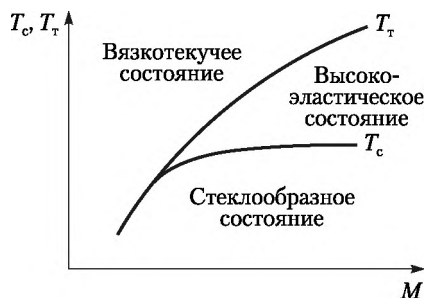


Рис. 4.7. Зависимость температур стеклования и текучести от молекулярной массы полимера

дается повышением указанных температур. Увеличение молекулярной массы до M_4 , M_5 и т.д. приводит в росту T_t при постоянстве T_c . Как результат, температурный интервал высокоэластического состояния закономерно увеличивается. Зависимость температур стеклования и текучести от молекулярной массы показана на рис. 4.7.

Итак, появление высокоэластического состояния наблюдается, когда длина цепной молекулы достигает определенной критической величины. С точки зрения молекулярно-кинетической теории полученные результаты можно объяснить следующим образом.

При $T < T_c$ в аморфных полимерах «заморожена» подвижность обеих кинетических единиц — сегментов и макромолекулярных клубков. При $T = T_c$ происходит термическая активация сегментальной подвижности. Иными словами, высокоэластическая деформация определяется деформацией макромолекулярного клубка за счет поступательных перемещений составляющих его кинетических сегментов. При этом подвижность самих макромолекулярных клубков в данных условиях «заморожена». При $T > T_t$ подвижность макромолекулярных клубков термически активирована, в результате чего развивается деформация течения за счет поступательных перемещений клубков друг относительно друга.

С этой точки зрения, критическая длина цепи, начиная с которой проявляется высокоэластическое состояние, сопоставима с длиной сегмента. Дальнейший ее рост приводит лишь к увеличению количества сегментов в макромолекуле. Очевидно, что длина цепи не влияет на термическую активацию подвижности отдельного кинетического сегмента, и T_c уже не изменяется.

При этом увеличение длины цепи сопровождается заметным возрастанием размера клубка. В результате активационный барьер, контролирующий поступательные перемещения макромолекулярных клубков, повышается, и развитие деформации течения требует более высоких температур, т.е. T_t закономерно увеличивается.

Таким образом, результаты термомеханического анализа свидетельствуют о том, что, в отличие от низкомолекулярных аморфных тел, для аморфных полимеров наблюдаются три физических (релаксационных) состояния — стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Рассмотрим физико-механическое поведение аморфных полимеров во всех этих состояниях, начиная с высокоэластического состояния как состояния, специфического для полимерных веществ.

4.2.4. Физико-механическое поведение аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии

Высокоэластическое состояние аморфных полимеров реализуется в интервале температур от T_c до T_g . Полимеры в высокоэластическом состоянии называют *каучуками* или *эластомерами*. Отличительной особенностью каучуков является способность к огромным (сотни процентов) обратимым высокоэластическим деформациям. Молекулярно-кинетическая природа такого поведения связана с деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, что является следствием цепной химической структуры полимеров.

4.2.4.1. Природа высокоэластичности

В первом приближении определим *упругость* как способность к обратимым деформациям, т.е. способность деформированного тела полностью восстанавливать исходные размеры и форму после снятия нагрузки. Такое поведение характерно для двух групп физических тел — кристаллов и газов.

В кристаллической решетке структурные элементы (молекулы, атомы или ионы) под действием внешнего напряжения смещаются относительно своего равновесного положения. При этом приложенная механическая энергия тратится на работу против сил их межмолекулярного, межатомного или межионного взаимодействия. При разгрузке структурные элементы возвращаются в исходные равновесные положения, обеспечивая макроскопическое восстановление исходных размеров и формы данного тела.

Таким образом, для кристаллов обратимость деформации имеет ярко выраженную энергетическую природу. Упругое поведение кристаллов подчиняется закону Гука, а их упругое сопротивление количественно описывается модулем упругости. Отметим, что гуковская упругость кристаллов наблюдается лишь при очень малых деформациях, не превышающих десятых долей процента.

Сжатие (деформация) газа сопровождается уменьшением его объема и ростом давления. При разгрузке газ стремится принять исходный объем, демонстрируя обратимость деформации. Однако, в отличие от кристаллов, это поведение обусловлено не энергетикой взаимодействия между молекулами газа, а их тепловым движением, т.е. упругость газа имеет ярко выраженную кинетическую природу.

Разница в природе гуковской упругости кристаллов и упругости газа четко проявляется при изучении влияния температуры на механический отклик данных тел. В случае кристаллов рост температуры приводит к увеличению колебаний молекул, атомов или ионов около положения равновесия, и, как результат, к ослаблению энергии взаимодействия между этими структурными элементами. Вследствие этого упругое сопротивление кристалла и его модуль упругости уменьшаются. Кроме того, упругая деформация кристаллов характеризуется эндотермическим эффектом, и в процессе нагружения образец кристалла охлаждается, а при снятии нагрузки образец нагревается, т.е. наблюдается экзотермический эффект. Для газов поведение противоположное: повышение температуры сопровождается увеличением интенсивности теплового движения молекул и закономерным

ростом упругого сопротивления внешнему воздействию. Таким образом, модуль упругости газа при нагревании растёт.

Обсудим природу упругости с позиций термодинамики.

Если работа совершается над системой, изменение внутренней энергии dU есть сумма тепла, подведенного к системе, dQ и работы, совершаемой над системой, dA :

$$dU = dQ + dA. \quad (4.8)$$

При этом

$$\begin{aligned} dQ &= TdS; \\ dA &= fdl - pdV, \end{aligned} \quad (4.9)$$

где dS — изменение энтропии; f — внешняя сила; dl — изменение линейного размера деформируемого тела; p — внешнее давление; dV — изменение объема деформируемого тела.

При изотермической упругой деформации твердого тела вклад члена pdV в выражение (4.9) пренебрежимо мал по сравнению со вкладом члена fdl . Например, при деформации каучуков вклад pdV в общую работу в 10^3 – 10^4 меньше, чем вклад fdl . Учитывая это, запишем

$$fdl = dU - TdS. \quad (4.10)$$

После дифференцирования получим

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,v} \quad (4.11)$$

или

$$f = f_U + f_S, \quad (4.12)$$

где $f_U = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,v}$ и $f_S = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,v}$.

Для изотермического сжатия газов работа, совершаемая над системой, выражается как $dA = pdV$, и внешнее давление может быть записано как

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (4.13)$$

или

$$p = p_U + p_S, \quad (4.14)$$

где $p_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ и $p_S = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$.

Таким образом, термодинамический анализ предсказывает существование двух составляющих внешней нагрузки, вызывающей упругую деформацию, — силы или давления, приводящих к изменению внутренней энергии (f_U или p_U) и энтропии (f_S или p_S).

В случае идеального кристалла его упругий отклик контролируется энергией взаимодействия между молекулами, атомами или ионами без заметных перемещений данных структурных элементов друг относительно друга. В результате $f_S \rightarrow 0$, и *идеальная гуконская упругость связана только*

с изменением внутренней энергии тела. В противоположность этому, при сжатии идеального газа изменение межмолекулярного взаимодействия не наблюдается ($p_v \rightarrow 0$), и упругий отклик полностью определяется перестановками молекул в результате их теплового движения. С этой точки зрения, *упругость газа имеет ярко выраженную энтропийную природу*.

Взаимодействия между фрагментами изолированного макромолекулярного клубка практически отсутствуют, а его деформация (растяжение или сжатие) определяется взаимными перегруппировками кинетических сегментов. В этом случае следует ожидать, что деформация макромолекулярного клубка сопровождается изменением не его внутренней энергии ($f_v \rightarrow 0$), а энтропии аналогично поведению газов.

Согласно *уравнению Больцмана* энтропия системы выражается как

$$S = k \ln \Omega, \quad (4.15)$$

где k — константа Больцмана; Ω — термодинамическая вероятность, т.е. количество перестановок кинетических единиц, возможных в данных условиях.

В применении к макромолекулярному клубку термодинамическая вероятность представляет собой количество разрешенных конформаций при заданном наборе внешних условий. Иными словами, уравнение Больцмана позволяет связать энтропию с набором разрешенных конформаций макромолекулярного клубка.

В равновесных условиях макромолекулярный клубок принимает наиболее выгодное с термодинамической точки зрения состояние, которому отвечает максимум термодинамической вероятности, т.е. максимальное количество возможных перестановок кинетических сегментов (конформаций). В этих условиях клубок характеризуется средним размером, который обычно оценивают как среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\sqrt{h_0^2}$.

Представим макромолекулярный клубок как последовательность N сегментов длиной A , среднеквадратичное расстояние между концами цепи которого равно $\sqrt{h^2} = \sqrt{NA}$ (см. параграф 1.3). Каждое состояние, или каждая конформация, макромолекулярного клубка, характеризующееся определенным размером $\sqrt{h^2}$, связано с термодинамической вероятностью распределением Гаусса

$$\Omega = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} e^{-b^2 h^2}, \quad (4.16)$$

где b — константа. Для свободно сочлененной цепи

$$b^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{NA^2}.$$

Типичное гауссово распределение показано на рис. 4.8. С увеличением расстояния между концами цепи значение термодинамической вероятности проходит через максимум, что соответствует наиболее вероятному с термодинамической точки зрения состоянию или размеру макромолекулярного клубка, характеризующемуся максимумом энтропии. Именно это состояние принимает изолированный макромолекулярный клубок в равновесных условиях.

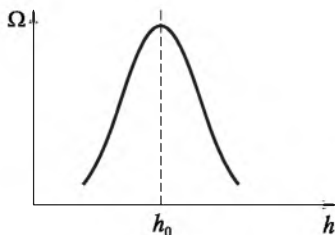


Рис. 4.8. Типичное гауссово распределение расстояний между концами цепи

Количественно наиболее вероятный размер макромолекулярного клубка выражается как

$$h_0 = \frac{1}{b} = \left(\frac{2N}{3} \right)^{1/2} A. \quad (4.17)$$

С учетом выражений (4.15) и (4.16) запишем

$$S = c - kb^2h^2, \quad (4.18)$$

где c — константа.

При деформации (растяжении или сжатии) клубка, т.е. при увеличении или уменьшении расстояния между его концами, термодинамическая вероятность и, следовательно, энтропия понижаются (см. рис. 4.8), что компенсируется приложенной механической энергией. При снятии нагрузки деформированный макромолекулярный клубок возвращается в состояние, соответствующее максимуму термодинамической вероятности и энтропии, принимая исходный наиболее вероятный размер $\sqrt{h_0^2}$. Иными словами, деформация макромолекулярного клубка имеет обратимый характер, и движущей силой этого процесса является энтропийный фактор.

С учетом выражения (4.11) запишем

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = 2kTb^2h. \quad (4.19)$$

Подстановка величины наиболее вероятного расстояния между концами цепи дает

$$f = \frac{2kT}{h_0} \frac{h}{h_0}. \quad (4.20)$$

Аналогично закону Гука полученное выражение предсказывает линейную зависимость между приложенной силой f и деформацией h/h_0 с коэффициентом пропорциональности $2kT/h_0$, который можно рассматривать как модуль упругости макромолекулярного клубка:

$$E = \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}k}{\sqrt{NA}} T. \quad (4.21)$$

Приведенный термодинамический и статистический анализ поведения изолированного макромолекулярного клубка позволяет сделать следующие выводы о механизме высокоэластической деформации:

1) деформация (растяжение или сжатие) изолированного макромолекулярного клубка сопровождается возмущением его равновесного термодинамического состояния за счет уменьшения энтропии;

2) эта потеря энтропии компенсируется приложенной механической энергией;

3) при снятии нагрузки деформированный клубок возвращается в равновесное состояние, характеризуемое максимумом энтропии, и наблюдается полное восстановление исходных размеров клубка, что показывает обратимый характер деформации;

4) движущей силой этого процесса является энтропийный фактор как следствие цепной химической природы полимеров;

5) модуль упругости макромолекулы обратно пропорционален длине цепи и прямо пропорционален температуре.

Попытаемся применить закономерности, наблюдаемые в случае изолированного макромолекулярного клубка, для объяснения высокоэластичности реальных каучуков.

Очевидно, что в реальном каучуке макромолекулы не изолированы, и их клубки взаимопроникают друг в друга, что приводит к возникновению взаимодействия между отдельными фрагментами макромолекул. Поэтому поведение макромолекул в каучуке заметно отличается от поведения рассмотренного выше изолированного клубка, для которого взаимодействия между отдельными фрагментами практически отсутствуют. В частности, энергетические взаимодействия, имеющие место в реальном материале, в значительной степени ограничивают сегментальную подвижность. Однако даже в этом случае поведение отдельного клубка в каучуке качественно аналогично поведению изолированного клубка. Это позволяет применить приведенные выше теоретические закономерности для описания высокоэластичности реального каучука. Для подтверждения этого заключения рассмотрим следующие экспериментальные данные.

1. Теоретическое заключение относительно энтропийной природы высокоэластичности предсказывает понижение модуля упругости каучука по мере увеличения длины цепи (выражение (4.21)), что и наблюдается экспериментально. Так, для типичных эластомеров модуль упругости чрезвычайно мал и составляет величины $(2-3) \cdot 10^{-4}$ ГПа, что сопоставимо с модулем упругости газов.

2. При нагреве модуль упругости каучуков растет, что согласуется с теорией высокоэластичности (см. выражение (4.21)).

3. Для каучуков вклад энтропийной f_s и энергетической f_u компонент во внешнюю упругую силу f (выражение (4.12)) может быть легко оценен из экспериментальной кривой растяжения. В общем случае для данных материалов вклад энтропийной компоненты составляет 85—95%, что подтверждает энтропийную природу высокоэластической деформации.

4. Деформация каучука сопровождается экзотермическим эффектом, а восстановление деформированного каучука — эндотермическим эффектом аналогично поведению газа и прямо противоположно поведению газовых тел.

4.2.4.2. Вязкоупругие свойства линейных каучуков

Высокоэластичность является отличительным свойством каучуков, однако их физико-механическое поведение гораздо сложнее. Каучуки представляют собой типичные вязкоупругие тела. Для более подробного анализа их

вязкоупругого поведения рассмотрим результаты двух экспериментальных методов исследования — релаксации напряжения и релаксации деформации (ползучесть).

Напомним, что *релаксация* — это переход системы или физического тела (в нашем случае, каучука) из неравновесного в равновесное состояние. Экспериментально для изучения релаксационного поведения тестовый образец «выводят» из состояния равновесия резким внешним воздействием (деформацией или нагружением). В условиях «возмущения» материал стремится перейти в равновесное состояние, и этот процесс отслеживают по временной зависимости какого-либо физического параметра.

В эксперименте по *релаксации напряжения* при данной температуре образец каучука быстро деформируют до заданной величины деформации ϵ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающего в полимере напряжения σ от времени. Для линейного несшитого каучука с течением времени напряжение понижается до нуля (рис. 4.9).

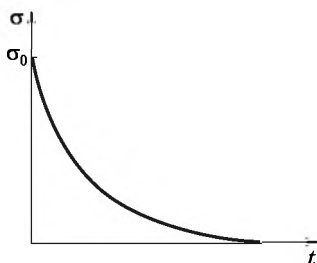


Рис. 4.9. Типичная кривая релаксации напряжения для линейного каучука

Качественно экспериментально наблюдаемое поведение описывается моделью Максвелла (см. параграф 4.1, рис. 4.1, а).

В условиях эксперимента $\epsilon = \text{const}$ и $d\epsilon/dt = 0$. В результате выражение (4.4) записывается как

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\eta/E}.$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = -\frac{t}{\eta/E}$$

или

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\eta/E}}, \quad (4.22)$$

где σ_0 и σ_t — начальное и текущее напряжение соответственно.

Выражение (4.22) свидетельствует об экспоненциальном уменьшении напряжения за счет упругого отклика пружины, заторможенного перемещением поршня в вязкой среде.

Для модели Максвелла отношение η/E в показателе степени является константой, контролирующей скорость релаксации. Это отношение имеет размерность времени и было названо *временем релаксации* модели τ . В этом случае выражение (4.22) записывают в виде

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.23)$$

Из выражения (4.23) следует формальное определение времени релаксации: когда $t = \tau$, текущее напряжение $\sigma_t = \sigma_0/e$. Дадим это определение иными словами.

-
- **Время релаксации** — это время, в течение которого макроскопический параметр уменьшается в e раз.
-

Влияние температуры на время релаксации описывает выражение

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.24)$$

где E_a — энергия активации релаксации; τ_0 — предэкспонента.

Очевидно, что при увеличении температуры время релаксации уменьшается.

С молекулярно-кинетических позиций макроскопическая релаксация, экспериментально фиксируемая по уменьшению напряжения в образце каучука, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических кинетических единиц — сегментов и макромолекулярных клубков. В условиях эксперимента каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок стремятся «отрелаксировать», т.е. перейти в наиболее равновесное состояние. Элементарные переходы сегментов и клубков протекают в вязкой среде себе подобных и требуют определенного времени, которое следует рассматривать как время релаксации данного сегмента и время релаксации данного макромолекулярного клубка — τ_c и τ_{mk} соответственно.

В реальном материале каждый сегмент и каждый макромолекулярный клубок имеют разное окружение, что определяет наличие «набора» (спектра) времен релаксации сегментов и спектра времен релаксации макромолекулярных клубков. В связи с этим экспериментальная зависимость напряжения от времени (см. рис. 4.9) описывается не моноэкспонентой типа выражения (4.23), а непрерывным набором экспонент, каждая из которых соответствует релаксации той или иной кинетической единицы. Для моделирования спектра времен релаксации необходимо параллельно соединить набор моделей Максвелла с разными величинами модуля упругости пружины E и вязкости жидкости η .

В эксперименте по *ползучести*, или *релаксации деформации*, при фиксированной температуре образец каучука мгновенно нагружают до заданной величины напряжения σ , сохраняя ее постоянной в течение всего эксперимента. Регистрируют зависимость возникающей в полимере деформации ϵ от времени. Для линейной несшитого каучука типичная кривая ползучести показана на рис. 4.10 (кривая 1).

Начальная область кривой ползучести характеризуется зависимостью деформации от времени, близкой к линейной. Далее наблюдается отклонение от линейности с последующим выходом опять на линейный участок, который называют *областью установившегося течения*.

Усложним эксперимент следующим образом. Проведем деформацию образца в течение времени t_1 , после чего снимем напряжение. Деформированный каучук стремится вернуться в исходное состояние, и заданная де-

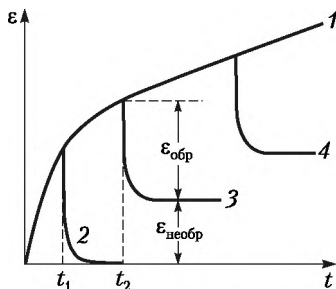


Рис. 4.10. Типичная кривая ползучести для линейного каучука (1) и кривые разгрузки деформированного каучука (2–4)

формация постепенно понижается (рис. 4.10, кривая 2). В этом случае наблюдается полное и обратимое восстановление деформации до нулевого значения, однако этот процесс требует определенного времени.

Увеличение времени нагружения до величины t_2 коренным образом меняет картину, наблюдаемую после разгрузки (рис. 4.10, кривая 3). График показывает, что полного восстановления деформации не происходит, и заданная деформация включает две компоненты: обратимую ($\epsilon_{обр}$) и необратимую ($\epsilon_{необр}$). Дальнейшее увеличение времени нагружения и деформации сопровождается ростом вклада необратимой составляющей в общую деформацию (рис. 4.10, кривая 4).

Таким образом, в общем случае, в условиях эксперимента деформация может быть представлена как сумма двух компонент: $\epsilon = \epsilon_{обр} + \epsilon_{необр}$, причем появление и рост необратимой компоненты определяется временем нагружения. Молекулярно-кинетическая картина наблюдаемого поведения может быть представлена следующим образом.

Каждый момент времени постоянно действующее напряжение «выводит» образец каучука из состояния равновесия, и каждый момент времени полимер стремится перейти в равновесное состояние. Это достигается за счет последовательных переходов кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера. В сумме данные поступательные перемещения микроскопических кинетических единиц определяют развитие макроскопической деформации материала.

- **Макроскопическая деформация** есть результат непрерывной последовательности элементарных релаксационных процессов с участием сегментов и макромолекулярных клубков.

Причем кинетика этих процессов определяется временем релаксации указанных кинетических единиц. Для простоты будем рассматривать усредненное время релаксации сегмента $\bar{\tau}_c$ и усредненное время релаксации макромолекулярного клубка $\bar{\tau}_{мк}$. Очевидно, что $\bar{\tau}_c \ll \bar{\tau}_{мк}$. Физико-механическое поведение каучука определяется соотношением времени нагружения t и усредненного времени релаксации кинетических единиц.

Для времени нагружения t_1 (см. рис. 4.10) справедливо неравенство $\bar{\tau}_c < t_1 < \bar{\tau}_{мк}$. За это время нагружения сегменты успевают переместиться относительно друг друга, определяя развитие высокоэластической деформации. При этом сами клубки остаются на месте, так как времени для их взаим-

ного перемещения недостаточно. После снятия нагрузки деформированные клубки закономерно принимают исходные размеры, обуславливая наблюдаемую обратимость деформации.

Элементарные процессы обратимого «возврата» деформированных клубков к первоначальным размерам и форме определяются сегментальной подвижностью. Перемещения сегментов протекают в вязкой среде себе подобных, что обуславливает замедленный характер релаксации высокоэластической деформации. Это поведение удовлетворительно описывает модель Фойгта — Кельвина (см. рис. 4.1, б), в которой пружина с модулем E контролирует обратимость деформации, а движение поршня в жидкости вязкостью η оказывает тормозящий эффект.

С математической точки зрения при разгрузке деформированной модели Фойгта — Кельвина $\sigma \rightarrow 0$, и выражение (4.5) записывается в виде

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{E}{\eta}\varepsilon = -\frac{\varepsilon}{\tau}.$$

После интегрирования получаем

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 e^{-\frac{E}{\eta}t} = \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4.25)$$

что предсказывает экспоненциальный характер релаксации высокоэластической деформации.

Время нагружения t_2 больше, чем $\bar{\tau}_c$ и $\bar{\tau}_{\text{мк}}$. За это время макромолекулярные клубки успевают и развернуться, и переместиться друг относительно друга. После снятия нагрузки наблюдается обратимая высокоэластическая составляющая деформации, однако взаимное перемещение макромолекулярных клубков необратимо. В результате появляется необратимая компонента макроскопической деформации, вклад которой увеличивается по мере роста времени нагружения.

Общую картину эксперимента по ползучести адекватно отражает комбинированная модель (см. рис. 4.1, в). Пружина с модулем упругости E_1 описывает универсальную гуковскую упругость, обусловленную энергетическими взаимодействиями между фрагментами макромолекулярных цепей. Для каучуков в условиях ползучести эта область деформаций практически не поддается наблюдению, так как реализуется при очень малом времени воздействия. Контур Фойгта — Кельвина (пружина с модулем E_2 и поршень в жидкости вязкостью η_2) отвечает за обратимую высокоэластическую деформацию. Движение поршня в жидкости вязкостью η_3 отражает необратимое перемещение (течение) макромолекулярных клубков.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов релаксации напряжения и деформации вкпе с модельными представлениями позволяет сформулировать следующие аспекты вязкоупругого поведения каучуков. Вязкоупругость каучуков проявляется, во-первых, в замедленном характере развития и релаксации высокоэластической деформации, а во-вторых, в сосуществовании обратимой высокоэластической деформации и необратимой деформации течения. Механизм высокоэластичности обусловлен деформацией макромолекулярных клубков за счет сегментальной подвижности, а механизм вязкого течения — взаимными перемещениями клубков.

4.2.4.3. Физико-механическое поведение сшитых каучуков

Сформулированные выше положения служат основой для производства современных каучуков, или эластомеров, с требуемым комплексом свойств. В первую очередь от каучуков требуется полная обратимость деформации. Появление и накопление необратимой составляющей, связанной с течением макромолекулярных клубков, означает, с потребительских позиций, потерю стабильности материала, что делает невозможным его использование.

Для решения этой проблемы применяют редкую сшивку макромолекул (*вулканизацию*) с использованием определенных химических реагентов (см. подпараграф 6.3.1). Расстояние между узлами такой химической сетки во много раз превышает величину кинетического сегмента. В результате макромолекулярные клубки теряют способность к перемещениям друг относительно друга, и деформация развивается только за счет сегментальной подвижности участков макромолекул между узлами сшивки. Это позволяет полностью исключить вязкое течение макромолекулярных клубков, т.е. необратимую составляющую деформации, сохранив при этом высокоэластичность материала.

Очевидно, что подобная химическая модификация приводит к вырождению вязкотекучего состояния полимера, и высокоэластическое состояние реализуется в интервале температур от температуры стеклования до температуры термического разложения $T_{тр}$ материала (рис. 4.11, а).

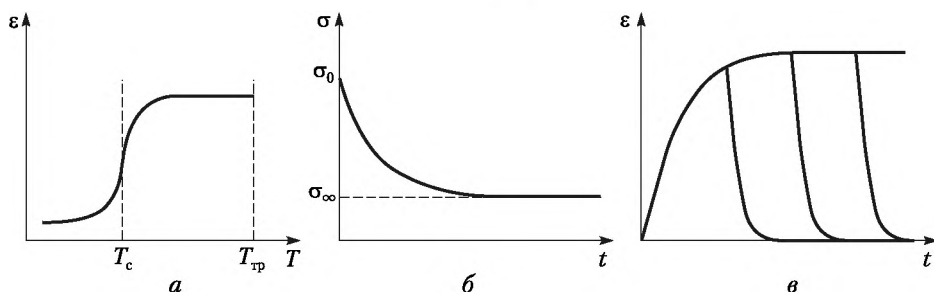


Рис. 4.11. Типичные термомеханическая кривая (а), кривая релаксации напряжения (б) и кривая ползучести (в) для сшитого каучука

В условиях эксперимента по релаксации напряжения сшитый каучук релаксирует лишь до определенного значения квазиравновесного напряжения σ_{∞} (рис. 4.11, б), величина которого растет по мере увеличения густоты сшивки. При испытании на ползучесть сшитый каучук демонстрирует только высокоэластические обратимые деформации (рис. 4.11, в).

4.2.4.4. Динамометрия каучуков

Динамометрический метод исследования предполагает деформацию материала при фиксированной температуре с постоянной скоростью $d\varepsilon/dt = \text{const}$. В результате получают *динамометрическую кривую* — зависимость напряжения от деформации. Для каучука типичная динамометрическая кривая растяжения приведена на рис. 4.12. На кривой можно выделить три участка, различающиеся по величине производной $d\sigma/d\varepsilon$, которая характеризует сопротивление материала внешнему воздействию. Для объяснения

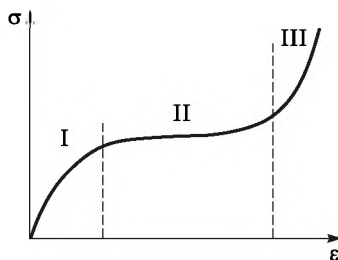


Рис. 4.12. Типичная динамометрическая кривая для одноосного растяжения каучука

наблюдаемого поведения привлечем описанную выше структурную модель флуктуационной сетки (см. подпараграф 4.2.1).

Первый участок динамометрической кривой соответствует деформированию физической сетки. Деформация подобного структурированного материала требует значительного напряжения, и производная $d\sigma/d\varepsilon$ характеризуется высокой величиной. При переходе ко второму участку наблюдается механически активированное разрушение данной структуры, сопротивление материала внешнему воздействию понижается, и деформация развивается при небольшом приросте напряжения. В области перехода к третьему участку происходит *ориентация* каучука вдоль оси деформации за счет параллельной укладки выпрямленных макроцепей. Деформация ориентированной структуры требует значительного усилия, в результате чего величина $d\sigma/d\varepsilon$ вновь начинает заметно расти.

4.2.4.5. Гистерезисные явления в каучуках

Для дальнейшего исследования вязкоупругости каучуков рассмотрим подробнее поведение материала на первом участке динамометрической кривой в условиях циклического деформирования. Этот интервал деформаций обозначают как область *линейной вязкоупругости*, где не наблюдается структурных перестроек, вызванных силовым воздействием, и, следовательно, не изменяются активационные параметры деформационных процессов.

При циклических испытаниях образец каучука растягивают с постоянной скоростью до определенной величины деформации или напряжения, после чего с той же скоростью проводят разгрузку (сокращение) до достижения нулевой величины напряжения.

На рис. 4.13, а показана типичная диаграмма «растяжение — сокращение» для линейного несшитого каучука. При разгрузке до нулевого значения напряжения образец характеризуется значительной величиной остаточной необратимой деформации, которая связана с вязким течением макромолекулярных клубков. Заметим, что часть заданной деформации (ее высокоэластическая составляющая) обратимо восстанавливается вследствие сегментальной подвижности макромолекул. Кривые растяжения и сокращения не совпадают, что приводит к появлению петли *гистерезиса*.

Сшивание каучука полностью предотвращает вязкое течение макромолекулярных клубков. Деформация развивается только по механизму высокоэластичности, и, как результат, разгрузка сшитого полимера сопровождается обнулением заданной деформации и полным восстановлением исходного

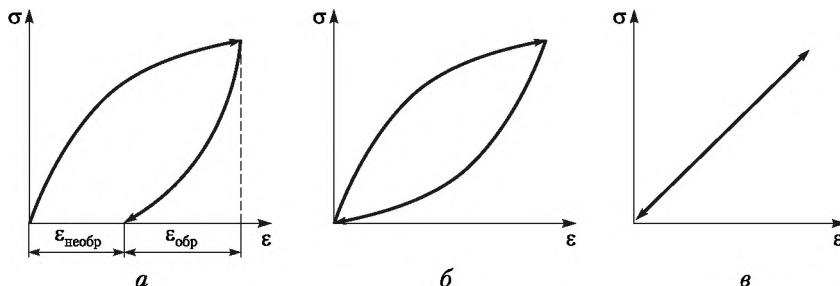


Рис. 4.13. Циклы «растяжение – сокращение» для линейного каучука (а), сшитого каучука (б) и идеально упругого тела (в)

размера (рис. 4.13, б). Однако циклическая деформация также характеризуется заметным гистерезисом.

Для сравнения на рис. 4.13, в приведена диаграмма «растяжение – сокращение» для идеально упругого гукковского тела. В этом случае гистерезис отсутствует.

Таким образом, истинная упругость характеризуется как геометрической обратимостью деформации (полное восстановление исходного размера), так и ее термодинамической обратимостью (прямой и обратный процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния). Сшитый каучук демонстрирует лишь геометрическую обратимость деформации, т.е. не является истинно упругим телом, а линейный каучук не проявляет ни геометрической, ни термодинамической обратимости.

Рассмотрим более подробно поведение сшитого каучука (см. рис. 4.13, б).

Площадь под кривой растяжения S определяется как

$$S = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon,$$

где

$$\sigma d\epsilon = \frac{f}{S_{\text{п.с}}} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} = \frac{A_{\text{д}}}{V},$$

где f — сила; $S_{\text{п.с}}$ — площадь поперечного сечения образца; V — начальный объем образца; $A_{\text{д}}$ — работа деформации.

С физической точки зрения площадь под кривой растяжения представляет собой работу растяжения на единицу объема образца.

Площадь под кривой сокращения характеризует часть затраченной работы $A_{\text{упр}}$, которую обратимо (упруго) возвращает физическое тело при разгрузке. В случае истинно упругого гукковского тела затраченная на деформацию работа полностью возвращается при сокращении (см. рис. 4.13, в). Для сшитого каучука упруго возвращается лишь часть затраченной работы, а площадь петли гистерезиса характеризует ту часть затраченной работы, которая необратимо «потеряна» при циклическом испытании, $A_{\text{п}}$. Наблюдаемые механические потери количественно оценивают по коэффициенту механических потерь

$$\chi = \frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{д}}}.$$

Природа механических потерь при циклическом испытании сшитого каучука связана с молекулярным механизмом его деформации. В сшитом каучуке кинетической единицей являются сегменты, и деформация развивается за счет их взаимного поступательного перемещения. При взаимном перемещении сегментов возникает внутреннее трение, в результате чего часть механической работы рассеивается в виде тепла. Этим и обусловлена потеря части затраченной механической работы. В противоположность этому, упругая деформация гукковского тела определяется отклонением кинетических единиц от положения равновесия без поступательных перемещений. Как результат, внутреннее трение не возникает, механические потери не наблюдаются и гистерезис отсутствует.

Отметим, что *наличие гистерезиса является признаком неравновесности процесса деформации*, а площадь петли гистерезиса и величина коэффициента механических потерь служат количественной мерой неравновесности. В равновесных процессах, например в случае деформации идеально упругого тела, в каждый момент времени система достигает равновесия и гистерезис отсутствует.

Итак, в общем случае затраченная на деформацию работа может быть представлена как сумма двух составляющих: $A_d = A_{упр} + A_n$. При этом $A_{упр}$ характеризует упругую компоненту работы, а A_n — компоненту, связанную с поступательными перемещениями кинетических единиц или их вязким течением. Сосуществование этих компонент является отличительной чертой вязкоупругого тела. Иными словами, несмотря на геометрическую обратимость деформации, сшитый каучук является вязкоупругим телом.

Таким образом, *признаками вязкоупругости являются сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации и (или) сосуществование упругой и вязкотекучей компонент механической работы*, причем последнее напрямую связано с гистерезисными явлениями при циклическом нагружении.

Рассмотренные особенности циклического нагружения, связанные с проявлением гистерезисных явлений, чрезвычайно важны и с практической точки зрения. В реальных условиях эксплуатации различные материалы, в том числе и каучуки, подвергаются периодическим или циклическим нагрузкам. Ярким примером такой ситуации служит использование автомобильных покрышек, которые при движении автомобиля испытывают непрерывно повторяющиеся циклы «нагрузка-разгрузка».

Для более детального анализа гистерезисных явлений привлечем результаты механического динамического анализа сшитых каучуков.

4.2.4.6. Динамический механический анализ

Данный метод механических испытаний предполагает приложение к образцу синусоидально меняющихся деформации или напряжения.

Если синусоидально меняющаяся деформация

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

приложена к идеально упругому гукковскому телу, то по закону Гука результирующее напряжение выражается как

$$\sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t.$$

Это означает отсутствие сдвига фаз между приложенной деформацией и результирующим напряжением. Иными словами, упругое тело мгновенно реагирует на внешнее воздействие.

Если синусоидально меняющееся напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

приложено к идеальной жидкости, то по закону Ньютона результирующая деформация выражается как

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 \sin \omega t}{\eta}.$$

После интегрирования получаем

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right),$$

где $\varepsilon_0 = \sigma_0 / (\eta \omega)$.

Следовательно, для ньютоновской жидкости результирующая деформация отстает от приложенного напряжения на угол сдвига фаз, равный $\pi/2$.

Физико-механическое поведение вязкоупругого тела характеризуется комбинацией упругого и вязкотекучего откликов. Разумно предположить, что в случае приложения синусоидально меняющейся деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

результирующее напряжение будет отставать на угол сдвига $0 < \delta < \pi/2$:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta).$$

Схематически эта ситуация представлена на рис. 4.14.

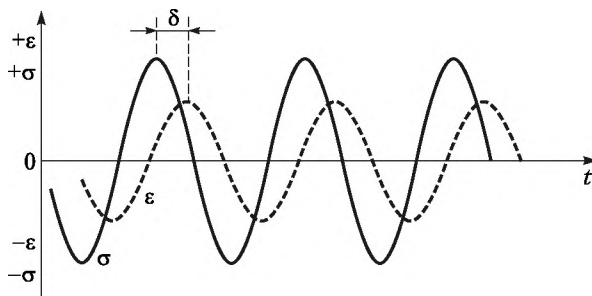


Рис. 4.14. Синусоиды напряжения и деформации для вязкоупругого тела при циклических испытаниях

В декартовых координатах синусоидально меняющуюся деформацию можно представить как вращение вектора деформации вокруг нуля с угловой частотой ω (рис. 4.15). В этом случае сдвиг между приложенной деформацией и результирующим напряжением выражается как угол δ между векторами деформации и напряжения.

Разобьем вектор результирующего напряжения на две составляющие: σ' , которая находится в фазе с деформацией, и σ'' , нормальной к деформации. Тогда результирующее напряжение может быть представлено как сумма действительной и мнимой компонент: $\sigma^* = \sigma' + \sigma''i$. Нормируя напряжение на величину деформации, получаем

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + \frac{\sigma''}{\varepsilon}i \Rightarrow E^* = E' + E''i,$$

где E^* — комплексный модуль; E' — модуль упругости, или модуль накопления; E'' — модуль потерь.

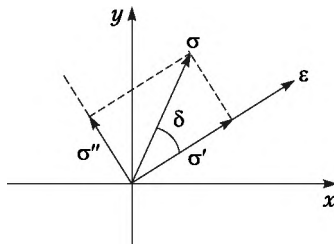


Рис. 4.15. Синусоидальное изменение приложенной деформации и результирующего напряжения в декартовых координатах

Модуль упругости, или модуль накопления, E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке. *Модуль потерь E''* описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла. Их отношение носит название *тангенса угла механических потерь*: $\operatorname{tg} \delta = \sigma''/\sigma' = E''/E'$.

На рис. 4.16, а приведены типичные зависимости E' и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты воздействия при постоянной температуре испытания сшитого каучука. По мере увеличения частоты наблюдается резкое увеличение модуля упругости, тогда как частотная зависимость тангенса угла механических потерь проходит через максимум. Иными словами, в окрестности определенной частоты ω^* повышение упругости материала сопровождается максимальными потерями механической энергии за счет ее диссипации в виде тепла.

В рамках молекулярно-кинетической теории, кинетической единицей, отвечающей за деформацию сшитого каучука, является сегмент. Постоянство температуры испытания означает постоянство температурно-зависимого усредненного времени релаксации сегментов $\bar{\tau}_c$. Увеличение частоты воздействия ω означает уменьшение времени воздействия t .

При малых частотах $\bar{\tau}_c \ll t$. В этих условиях сегменты успевают поступательно перемещаться друг относительно друга, и развивается высокоэластическая деформация. В этом состоянии модуль упругости каучука имеет

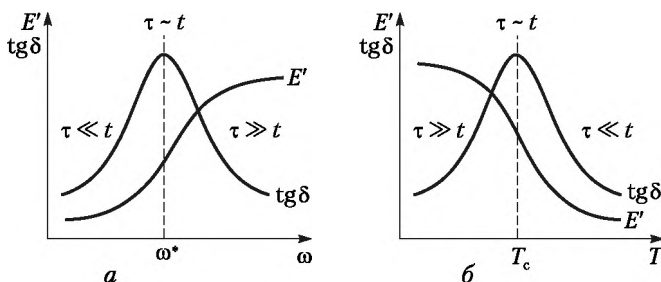


Рис. 4.16. Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от частоты воздействия (а) и температуры (б)

невысокие величины, внутреннее трение невелико, процесс деформации близок к равновесности, что определяет небольшие механические потери.

При больших частотах $\bar{\tau}_c \gg t$. В этом случае сегменты не успевают переместиться из одного положения в другое, и деформация обусловлена их небольшими смещениями около положения равновесия аналогично упругим деформациям гуконских тел. В результате материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Последнее связано с тем, что взаимное перемещение сегментов отсутствует, внутреннее трение не возникает и процесс деформации имеет равновесный характер.

В переходной области (в окрестности частоты ω^*) $\bar{\tau}_c \sim t$. В этой области сегментальная подвижность сильно затруднена, процесс деформации неравновесен, чем и обусловлены высокие величины механических потерь. При этом небольшой прирост частоты приводит к резкому росту модуля упругости.

Температурные зависимости E' и $\text{tg } \delta$ для сшитого каучука при постоянной частоте воздействия приведены на рис. 4.16, б.

Постоянство частоты означает постоянство времени воздействия t . По мере увеличения температуры $\bar{\tau}_c$ снижается, и, как и в предыдущем случае, меняется соотношение этих двух временных параметров. Это и обуславливает наблюдаемое поведение материала аналогично рассмотренному выше.

Температура, при которой тангенс угла механических потерь проходит через максимум ($\bar{\tau}_c \sim t$), имеет смысл *температуры стеклования*. Ниже этой температуры в условиях эксперимента сегментальная подвижность «заморожена», и, собственно, высокоэластичность реализуется лишь при более высокой температуре. Иными словами, при соотношении $De = \tau/t \sim 1$ (см. подпараграф 4.2.2) для аморфного полимера наблюдается переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние за счет появления в условиях эксперимента сегментальной подвижности. Релаксационный характер этого перехода легко продемонстрировать следующим образом.

На рис. 4.17 приведены температурные зависимости E' и $\text{tg } \delta$, полученные при различных частотах воздействия. Увеличение частоты сопровождается сдвигом данных зависимостей в область более высоких температур и ростом экспериментально определяемой температуры стеклования T_c . Увеличение частоты означает уменьшение времени воздействия t . В связи с этим условие стеклования $\tau \sim t$ реализуется при меньшем времени релаксации, т.е. при более высоких температурах.

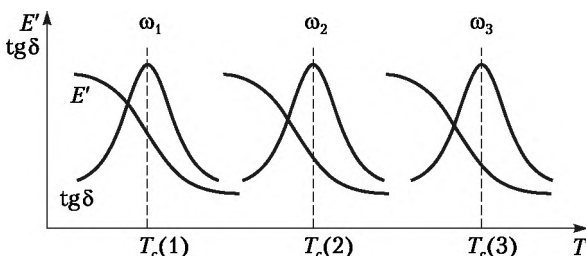


Рис. 4.17. Зависимость модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ от температуры при частотах $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$

Таким образом, механический отклик материала в соответствии с числом Деборы $De = \tau/t$ (см. подпараграф 4.2.2) определяется соотношением времени воздействия t и времени релаксации кинетической единицы, ответственной за развитие элементарного акта деформации, τ . Одного и того же механического отклика материала можно добиться либо изменением времени воздействия при постоянной температуре, т.е. при постоянном времени релаксации, либо изменением времени релаксации при изменении температуры при постоянном времени воздействия. Это наблюдение лежит в основе принципа *температурно-временной суперпозиции*.

4.2.4.7. Температурно-временная суперпозиция

Для аморфных полимеров на рис. 4.18 показаны частотные зависимости модуля упругости каучука, полученные при различных температурах испытания. Из графиков следует, что при фиксированной частоте воздействия понижение температуры приводит к росту модуля упругости. Отметим, что современные динамометры позволяют проводить динамические механические испытания материалов в достаточно ограниченном интервале частот ω , составляющем 4–5 порядков величины. Для прогнозирования механического поведения материала в более широком частотном интервале, недоступном для прямого изучения, используют отмеченную выше эквивалентность температуры и времени (частоты) воздействия.

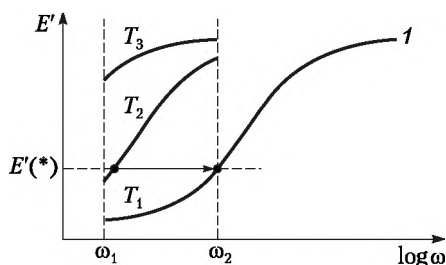


Рис. 4.18. Экспериментальные зависимости модуля упругости E' каучука от частоты в интервале $\omega_1 - \omega_2$ при температурах $T_1 > T_2 > T_3$ и обобщенная частотная зависимость (кривая 1)

На частотной зависимости, полученной при заданной температуре (температуре приведения T_{np}), например T_1 (см. рис. 4.18), выбирают определенную частоту воздействия (частоту приведения ω_{np}), например ω_2 . При данной выбранной паре параметров испытания механический отклик материала характеризуется строго определенной величиной модуля упругости $E'(*)$. Для другой температуры испытания, например T_2 , находят частоту ω , при которой наблюдается то же самое значение модуля упругости. Наложение, или суперпозиция, указанных двух зависимостей осуществляется путем параллельного переноса кривой, полученной при T_2 , вправо на величину разности $(\log \omega_{np} - \log \omega)$. Величина параллельного переноса определяется фактором сдвига a_T :

$$\log a_T = \log \omega_{np} - \log \omega = \log \left(\frac{\omega_{np}}{\omega} \right).$$

Повторение этой процедуры для последующей пары кривых, полученных в нашем случае при T_2 и T_3 , приводит к построению обобщенной частотной зависимости при температуре приведения (см. рис. 4.18, кривая 1) в интервале частот, недостижимом для прямых экспериментальных исследований.

В общем случае фактор сдвига зависит от температуры приведения. Для описания данной зависимости используют *уравнение Вильямса – Ланда – Ферри*

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{пр})}{C_2(T - T_{пр})}, \quad (4.26)$$

где C_1 и C_2 — константы; T — текущая температура.

Здесь затронут только молекулярно-кинетический аспект физико-механического поведения каучуков, включающий их переход из высокоэластического в стеклообразное состояние (стеклование). Более подробно особенности этого перехода обсуждены ниже.

4.2.5. Стеклование полимеров

Стеклование аморфных полимеров наблюдается в достаточно широком температурном интервале. Температуру, соответствующую середине этого интервала, обозначают как *температуру стеклования* T_c полимера. При этом переходе резко изменяются физико-механические параметры материала, такие как модуль упругости, деформируемость, вязкость, коэффициенты линейного и объемного теплового расширения и т.д.

Выше природа перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние была обсуждена с молекулярно-кинетических позиций, а именно с точки зрения появления сегментальной подвижности цепей при повышении температуры в условиях механического нагружения. Для более глубокого понимания природы стеклования применим дилатометрический (лат. *dilato* — расширяю + греч. *metreō* — измеряю) метод исследования, основанный на изучении изменения объема физического тела при изменении температуры.

На рис. 4.19 (кривая 1) приведена типичная температурная зависимость удельного объема $V_{уд}$ (объем единицы массы) для аморфного полимера. В окрестности температуры стеклования эта зависимость имеет ярко выраженный перегиб, связанный с резким (в 3–4 раза) изменением величины $dV_{уд}/dT$, т.е. коэффициента объемного термического расширения.

Для анализа наблюдаемого поведения введем понятие «свободный объем».

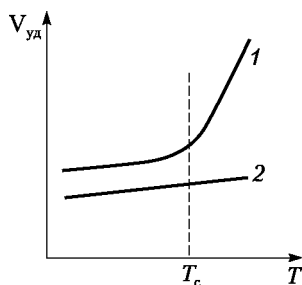


Рис. 4.19. Температурные зависимости удельного объема (1) и суммарного объема молекул (2)

- **Свободный объем** — это часть макроскопического объема физического тела, не занятая молекулами, или, иными словами, разность между макроскопическим объемом тела и суммарным объемом составляющих его молекул.

Таким образом, свободный объем $V_{\text{св}}$ может быть выражен как

$$V_{\text{св}} = V - V_0,$$

где V — макроскопический объем тела; V_0 — суммарный объем составляющих его молекул.

Суммарный объем молекул линейно увеличивается по мере повышения температуры (см. рис. 4.19, кривая 2). Следовательно, наблюдаемое резкое увеличение удельного объема при $T > T_c$ связано с резким ростом свободного объема.

Для большинства аморфных полимеров стеклование имеет место при достижении определенной доли свободного объема, равной 0,025–0,03.

Отметим, что значение температуры стеклования, определяемой по абсциссе точки перегиба на дилатометрической кривой, зависит от скорости нагрева образца и увеличивается при повышении скорости его нагревания.

Концепция свободного объема позволяет более глубоко понять природу изменения физико-механического поведения аморфного полимера при его стекловании. Выше стеклование обсуждалось с позиций активации сегментальной подвижности при достижении температуры стеклования. Естественно, что сегментальная подвижность появляется, когда термическая энергия становится достаточной для реализации поступательных степеней свободы этих кинетических единиц. Однако поступательные перемещения сегментов возможны лишь при наличии в полимере определенной доли «пустот» или свободного объема. Иными словами, стеклование одновременно требует термической активации сегментальной подвижности и появления достаточной доли свободного объема.

Отмеченная дуалистическая природа стеклования определяет сложный характер влияния химической структуры полимера на его температуру стеклования. Эти корреляции следует обсуждать с позиций влияния химической структуры на гибкость цепи и на свободный объем полимера.

Гибкость макромолекулы определяется потенциалами вращения химических групп вокруг химических связей, что, в свою очередь, контролируется энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий (см. параграф 1.3). Чем выше гибкость макромолекулы, тем ниже температура стеклования соответствующего полимера.

Низкие значения T_c для полиэтилена, полибутадиена и полиэтиленоксида (табл. 4.1) связаны с высокой гибкостью макромолекул вследствие незатрудненного вращения вокруг одинарных связей —C—C— и —C—O— . Введение химических групп, тормозящих вращение (например, бензольных колец), ведет к уменьшению гибкости и росту T_c , как это наблюдается для поли-*пара*-ксилилена и полиэтилентерефталата.

Одновременное влияние как внутри-, так и межмолекулярных эффектов на T_c прослеживается на примере алифатических полиамидов. В основной

Таблица 4.1

Температуры стеклования T_g различных полимеров

Полимер	T_g , К
Полиэтилен	150–200
Полибутадиен	200
Полиэтиленоксид	206
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	353
Полиэтилентерефталат	350
Полипропилен	250
Полистирол	373
Поливинилхлорид	354
Поливиниловый спирт	358
Полиакрилонитрил	370
Полиамид-3	383
Полиамид-6	343
Полиамид-11	315
Полиметилметакрилат	378
Полиэтилметакрилат	338
Полибутилметакрилат	298

цепи этих полимеров имеется два типа химических связей: связи $—C—C—$, вокруг которых вращение не затруднено, и связи $—C(=O)—N—$, вращения вокруг которых не происходит вследствие сопряжения (связь $C—N$ в основной цепи является частично кратной).

Таким образом, гибкость полиамидных макромолекул определяется соотношением «гибких» и «жестких» участков цепи, и с увеличением содержания амидных групп гибкость макромолекулы понижается. Увеличение содержания амидных групп в макромолекуле полиамида сопровождается также резким увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия, так как эти группы образуют межмолекулярные водородные связи. В связи с чем T_g полимера заметно растет при переходе от полиамида-11 к полиамиду-3 (см. табл. 4.1).

Влияние химической природы боковых групп на T_g определяется их объемом и полярностью. Увеличение объема боковых групп затрудняет вращение вокруг химических связей и сопровождается заметным ростом T_g , как это наблюдается в случае полистирола. Для поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила наличие полярных боковых групп увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий, уменьшает гибкость и, как результат, приводит к росту T_g (см. табл. 4.1).

Однако при переходе от полиметилметакрилата к полиэтилметакрилату и к полибутилметакрилату увеличение объема боковых групп приводит к противоположному эффекту. Наблюдаемое в этом случае понижение T_g связано с тем, что увеличение объема боковых групп приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул и, как результат, к увеличению доли свободного объема (см. табл. 4.1).

Температура стеклования сополимеров зависит от характера распределения мономерных звеньев. Блок-сополимеры обладают несколькими T_g , соответствующими T_g каждого блока. Статистические сополимеры имеют одну температуру стеклования, промежуточную между температурами стеклования соответствующих гомополимеров.

4.2.6. Физико-механическое поведение полимеров в стеклообразном состоянии

Как обсуждалось выше, в стеклообразном состоянии при $T < T_g$ сегментальная подвижность аморфных полимеров полностью «заморожена». Для анализа физико-механического поведения стеклообразных полимеров рассмотрим результаты динамометрического метода исследования этих материалов.

На рис. 4.20 приведена типичная кривая растяжения стеклообразного полимера (кривая 1). Начальный участок этой кривой характеризуется линейной зависимостью напряжения от деформации и формально может быть описан законом Гука. По тангенсу угла наклона этого линейного участка оценивают модуль упругости материала.

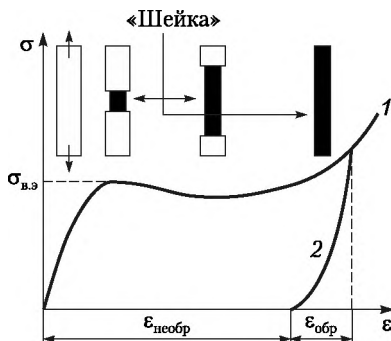


Рис. 4.20. Типичная кривая растяжения (1) и сокращения (2) стеклообразного полимера

При увеличении деформации наблюдается отклонение от линейности, и динамометрическая кривая проходит через ярко выраженный максимум. После этого деформирование протекает при постоянном напряжении (стадия стационарного развития деформации) до участка ориентационного упрочнения, который характеризуется ростом напряжения.

При деформациях, соответствующих максимуму на деформационной кривой, растяжение полимерного стекла сопровождается появлением «шейки» — резкого локального сужения образца. На стадии стационарного развития деформации «шейка» постепенно растет по длине образца. При переходе к стадии ориентационного упрочнения образец полностью переходит в «шейку», структура которой представляет собой вытянутые цепи, ориентированные вдоль оси растяжения.

Образец полимера, разгруженный на этой стадии деформации (рис. 4.20, кривая 2), характеризуется большой остаточной необратимой деформацией. При $T < T_g$ она сохраняется в полимере неограниченное время, однако полностью восстанавливается при нагревании деформированного полимерного стекла до T_g . В результате образец принимает исходные размеры и форму.

Движущей силой процесса обратимого восстановления деформации является сегментальная подвижность, термически активированная в полимере при температуре стеклования. Отсюда следует, что и прямой процесс, т.е. процесс деформирования, также развивается за счет перемещения сегмен-

тов. Однако при деформировании стеклообразного полимера активация сегментальной подвижности, обуславливающая макроскопическую деформацию, реализуется под действием двух полей — теплового и механического: $kT + \gamma\sigma$. Как отмечалось в подпараграфе 4.2.2, скорость деформации описывается выражением (4.6), а соответствующий механизм деформации А. П. Александров назвал *вынужденной эластичностью*. Таким образом, молекулярный механизм вынужденной эластичности, как и высокоэластичности, связан с деформацией (разворачиванием) макромолекул за счет их сегментальной подвижности.

Вынужденная эластичность активируется адекватной суммой тепловой и механической энергий: $kT + \gamma\sigma$. При данной температуре (т.е. при данном вкладе kT) для реализации вынужденно-эластической деформации к образцу полимерного стекла необходимо приложить определенное напряжение, равное напряжению, соответствующему пику на динамометрической кривой (см. рис. 4.20). Это напряжение называют *пределом вынужденной эластичности* $\sigma_{в.э.}$.

При уменьшении температуры (т.е. вклада kT) развитие вынужденной эластичности требует более высоких величин $\sigma_{в.э.}$ (рис. 4.21, температуры T_4 – T_6). При дальнейшем понижении температуры характер деформации меняется, и полимер хрупко разрушается на начальном участке деформационной кривой (см. рис. 4.21, температура T_1). Это происходит из-за того, что предел вынужденной эластичности при данной температуре превышает прочность материала σ_p .

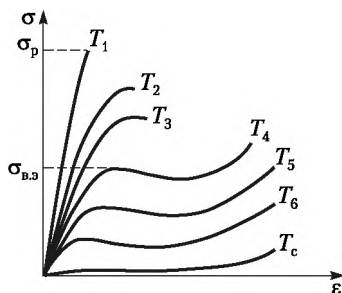


Рис. 4.21. Кривые растяжения стеклообразного полимера при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_c$

-
- **Температура хрупкости** — это критическая температура перехода от вынужденной эластичности (или, в общем случае, пластичности) к хрупкости.
-

Экспериментально температуру хрупкости $T_{хр}$ определяют по пересечению температурных зависимостей напряжения хрупкого разрушения (прочности) и предела вынужденной эластичности (рис. 4.22, кривые 1 и 2). Экстраполяция температурной зависимости предела вынужденной эластичности на его нулевое значение позволяет определить температуру стеклования полимера.

Отметим, что при данной температуре испытания увеличение скорости деформации влияет на динамометрическое поведения полимера аналогично

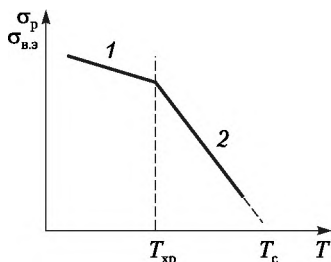


Рис. 4.22. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения σ_p (1) и предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э}$ (2)

понижению температуры: предел вынужденной эластичности растет, и затем наблюдается переход к хрупкому разрушению. Это поведение отражает релаксационный характер вынужденно-эластической деформации. Поступательные перемещения сегментов под действием теплового и механического полей требуют определенного времени. При увеличении скорости деформации время нагружения уменьшается, и сегменты не успевают переместиться относительно друг друга. В результате эффективный предел вынужденной эластичности растет, и происходит переход от пластичности к хрупкости.

4.2.7. Вязкотекучее состояние полимеров

Вязкотекучее состояние используют в первую очередь для переработки полимеров методами экструзии, литья, пневмоформования и т.д. С молекулярно-кинетических позиций (см. подпараграф 4.2.2) в вязкотекучем состоянии в полимерах развивается необратимая деформация течения, обусловленная взаимными перемещениями макромолекулярных клубков. На практике кроме деформации течения в полимерных жидкостях или расплавах имеют место высокоэластические и упругие деформации, протекающие которых в процессе переработки полимера приводит к понижению формоустойчивости конечных изделий и их потребительских свойств.

Для аморфных полимеров переход в вязкотекучее состояние наблюдается при температуре текучести T_t (см. подпараграф 4.2.3), величина которой зависит от молекулярной массы полимера (см. рис. 4.7). Для ряда полимеров при увеличении молекулярной массы температура текучести начинает превышать температуру термической деструкции материала, что делает невозможным его переработку. Типичным примером является полиметилметакрилат, для которого процессы деполимеризации проявляются уже при температурах около 200°C . В связи с этим методы экструзии и литья применимы только для полиметилметакрилата с достаточно низкой (не более 200 000) молекулярной массой, для которого $T_t < 200^\circ\text{C}$.

Физико-механическое поведение полимеров в вязкотекучем состоянии удовлетворительно описывает закон Ньютона (см. выражение (4.2)), в котором коэффициент пропорциональности η (вязкость) характеризует сопротивление полимера внешнему силовому воздействию. В общем случае жидкие среды, подчиняющиеся закону Ньютона, называют *ньютоновскими*. Однако поведение расплавов реальных полимеров имеет более сложный характер.

Для полимера в вязкотекучем состоянии зависимость вязкости от напряжения приведена на рис. 4.23. В областях I (область *наибольшей ньюто-*

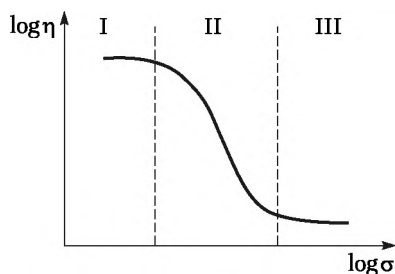


Рис. 4.23. Зависимость вязкости η полимерной жидкости от напряжения σ

новской вязкости) и III (область наименьшей ньютоновской вязкости) течение полимера подчиняется закону Ньютона (см. уравнение (4.2)). В области II (область аномалии вязкости) вязкость в значительной степени зависит от напряжения, т.е. для описания вязкого течения в этом интервале напряжений закон Ньютона неприменим.

Наблюдаемая аномалия вязкости связана с комплексом структурных перестроек, вызванных приложенным напряжением. К подобным изменениям структуры относят в первую очередь разрушение флуктуационной сетки (см. подпараграф 4.21), стабилизированной межмолекулярными и межсегментальными физическими взаимодействиями. Иными словами, область наибольшей ньютоновской вязкости соответствует течению «структурированной» полимерной жидкости, а область наименьшей ньютоновской вязкости — течению полимерной жидкости с разрушенной флуктуационной структурой.

Зависимость вязкости от температуры описывается экспоненциальной зависимостью с учетом энергии активации вязкого течения E_a . По мере возрастания молекулярной массы M энергия активации вязкого течения возрастает. Однако при превышении критической величины молекулярной массы, сопоставимой с величиной сегмента, энергия активации достигает предельного значения и перестает зависеть от молекулярной массы. Это поведение свидетельствует о том, что в процессе течения взаимное перемещение макромолекулярных клубков или относительное смещение их центров масс осуществляется путем скоррелированных перемещений сегментов полимерных цепей.

Естественно, что активационные параметры элементарного акта течения, связанного с поступательным перемещением сегментов, не зависят от молекулярной массы макромолекулы. Однако от нее заметно зависит абсолютное значение вязкости. Для необратимого смещения центра масс макромолекулярного клубка необходимо согласованное перемещение ряда сегментов. Чем больше длина цепи, тем большее число таких перемещений для этого требуется.

Теоретические расчеты и экспериментальные данные показывают, что общая зависимость вязкости от молекулярной массы разделяется на два участка. При низких величинах молекулярной массы $\eta \sim M$. По достижении некоторого критического значения молекулярная масса оказывает более сильное влияние на вязкость, и $\eta \sim M^{3.5}$. Одной из причин наблюдаемого поведения является то, что при увеличении длины макромолекул формируется сетка зацеплений (см. подпараграф 4.2.1) с образованием обобщенного клубка.

4.2.8. Пластификация полимеров

Приведенный в предыдущих разделах анализ физико-механического поведения аморфных полимеров иллюстрирует, что отклик материала на приложенное воздействие определяется соотношением температуры эксплуатации $T_{\text{экс}}$ и температур хрупкости $T_{\text{хр}}$, стеклования $T_{\text{с}}$ и текучести $T_{\text{т}}$.

Если $T_{\text{экс}} < T_{\text{хр}}$, полимер ведет себя как хрупкое стеклообразное тело. В этой области температур для полимеров потерян комплекс свойств (в первую очередь пластичность), выгодно отличающий их от низкомолекулярных стеклообразных материалов. В связи с этим ниже температуры хрупкости полимеры не представляют никакого интереса с потребительской точки зрения.

Когда $T_{\text{хр}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{с}}$, деформация аморфных полимеров протекает по механизму вынужденной эластичности. Это определяет наиболее ценную черту полимерных стекол, а именно их высокую пластичность.

Если $T_{\text{с}} < T_{\text{экс}} < T_{\text{т}}$, аморфный полимер находится в высокоэластическом состоянии и обладает способностью к большим обратимым деформациям, что является неотъемлемой потребительской характеристикой каучуков.

При температуре текучести $T_{\text{т}}$ аморфный полимер переходит в вязкотекучее состояние, которое используют в основном для переработки полимеров.

В большинстве случаев одновременное понижение температур хрупкости, стеклования и текучести положительно влияет на потребительские качества полимерных материалов. Этого результата достигают методом физико-химической модификации полимеров, который называют *пластификацией*.

Материал пластифицируют путем введения низкомолекулярных жидкостей (*пластификаторов*), обладающих хорошим сродством к данному полимеру. При этом пластификатор должен обладать низкой летучестью и малыми коэффициентами диффузии в полимерной матрице. Типичными пластификаторами для промышленных полимеров являются дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и т.п. Для гидрофильных полимеров эффективным пластификатором служит вода. Например, поглощение паров воды из воздуха приводит к понижению $T_{\text{с}}$ алифатических полиамидов и размягчению материала.

Количественно эффективность действия пластификатора оценивают, используя правила Каргина — Малинского:

- *правило мольных долей* (для пары «полярный полимер — полярный пластификатор»)

$$\Delta T_{\text{с}} = kn;$$

- *правило объемных долей* (для пары «неполярный полимер — неполярный пластификатор»)

$$\Delta T_{\text{с}} = k'\varphi,$$

где $T_{\text{с}}$ — разность температур стеклования исходного и пластифицированного полимера; n — мольная доля пластификатора; φ — объемная доля пластификатора; k и k' — коэффициенты, характерные для данной системы «полимер — пластификатор».

На практике характер влияния концентрации пластификатора на понижение температуры стеклования определяется также совместимостью по-

лимера и пластификатора. В случае ограниченной совместимости по мере повышения концентрации пластификатора температура стеклования полимера достигает своего стационарного значения, и при дальнейшем увеличении содержания пластификатора температура стеклования пластифицированного материала не изменяется. Для систем «полимер – пластификатор», характеризующихся неограниченной совместимостью компонентов, температура стеклования понижается до температуры стеклования пластификатора.

В общем случае для аморфных линейных полимеров пластификация приводит к понижению как температуры стеклования, так и температуры текучести.

Наиболее эффективна пластификация сшитых каучуков. Для этих материалов высокоэластичность проявляется в области температур между температурой стеклования и температурой термического разложения материала (см. рис. 4.11, а). Введение пластификаторов уменьшает лишь температуру стеклования полимера, расширяя тем самым температурный интервал эксплуатации каучука.

4.3. Кристаллические полимеры

Кристаллическое фазовое состояние твердого тела характеризуется трехмерным дальним порядком, заданным кристаллической решеткой. Повторяющийся элемент кристаллической решетки носит название *элементарной ячейки* и описывается тремя некопланарными векторами \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} и тремя углами между ними α , β , γ . В зависимости от соотношения данных векторов и углов различают семь типов кристаллической решетки: кубическую, тетрагональную, гексагональную, ромбическую (орторомбическую), ромбоэдрическую (тригональную), моноклинную и триклинную. Полимеры кристаллизуются с формированием шести последних типов. Кубическая кристаллическая решетка для полимерных кристаллов неизвестна.

Специфической особенностью полимерных кристаллов является то, что длина макромолекулы намного превосходит размеры элементарной ячейки. Поэтому индивидуальная макромолекула принимает участие в формировании большого количества элементарных ячеек. Эта ситуация хорошо прослеживается на примере кристаллической структуры полиэтилена (рис. 4.24).

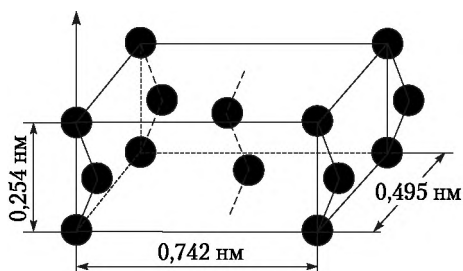


Рис. 4.24. Схематичное изображение элементарной ячейки полиэтилена:

● группы $-\text{CH}_2-$ полимера; ↑ направление оси макромолекул

Макромолекулы полиэтилена в низкоэнергетической *транс*-конформации кристаллизуются с образованием ромбической элементарной ячейки размером $0,742 \times 0,495 \times 0,254$ нм³, узлы которой формируют группы $-\text{CH}_2-$ полимера. Ось макромолекулы совпадает с вектором \vec{c} , атомы водорода лежат в плоскостях, параллельных плоскости *ab*. Такая элементарная ячейка построена с участием пяти макромолекул: четыре из них образуют углы ячейки, а пятая находится в центре. Эти цепи образуют последовательный набор элементарных ячеек, формируя таким образом кристаллическую структуру полимера.

Отметим, что для большинства кристаллических полимеров коэффициенты молекулярной упаковки лежат в интервале 0,62–0,67 и близки к коэффициентам упаковки кристаллов низкомолекулярных органических веществ.

-
- **Коэффициент молекулярной упаковки** есть отношение собственного объема звеньев макромолекулы, входящих в элементарную ячейку, к полному объему элементарной ячейки.
-

Как и для низкомолекулярных кристаллов, для кристаллических полимеров характерен *полиморфизм*: одно и то же вещество может кристаллизоваться с образованием различных типов кристаллической решетки в зависимости от условий кристаллизации и внешнего воздействия. Например, при температуре ниже 19°C политетрафторэтилен кристаллизуется в тригональной модификации, а при более высоких температурах — в ромбической. Деформация полиэтилена с орторомбической структурой сопровождается ее преобразованием в моноклинную.

Для кристаллического полимера с фиксированным типом кристаллической решетки возможно образование большого количества различных надмолекулярных структур.

4.3.1. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Образование монокристаллов характерно лишь для ограниченного круга полимеров, например для полиэтилена, закристаллизованного из разбавленного раствора. Микрофотография такого монокристалла представлена на рис. 4.25, *а*.

Такие пластинчатые кристаллические образования размерами от единиц до десятков микрон и толщиной порядка десятка нанометров на-

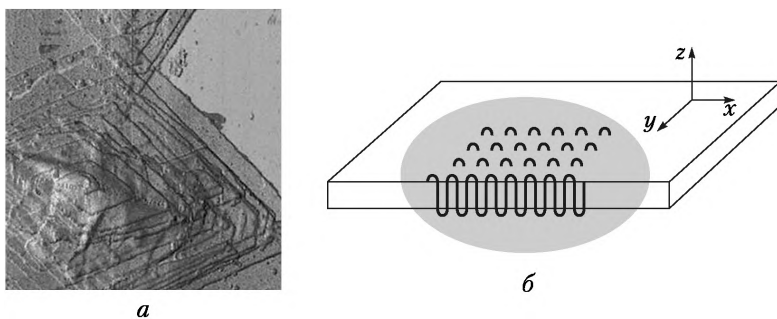


Рис. 4.25. Микрофотография монокристалла полиэтилена (*а*) и схематичное изображение структуры ламели (*б*)

зываются *ламелями* (лат. *lamella* — пластинка, чешуйка). Длина индивидуальной макромолекулы превышает толщину ламели в десятки — сотни раз. Упаковка макромолекул в ламель осуществляется за счет складывания их цепей. Схематическое строение ламели показано на рис. 4.25, б (выделенная область). Вдоль оси z направлена ось макромолекулы в складчатой конформации, а на плоскости xy располагаются складки всех цепей, образующих ламель. Толщина ламели и, соответственно, длина складки зависят от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Например, для полиэтилена увеличение температуры кристаллизации от 50 до 90°C приводит к росту толщины ламели от 9 до 15 нм. Повышение концентрации раствора и скорости кристаллизации сопровождается формированием более сложных террасоподобных надмолекулярных структур, построенных путем наложения множества ламелей друг на друга.

При увеличении скорости испарения растворителя образуются *фибриллярные кристаллы* с высоким отношением длины к толщине. Эти кристаллы могут рассматриваться как вырожденные ламели, когда кристаллизация идет не в плоскости, а в одном направлении. Кристаллизация в переохлажденных растворах приводит к образованию дендритных кристаллов.

Общей особенностью кристаллизации полимеров является тот факт, что отдельная макроцепь принимает участие в формировании нескольких индивидуальных кристаллов, которые для полимеров носят название *кристаллитов*, и межкристаллитных аморфных областей. Фрагменты макромолекул, образующих аморфные межкристаллитные прослойки, называют *проходными цепями*. Следовательно, за исключением монокристаллов, надмолекулярная структура полимеров характеризуется сосуществованием взаимосвязанных кристаллических и аморфных областей или фаз. В связи с этим кристаллические полимеры правильнее обозначать как *полукристаллические*. Для кристаллитов ламелярного типа вариант подобной структуры схематически представлен на рис. 4.26.

Количественно параметры структуры полукристаллического полимера описывают размером кристаллита или, для случая, показанного на рис. 4.26, толщиной ламели (длиной складки) L , а также величиной большого периода L_n , который включает ламель и прилегающую аморфную прослойку.

В процессе кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов наиболее часто образуются *сферолиты* (рис. 4.27, а). Размер сферолитов достигает тысяч микрон, они хорошо различимы при использовании оптической микроскопии. Сферолиты построены из набора ламелярных кристаллитов, растущих из единого центра кристаллизации и образующих

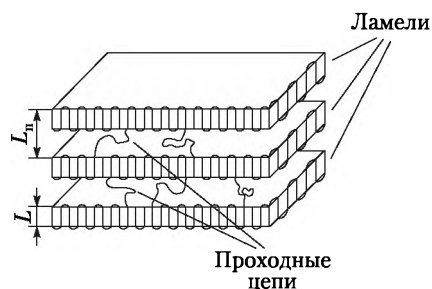


Рис. 4.26. Схематическое представление структуры полукристаллического полимера



Рис. 4.27. Микрофотография сферолита полипропилена (а) и схематичное изображение структуры сферолита (б)

радиус сферолита (рис. 4.27, б). Ламели, составляющие радиус сферолита, разделены аморфными областями с участием проходных цепей. В *радиальных сферолитах* радиусы образованы планарными ламелями. В ряде случаев при кристаллизации происходит закручивание ламелей с формированием спиралеобразных структур. Сферолиты со спиральными радиусами называют *кольцевыми*.

Для количественной оценки сосуществования кристаллической и аморфной фаз в полукристаллическом полимере используют *степень кристалличности* — величину массовой или объемной доли кристаллической фазы:

$$\chi = \frac{m_{\text{кр}}}{m} = \frac{\rho_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{\rho V}, \quad (4.27)$$

где m и $m_{\text{кр}}$ — масса образца и его кристаллической фазы; ρ и $\rho_{\text{кр}}$ — плотность образца и его кристаллической фазы; V и $V_{\text{кр}}$ — объем образца и его кристаллической фазы соответственно.

Экспериментально степень кристалличности определяют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и т.д.

4.3.2. Кристаллизация и плавление полимеров

4.3.2.1. Структурные критерии кристаллизации

Кристаллизация связана со встраиванием фрагментов макроцепей в трехмерную кристаллическую решетку, характеризующуюся высокой плотностью упаковки. Для полимеров возможность протекания подобных процессов определяется их химической структурой, а также конфигурационной и конформационной изомерией.

Во-первых, упорядоченные кристаллические структуры могут образовывать только полимеры регулярного строения с четко заданной конфигурацией, например изо- и синдиотактические. Атактические полимеры, как правило, не кристаллизуются ни при каких условиях.

Во-вторых, для встраивания в кристаллическую решетку фрагменты макромолекул должны принять определенную конформацию, обеспечивающую наибольшее упорядочение и реализацию максимально возможной плотности упаковки. Например, кристаллизация с образованием ламелей протекает за счет складывания макромолекул. Образование таких складок

требует высокой гибкости цепи и широкого набора разрешенных конформаций.

В-третьих, объемные боковые заместители затрудняют плотную упаковку макромолекул, препятствуя тем самым кристаллизации полимера. Напротив, наличие полярных атомных групп способствует кристаллизации вследствие образования прочных межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих образующуюся кристаллическую фазу.

В соответствие с этими критериями полимеры делят на кристаллизующиеся и некристаллизующиеся.

4.3.2.2. Термодинамика кристаллизации и плавления

Кристаллизация и плавление полимеров представляют собой фазовые переходы первого рода, при которых скачкообразно меняются первые производные энергии Гиббса — энтальпия, энтропия и объем.

При плавлении наблюдается возрастание как энтальпии, так и энтропии ($\Delta H_{\text{пл}} > 0$, $\Delta S_{\text{пл}} > 0$), а при кристаллизации изменение данных термодинамических функций имеет обратный знак: $\Delta H_{\text{кр}} < 0$, $\Delta S_{\text{кр}} < 0$.

При постоянном давлении кристаллизация полимеров, как и любой самопроизвольный процесс, протекает с уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T\Delta S_{\text{кр}} < 0. \quad (4.28)$$

При температуре плавления $\Delta G_{\text{кр}} = 0$. Следовательно,

$$\Delta H_{\text{кр}} = T_{\text{пл}}\Delta S_{\text{кр}}$$

или

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{кр}}}{\Delta S_{\text{кр}}}. \quad (4.29)$$

Очевидно, что неравенство (4.28) выполняется при температурах ниже температуры плавления, т.е. температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ должна быть меньше температуры плавления полимера. Разность этих температур $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$ называют *степенью переохлаждения*. При $\Delta T \rightarrow 0$ степень кристалличности полимера и размер кристаллитов возрастают. Кроме того, увеличивается толщина ламелей и длина складки и понижается дефектность кристаллической фазы. Отсюда следует, что для получения наиболее совершенных кристаллических полимеров кристаллизацию следует проводить при температурах, максимально близких к температуре плавления.

Отличительная особенность полимерных тел заключается в их способности кристаллизоваться при растяжении, сопровождающемся ориентацией макромолекулярных цепей. Эта тенденция наиболее ярко выражена в случае каучуков.

Пусть при некоторой температуре для изотропного каучука кристаллизация термодинамически запрещена, т.е.

$$\Delta G_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} - T\Delta S_{\text{кр}} > 0. \quad (4.30)$$

Высокоэластическая деформация образца сопровождается распрямлением макромолекул, обеднением их конформационного набора и, как результат, уменьшением энтропии аморфной фазы $S_{\text{ам}}$. Это означает умень-

шение абсолютной величины члена $\Delta S_{\text{кр}} = S_{\text{кр}} - S_{\text{ам}}$, где $S_{\text{кр}}$ — энтропия кристаллической фазы. В результате при определенном значении степени вытяжки ΔG становится отрицательной величиной, и полимер кристаллизуется при данной температуре. Разгрузка ориентированного полимера приводит к релаксации высокоэластической деформации, возврату к первоначальным размерам и плавлению образовавшихся кристаллитов.

В общем случае для кристаллической фазы энергию Гиббса записывают как

$$G_{\text{кр}} = G_{\text{кр}}^{\infty} + \sigma s + \gamma, \quad (4.31)$$

где $G_{\text{кр}}^{\infty}$ — энергия Гиббса идеального кристалла; σ — поверхностная энергия; s — площадь поверхности; γ — дефектность кристалла.

Из уравнения (4.31) следует, что при прочих равных условиях кристаллическая фаза термодинамически тем более выгодна, чем меньше удельная поверхность кристаллов, т.е. чем больше их размер. Идеальному варианту соответствует бесконечно большой бездефектный монокристалл.

Выразим изменение энергии Гиббса при плавлении реальной кристаллической фазы:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{пл}} &= G_{\text{р}} - G_{\text{кр}} = G_{\text{р}} - G_{\text{кр}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \Delta G_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = \\ &= \Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma, \end{aligned} \quad (4.32)$$

где $G_{\text{р}}$ — энергия Гиббса расплава полимера; $\Delta G_{\text{пл}}^{\infty}$, $\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}$, $\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}$ — изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии при плавлении идеального кристалла бесконечно больших размеров.

В точке плавления $\Delta G_{\text{пл}} = 0$ и

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - T \Delta S_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma = 0, \quad (4.33)$$

т.е.

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} - \sigma s - \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} = T_{\text{пл}}^{\infty} \left(1 - \frac{\sigma s + \gamma}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}} \right), \quad (4.34)$$

где $T_{\text{пл}}^{\infty}$ — *равновесная температура плавления*, т.е. температура плавления идеального бесконечно большого монокристалла;

$$T_{\text{пл}}^{\infty} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty}}{\Delta S_{\text{пл}}^{\infty}}.$$

Конкретизируем общее уравнение (4.34) для полимерных кристаллов. Продольные размеры ламелярных кристаллитов (см. рис. 4.26) на 2–3 порядка превышают их толщину, поэтому наибольшая удельная поверхностная энергия σ_l приходится на плоскость, перпендикулярную оси макромолекулы. Пренебрегая поверхностной энергией на боковых торцах и избыточной объемной энергией, запишем уравнение (4.34) в виде

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_l}{\Delta H_{\text{пл}}^{\infty} L \rho} \right), \quad (4.35)$$

где L — толщина ламели; ρ — плотность кристаллита.

Уравнения (4.34) и (4.35) свидетельствуют о том, что температура плавления реальных кристаллов в общем случае всегда ниже равновесной, зави-

сящей лишь от энергии когезии и, следовательно, от химической структуры вещества. Наблюдаемая разница тем больше, чем больше удельная поверхность кристалла, т.е. удельная поверхностная энергия, и дефектность кристаллической фазы.

Низкомолекулярные вещества образуют, как правило, сравнительно крупные и совершенные кристаллы, для которых вклад поверхностных эффектов и объемной дефектности невелик. В связи с этим их плавление наблюдается практически в точке со скачкообразным изменением объема при температуре, мало отличающейся от равновесной температуры плавления (рис. 4.28, а).

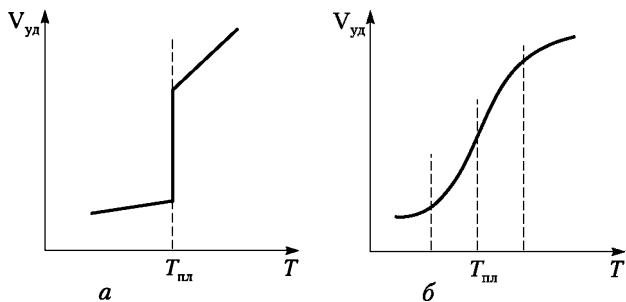


Рис. 4.28. Температурная зависимость удельного объема для низкомолекулярного кристалла (а) и полукристаллического полимера (б)

Для полукристаллического полимера плавление происходит в интервале температур, середину которого рассматривают как температуру плавления (рис. 4.28, б). Это не означает нарушения термодинамического требования скачкообразности фазового перехода первого рода. Плавление каждого отдельного кристаллита происходит скачком, однако полукристаллические полимеры характеризуются широким распределением кристаллитов по размерам и дефектности, следовательно, по локальным температурам плавления, что и обуславливает плавность перехода. Подробный анализ факторов, влияющих на температуру плавления полукристаллических полимеров приведен в подпараграфе 4.3.3.

4.3.2.3. Кинетика кристаллизации

Кристаллизация включает две стадии — *зародышеобразование* и *рост кристаллов*. Различают *гомогенное* и *гетерогенное* зародышеобразование. В первом случае при охлаждении расплава ниже $T_{пл}$ происходит самопроизвольное образование флуктуационных зародышей кристаллической фазы. Свободная энергия зародыша зависит от его размера и проходит через максимум при некоторой критической величине этого параметра (рис. 4.29). Растут только зародыши размером, большим критического, так как этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии. Именно этот фактор и обеспечивает дальнейшую кристаллизацию вещества. При гетерогенном зародышеобразовании кристаллизация начинается на специально внесенных в кристаллизующуюся систему частицах либо на частицах посторонних примесей, стенках сосуда и т.д.

Температурные зависимости скорости зародышеобразования V_z и скорости роста кристаллов $V_{кр}$ показаны на рис. 4.30. Обе эти зависимости про-

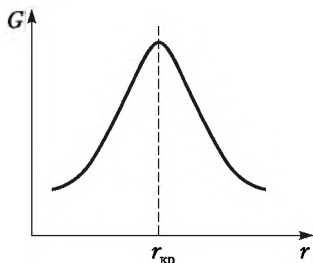


Рис. 4.29. Зависимость свободной энергии зародыша G от его размера r

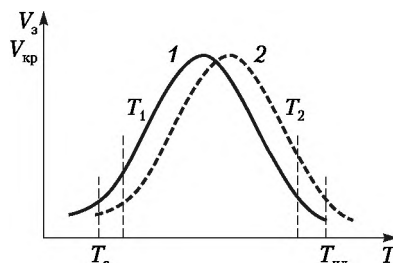


Рис. 4.30. Температурные зависимости скорости зародышеобразования (1) и роста кристаллов (2)

ходят через максимум в интервале температур между температурами стеклования и плавления, однако зависимость скорости зародышеобразования сдвинута в область более низких температур по сравнению с температурной зависимостью скорости роста кристаллов. При температурах, больших $T_{пл}$ и меньших T_c , скорости зародышеобразования и роста кристаллов стремятся к нулю.

Появление максимума на температурной зависимости скорости зародышеобразования и роста кристаллов объясняется следующими факторами. С позиций термодинамики кристаллизация протекает при температуре ниже $T_{пл}$. С понижением температуры кристаллизации термодинамическая движущая сила этого процесса увеличивается, и скорость кристаллизации растет. С другой стороны, кристаллизация является диффузионно-контролируемым процессом, так как включает миграцию сегментов из расплава к поверхности растущего кристалла. Понижение температуры сопровождается ростом вязкости системы, диффузия сегментов затрудняется, и скорость кристаллизации уменьшается. Конкуренцией этих факторов и определяется экстремальная температурная зависимость скоростей процессов кристаллизации. При $T < T_c$ кристаллизация полностью кинетически подавлена.

Приведенные кинетические закономерности кристаллизации позволяют направленно формировать кристаллическую структуру полимера и, как результат, комплекс эксплуатационных свойств конечного материала. Методически кристаллизацию проводят либо в изотермическом режиме, либо в режиме охлаждения с постоянной скоростью dT/dt .

При *изотермической кристаллизации* расплав полимера охлаждают до выбранной температуры и выдерживают при данной температуре определенное время. Очевидно, что в этом случае параметры кристаллической структуры определяются температурой и временем кристаллизации.

При кристаллизации вблизи температуры стеклования (температура T_1 , см. рис. 4.30) скорость зародышеобразования выше, чем скорость роста кристаллов. Это означает появление в системе большого числа зародышей, для которых скорость роста невелика. В результате получаем мелкокристаллический образец, механические свойства которого характеризуются низкими величинами модуля упругости и прочности, но высокой деформируемостью или пластичностью. При кристаллизации вблизи температуры плавления (температура T_2 , см. рис. 4.30) ситуация прямо противоположная. В этом случае скорость роста кристаллов превышает скорость зароды-

шеобразования, что приводит к формированию крупнокристаллического образца с высокими значениями модуля упругости и прочности, но низкой пластичностью.

Для количественного изучения кинетики изотермической кристаллизации строят зависимости доли закристаллизованного вещества Θ от времени (*изотерма кристаллизации*). Долю закристаллизованного вещества рассчитывают по изменению какого-либо экспериментально измеряемого параметра, например по уменьшению объема, используя метод дилатометрии.

Типичные изотермы кристаллизации полимера показаны на рис. 4.31. Их вид в значительной мере определяется типом зародышеобразования. В случае гетерогенного зародышеобразования рост кристаллов начинается практически мгновенно (рис. 4.31, кривая 1). Для гомогенного зародышеобразования наблюдается индукционный период, в течение которого формируются зародыши критического размера, способные вызвать кристаллизацию полимера (рис. 4.31, кривая 2).

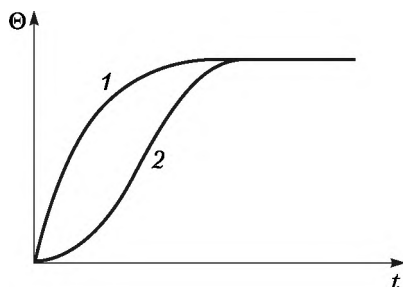


Рис. 4.31. Изотермы кристаллизации в случае гетерогенного (1) и гомогенного (2) зародышеобразования

Обработка экспериментальных изотерм кристаллизации основана на *уравнении Колмогорова — Авраами*, выведенном для низкомолекулярных веществ,

$$\Theta = 1 - e^{-kt^n}, \quad (4.36)$$

где Θ — объемная доля вещества, закристаллизованного к моменту времени t ; k — эффективная константа скорости кристаллизации; n — параметр, зависящий от механизма зародышеобразования и формы растущих кристаллов.

Из выражения (4.36) следует, что с увеличением времени кристаллизации объемная доля закристаллизованного вещества стремится к единице, что в большинстве случаев справедливо для низкомолекулярных кристаллизующихся тел. Для полукристаллических полимеров подобное не наблюдается, и их степень кристалличности χ (см. уравнение (4.27)) всегда меньше единицы. Учитывая эту особенность, для полукристаллических полимеров уравнение Колмогорова — Авраами записывают в виде

$$\chi = \chi_{\infty}(1 - e^{-kt^n}), \quad (4.37)$$

где χ и χ_{∞} — текущая и предельно достижимая при данной температуре степень кристалличности.

На практике экспериментальные изотермы кристаллизации (см. рис. 4.31) спрямляют в координатах $\log(-\ln \Theta) = f(\log t)$. Константу скорости кри-

таллизации k находят по отрезку, отсекаемому прямой на ординате, а величину n — по тангенсу угла наклона данной прямой.

Отличительной чертой кинетики кристаллизации полимеров является высокая чувствительность скорости кристаллизации к изменению температуры. Это особенно проявляется при малых степенях переохлаждения, т.е. при кристаллизации вблизи температуры плавления. При повышении температуры кристаллизации на несколько градусов скорость кристаллизации уменьшается на несколько порядков.

Показатель степени n в уравнении Колмогорова — Авраами несет информацию о механизме зародышеобразования и мерности роста кристаллов (табл. 4.2). Величины n , близкие к целочисленным, характерны для гомогенного зародышеобразования. Чаще экспериментально получают дробные значения, что свидетельствует о превалирующей роли гетерогенного зародышеобразования.

Таблица 4.2

Значения параметра n уравнения Колмогорова — Авраами

Характер роста кристаллов	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	гетерогенный
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$n = 1 \div 2$
Двумерный (диски, пластины)	$n = 3$	$n = 2 \div 3$
Трехмерный (сферы)	$n = 4$	$n = 3 \div 4$

Следует принимать во внимание, что уравнение Колмогорова — Авраами выведено без учета специфики кристаллизации полимерных макромолекул. Поэтому экспериментально определяемые параметры k и n обычно рассматривают как полуэмпирические характеристики изотерм кристаллизации полимеров. Для более корректного описания механизма зародышеобразования, характера кристаллизации и формы растущих кристаллов необходимы независимые структурные исследования.

До сих пор речь шла об изотермической кристаллизации. Рассмотрим кристаллизацию полимеров в режиме охлаждения с постоянной скоростью $dT/dt = \text{const}$.

При охлаждении расплава кристаллизация начинается при температуре ниже температуры плавления полимера и заканчивается при температуре, близкой к температуре стеклования (см. рис. 4.30). Очевидно, что с увеличением скорости охлаждения степень кристалличности и размер кристаллитов уменьшаются, а дефектность кристаллической фазы растет.

Если расплав полимера мгновенно охладить до $T < T_g$, то полимер не успевает образовать кристаллическую структуру и застеклется, т.е. перейдет в аморфное фазовое состояние. Такие полимеры называют *аморфизованными*, а процедуру их получения — *закалкой*.

Для аморфизованного полимера термомеханическая кривая показана на рис. 4.32 (кривая 1). При температуре ниже T_g деформируемость аморфизованного образца мала и сопоставима с таковой для аморфного полимерного стекла. При T_g появляется сегментальная подвижность, и аморфизованный образец стремится перейти в высокоэластическое состояние, в результате чего деформация резко возрастает. Однако выше температуры стеклования

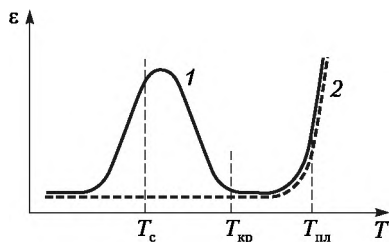


Рис. 4.32. Термомеханические кривые аморфизованного (1) и кристаллического полимера (2)

начинается кристаллизация, и деформация понижается, так как жесткость кристаллической фазы намного превышает жесткость аморфной. Этот процесс заканчивается при температуре, которую условно обозначают как температуру кристаллизации $T_{кр}$. В интервале температур $T_{кр}—T_{пл}$ для закристаллизованного образца величины деформации невелики и слабо зависят от температуры. При $T_{пл}$ полимер плавится с переходом в вязкотекучее состояние, что проявляется в резком росте деформации при увеличении температуры.

Для сравнения на рис. 4.32 приведена термомеханическая кривая для кристаллического образца (кривая 2), которая показывает, что заметных изменений деформации при нагревании до температуры плавления не наблюдается.

4.3.2.4. Релаксационный характер кристаллизации и плавления

Зависящий от времени, т.е. релаксационный, характер фазовых превращений полимеров наиболее ярко проявляется в условиях нагрева или охлаждения образцов с постоянной скоростью изменения температуры $dT/dt = \text{const}$.

Результаты кинетических исследований (см. рис. 4.30 и 4.32) показывают, что нижней границей температурного интервала кристаллизации является температура стеклования, при которой размораживается сегментальная подвижность макромолекулярных цепей. Это означает, что кинетической единицей, ответственной за кристаллизацию полимера, является сегмент макромолекулы, а элементарным актом кристаллизации и плавления служит переход сегмента из расплава в кристалл и наоборот. Для полимеров скорость подобных переходов невелика и, как правило, соизмерима со скоростью изменения температуры. Возникающие при этом эффекты можно продемонстрировать следующим образом.

На рис. 4.33 показаны dilatометрические кривые полукристаллического полимера, полученные при различной скорости нагрева. Увеличение скорости нагрева сопровождается сдвигом кривых в область более высоких температур и ростом температуры плавления, экспериментально определяемой по перегибу приведенных зависимостей. Аналогичное поведение характерно и для других методов определения температуры плавления полимеров в режиме нагревания с постоянной скоростью, например для дифференциальной сканирующей калориметрии.

При повышении скорости нагревания сегменты не успевают перейти из кристаллической фазы в расплав и, как результат, плавление материала «запаздывает» или «отстает» от подъема температуры. Чем выше скорость

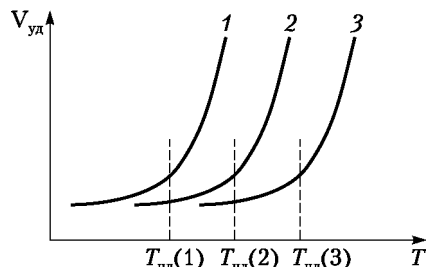


Рис. 4.33. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера, полученные при различных скоростях нагревания

$$\frac{dT}{dt}(1) < \frac{dT}{dt}(2) < \frac{dT}{dt}(3)$$

нагрева, тем сильнее это «запаздывание», и плавление полимера фиксируется при все более высокой температуре. Для низкомолекулярных кристаллов время элементарных актов плавления на порядки меньше, чем для полимеров, поэтому изменение скорости нагрева не влияет на величину температуры плавления.

Релаксационный характер фазовых переходов в полукристаллических полимерах проявляется также в несовпадении температур плавления и кристаллизации при нагревании и охлаждении образца (рис. 4.34).

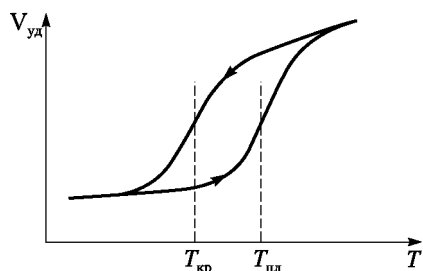


Рис. 4.34. Температурные зависимости удельного объема полукристаллического полимера при нагреве и охлаждении

При нагревании с постоянной скоростью плавление «отстает» от подъема температуры, и эффективная температура плавления сдвинута вправо по температурной шкале. При охлаждении кристаллизация также «запаздывает», и температура кристаллизации смещается в область более низких температур. В результате наблюдается четко выраженный гистерезис. Очевидно, что для низкомолекулярных кристаллов прямой (плавление) и обратный (кристаллизация) процессы проходят через одни и те же промежуточные состояния, в результате чего эти фазовые превращения скачкообразно протекают при одной и той же температуре.

4.3.3. Температура плавления полимеров и факторы, ее определяющие

Температура плавления является одним из наиболее важных параметров полукристаллических полимеров, так как она определяет верхнюю температурную границу эксплуатации данного класса материалов. Чем выше температура плавления, тем выше термостойкость полимерного материала и, соответственно, шире область его использования. С позиций полимерно-

го материаловедения эти проблемы подробно рассмотрены в гл. 7. Здесь же остановимся на наиболее общих факторах, которые влияют на температуру плавления полимеров.

-
- **Температура плавления полимеров** — это температура, при достижении которой происходит плавление кристаллической структуры полимеров.
-

Специфика плавления полимеров заключается, во-первых, в том, что этот фазовый переход наблюдается в достаточно широком (до полутора-двух десятков градусов) интервале температур. Температуру плавления обычно оценивают как температуру, соответствующую середине интервала плавления. Очевидно, что для полимеров экспериментально измеренная температура плавления не является строгой характеристикой, как для низкомолекулярных кристаллических тел.

Во-вторых, кристаллизация и плавление полимеров имеют ярко выраженный релаксационный характер, и для одного и того же образца экспериментальное значение температуры плавления зависит от методов и режимов ее определения. Например, данные дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии могут довольно сильно различаться. При использовании какого-либо одного метода экспериментальная температура плавления зависит от условий проведения теста, в первую очередь от скорости нагрева.

В связи с этим табличные величины температур плавления полимеров (некоторые из них приведены в табл. 4.3) определяют, используя строго стандартизированные процедуры.

Таблица 4.3

Температуры плавления различных полимеров

Полимер	$T_{пл}$, К
Полиэтилен	375
Полиэтиленоксид	355
Полипропилен	415
Полиэтилентерефталат	445
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	475
Полиамид-3	610
Полиамид-4	535
Полиамид-6	510
1,4-полиизопрен:	
<i>цис</i> -	300
<i>транс</i> -	345

Основными факторами, определяющими температуру плавления полимера, являются химическая структура, молекулярно-массовые характеристики и условия кристаллизации.

4.3.3.1. Влияние химической структуры на температуру плавления полимеров

В первом приближении, влияние химической структуры на температуру плавления гомополимеров аналогично ее влиянию на температуру стеклования (см. подпараграф 4.2.5). Так, например, хорошо известна корреля-

ция: $\frac{T_c}{T_{пл}} \approx \frac{2}{3}$ (правило «двух третей»). Это эмпирическое соотношение показывает, что T_c и $T_{пл}$ изменяются параллельно при любых изменениях химической структуры гомополимера.

Обе эти температуры определяются, во-первых, гибкостью макромолекул: чем выше гибкость, тем ниже температуры стеклования и плавления (см. табл. 4.3). Во-вторых, объемные боковые группы или наличие разветвлений приводят к понижению $T_{пл}$ вследствие разрыхления кристаллической структуры. Например, для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) степень разветвленности составляет 1–5 боковых цепей на 1000 атомов углерода основной цепи, и температура плавления ПЭВП достигает 415 К. Для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) характерна более высокая степень разветвленности (15–30), и, как результат, его температура плавления не превышает 390 К.

В-третьих, наличие полярных групп в основной цепи приводит к росту межмолекулярного взаимодействия и повышению температуры плавления. Например, в ряду полиамидов ПА-3 – ПА-4 – ПА-6 уменьшение содержания амидных групп сопровождается понижением температуры плавления материала (см. табл. 4.3).

В-четвертых, температура плавления чувствительна к конфигурационной изомерии макромолекул. *Транс*-изомеры обладают более высокой $T_{пл}$, чем *цис*-изомеры (см. табл. 4.3).

Сополимеризация оказывает значительное влияние на температуру плавления материала. В привитых и блок-сополимерах соответствующие блоки кристаллизуются отдельно, и каждый блок характеризуется собственной температурой плавления.

-
- **Статистические сополимеры** — это сополимеры, в которых последовательность расположения мономерных звеньев в цепях подчиняется законам статистики.
-

Статистическая сополимеризация нарушает регулярность строения полимерных цепей и полностью подавляет кристаллизацию. Например, полиэтилен и стереорегулярный полипропилен или блок-сополимер на их основе легко кристаллизуются, в то время как статистический сополимер этилена и пропилена состава 50/50 не кристаллизуется ни при каких условиях.

4.3.3.2. Влияние молекулярно-массовых характеристик на температуру плавления полимеров

Специфической чертой синтетических кристаллизующихся полимеров является их *полидисперсность*: полимеры представляют собой смесь полимергомологов. Распределение макромолекул по молекулярным массам затрудняет их кристаллизацию и увеличивает дефектность кристаллических структур. С этих позиций сужение молекулярно-массового распределения способствует образованию более совершенных кристаллитов, увеличению их размеров и приводит к росту температуры плавления полимера.

Влияние молекулярной массы на $T_{пл}$ может быть объяснено следующим образом. В формировании кристаллов со складчатыми цепями, например

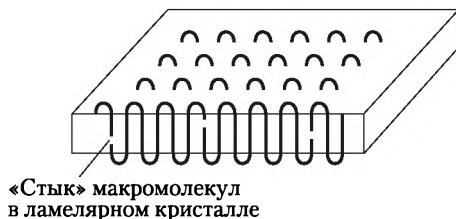


Рис. 4.35. Схематичное изображение строения ламелярного кристалла

ламелей, принимает участие множество макромолекул. При этом естественным дефектом кристаллической структуры являются «стыки» концов цепей (рис. 4.35).

Влияние дефектов или, в общем случае, посторонних включений на $T_{пл}$ полимерного кристалла описывается как

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{пл}} n, \quad (4.38)$$

где $T_{пл}^{\infty}$ — равновесная температура плавления; R — универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{пл}$ — энтальпия плавления на моль повторяющегося звена; n — мольная доля включений.

Принимая во внимание тот факт, что каждая макромолекула имеет два концевых звена, мольная доля включений составляет $2/\bar{P}_n$, где \bar{P}_n — степень полимеризации. Таким образом, выражение (4.38) может быть записано как

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^{\infty}} = \frac{R}{\Delta H_{пл}} \frac{2}{\bar{P}_n}. \quad (4.39)$$

Следовательно, экспериментальная $T_{пл}$ стремится к $T_{пл}^{\infty}$, когда $\bar{P}_n \rightarrow \infty$.

4.3.3. Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимеров

Влияние условий кристаллизации на температуру плавления полимера сводится к следующему. Изменение температурно-временных условий кристаллизации из расплава позволяет в достаточно широком интервале варьировать степень кристалличности полимера, а также размер и дефектность кристаллитов. Как отмечалось в подпараграфе 4.3.2, при изотермической кристаллизации уменьшение степени переохлаждения

$$\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$$

и увеличение времени кристаллизации приводит к увеличению степени кристалличности полимера, размера кристаллитов и уменьшению дефектности кристаллической структуры и, как следствие, к росту температуры плавления конечного материала. В аналитическом виде эти тенденции отражают выражения (4.34), (4.35) и (4.38). Для режима кристаллизации с постоянной скоростью охлаждения аналогичного результата достигают путем понижения dT/dt .

Для ряда полимеров, в первую очередь для полиэтилена, длительная (десятки часов) кристаллизация вблизи температуры плавления ($\Delta T = 1 \div 3$ градуса) под давлением приводит к образованию кристаллитов с выпрямлен-

ными цепями, размеры которых соизмеримы с длиной макромолекулы. По своему состоянию кристаллы с выпрямленными цепями приближаются к термодинамически равновесным. Формирование такой структуры сопровождается заметным повышением температуры плавления конечного материала, а также ростом механических характеристик. Например, для лучших образцов полиэтилена, построенных из кристаллитов со складчатыми цепями, температура плавления не превышает 390 К, тогда как для полиэтилена, структура которого характеризуется кристаллитами с выпрямленными цепями, температура плавления достигает 420 К. Прочность и модуль упругости материала при этом увеличиваются практически на порядок величины.

Кроме температуры и времени важным параметром при кристаллизации из раствора является его концентрация. Как было сказано в подпараграфе 4.3.1, кристаллизация полиэтилена из разбавленного раствора (например, из 0,01%-ного раствора в ксилоле при 80°C) позволяет получить полимерные монокристаллы, т.е. наиболее совершенный морфологический тип кристаллической структуры.

Совершенствованию кристаллической структуры полимера способствует его последующий *отжиг*. Для осуществления этой процедуры готовый образец полукристаллического полимера выдерживают в течение длительного времени (как правило, несколько часов) при температурах, близких к температуре плавления материала. В этих условиях происходит «частичное плавление» полимера, т.е. плавление кристаллитов, характеризующихся наибольшими значениями избыточной поверхностной энергии σ_s , наименьшими размерами L и, следовательно, невысокими локальными температурами плавления (см. выражение (4.35)). Одновременно с «частичным плавлением» происходит рекристаллизация с образованием более крупных и совершенных кристаллитов, в результате чего температура плавления и значения механических параметров конечного отожженного полимера увеличиваются.

4.3.4. Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров

Физико-механическое поведение полукристаллических полимеров определяется следующими специфическими чертами их структурной организации.

Во-первых, структура полукристаллического полимера характеризуется сосуществованием аморфной (мягкой) и кристаллической (жесткой) фаз. Соотношение этих фаз определяется степенью кристалличности. Меняя условия кристаллизации, степень кристалличности одного и того же полимера можно варьировать в достаточно широких пределах (обычно от 30 до 70%), задавая тем самым требуемый комплекс механических свойств материала. Для образцов одного и того же полимера с одинаковой степенью кристалличности их механический отклик зависит от распределения кристаллитов по размерам, которое также определяется предысторией материала. Следовательно, направленное формирование кристаллической структуры данного полимера позволяет создавать ряд материалов с различными эксплуатационными характеристиками.

Во-вторых, в полукристаллическом полимере совокупность аморфной и кристаллической фаз представляет собой взаимосвязанную кооперативную систему. Каждая макромолекула участвует в образовании нескольких кристаллитов, а межкристаллитные участки цепей (проходные цепи) формируют аморфную фазу. Следовательно, микромеханическое поведение этих двух фаз не является независимым, так как любое изменение кристаллической структуры, активированное температурой и (или) деформацией, вызывает адекватное изменение в аморфных прослойках и наоборот.

Для анализа вкладов этих двух фаз в комплекс свойств полукристаллического полимера привлечем термомеханический и динамометрический методы исследования.

4.3.4.1. Термомеханический анализ полукристаллических полимеров

Кристаллическая фаза характеризуется температурой плавления $T_{пл}$, аморфная фаза — температурами стеклования T_c и текучести T_t . При этом T_c всегда меньше $T_{пл}$. Соотношение температур плавления и текучести зависит от молекулярной массы полимера, и возможны два варианта.

Для полимеров с умеренными молекулярными массами $T_t < T_{пл}$. Термомеханическая кривая такого образца приведена на рис. 4.36, а. При температурах стеклования и текучести аморфная фаза полукристаллического полимера переходит из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. Однако макроскопический механический отклик материала, т.е. его деформируемость, практически не изменяется. Это связано с тем, что кристаллиты действуют как жесткие физические узлы, препятствуя реализации сегментальной и молекулярной подвижности в аморфной фазе. Следовательно, физико-механическое поведение полукристаллического полимера в этом температурном интервале целиком определяется кристаллической фазой независимо от состояния аморфной. При $T_{пл}$ происходит плавление кристаллической фазы, и образец становится полностью аморфным, в результате полимер полностью переходит в вязкотекучее состояние.

Для полимеров с высокой молекулярной массой $T_t > T_{пл}$ (рис. 4.36, б), и плавление, т.е. переход кристаллического полимера в аморфное фазовое состояние, наблюдается в интервале температур между T_c и T_t . В результате при $T_{пл}$ образец переходит в высокоэластическое состояние, а при последующем нагреве до T_t — в вязкотекучее.

Отметим, что подобное поведение наблюдается при приложении к полимеру небольших деформаций в области линейной вязкоупругости, когда

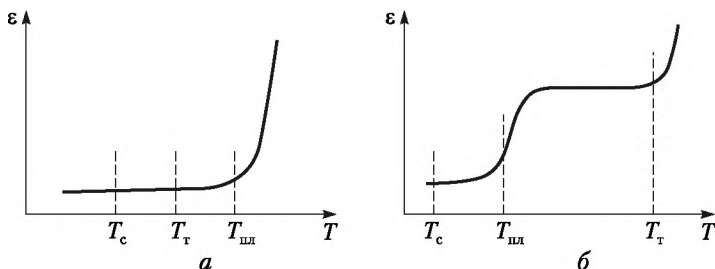


Рис. 4.36. Термомеханические кривые полукристаллического полимера:

а — $T_t < T_{пл}$; б — $T_t > T_{пл}$

в процессе деформации не происходит никаких структурных перестроек. Для анализа структурной картины физико-механического поведения полукристаллического полимера обратимся к результатам динамометрического метода исследования.

4.3.4.2. Динамометрия полукристаллических полимеров

На рис. 4.37 показана типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера. Ее вид и макроскопическая картина деформации (образование и рост «шейки») аналогичны таковым для деформации полимерного стекла (см. рис. 4.20). Однако в случае полукристаллического полимера деформация сопровождается ярко выраженными структурными перестройками, которые четко прослеживаются с использованием рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

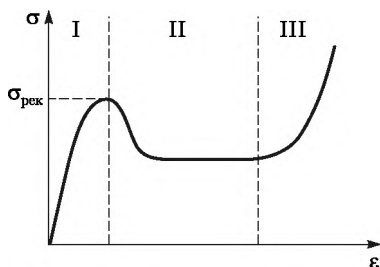


Рис. 4.37. Типичная динамометрическая кривая растяжения полукристаллического полимера

В области I (см. рис. 4.37) механический отклик материала определяется в основном аморфной фазой полукристаллического полимера, построенной из проходных цепей. В свою очередь, подвижность проходных цепей, а следовательно, и поведение аморфной фазы контролируется количественными параметрами кристаллической структуры — степенью кристалличности и размером кристаллов. С увеличением этих двух характеристик подвижность проходных цепей уменьшается, что сопровождается повышением жесткости образца и ростом его модуля упругости.

При переходе из области I в область II (характерный пик на динамометрической кривой) в полукристаллическом полимере происходит активированное внешним напряжением разрушение исходной сферолитной или ламellarной структуры и появление «шейки». Этот процесс связан с дроблением кристаллитов и ориентацией их фрагментов вдоль оси растяжения. В условиях одноосной приложенной деформации фрагменты разрушенных сферолитов или ламелей формируют новую фибриллярную кристаллическую структуру, которая характеризуется высокой степенью ориентации материала. Первичный структурный элемент фибриллярной структуры — *фибрилла* представляет собой анизодиаметричное структурное образование с огромным (несколько порядков) отношением длины к толщине, построенное путем чередования кристаллических и аморфных областей. Параллельно уложенные вдоль оси растяжения фибриллы формируют ориентированную структуру «шейки» (рис. 4.38).

Кристаллические области фибриллы построены из макромолекулярных цепей в выпрямленной или складчатой конформации. Одна и та же макро-

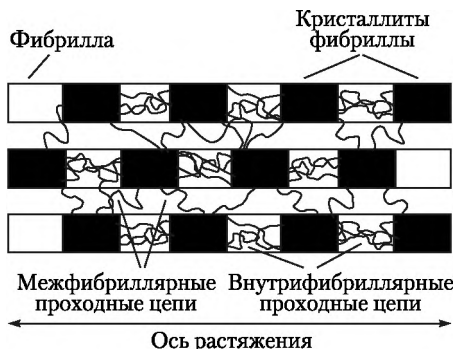


Рис. 4.38. Схематичное изображение ориентированной фибриллярной структуры полукристаллического полимера

молекула участвует в образовании ряда кристаллитов как внутри отдельной фибриллы, так и нескольких кристаллитов соседних фибрилл. Внутри- и межфибриллярные проходные цепи формируют внутри- и межфибриллярные аморфные области ориентированной структуры полукристаллического полимера.

В области II (см. рис. 4.37, после пика на кривой растяжения) деформация протекает при постоянном напряжении (область *стационарного развития деформации*). Это связано с тем, что механически активированная фибриллизация полимера локализована на границе между «шейкой» и изотропным материалом и требуемое для этого напряжение не зависит от величины деформации. Переход к области III означает прорастание «шейки» по всей длине образца. Иными словами, полимер полностью переходит в ориентированное состояние, деформация которого требует повышения напряжения. В связи с этим область III на деформационной кривой называют областью *ориентационного упрочнения*.

Рассмотренный механизм деформации полукристаллического полимера интерпретируют следующим образом. Разрушение исходной кристаллической структуры может быть описано как механически активированное «плавление» кристаллитов. Этот процесс идет под действием двух полей — температурного и механического. Механически активированное плавление кристаллической фазы требует определенной суммы тепловой и механической энергии $kT + \gamma\sigma$. Вместе с последующим формированием новой фибриллярной структуры этот процесс называют *рекристаллизацией* полукристаллического полимера. Необходимое для этого напряжение при данной температуре соответствует пику на динамометрической кривой, который носит название «предел рекристаллизации» $\sigma_{рек}$.

Влияние температуры на деформационное поведение полукристаллических полимеров аналогично описанному в подпараграфе 4.2.6 для полимерных стекол. Понижение температуры деформирования означает уменьшение вклада тепловой энергии kT в процесс рекристаллизации полимера. Это закономерно требует большего вклада механической энергии, в результате чего наблюдается рост предела рекристаллизации (рис. 4.39, температуры $T_4 - T_6$).

Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что напряжения рекристаллизации превышает прочность материала σ_p , и наблюдается переход к хрупкому разрушению (см. рис. 4.39, температуры $T_1 - T_3$).

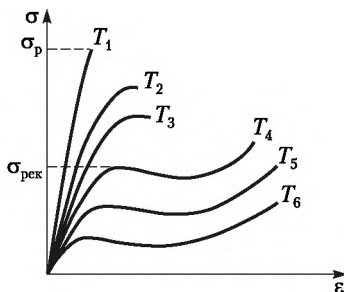


Рис. 4.39. Кривые растяжения полукристаллического полимера при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$

Температурные зависимости прочности полукристаллического полимера и предела рекристаллизации приведены на рис. 4.40. Пересечение этих прямых определяет температуру хрупкости полукристаллического полимера, т.е. температуру, при которой наблюдается переход «хрупкость — пластичность».

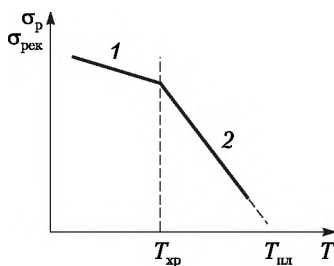


Рис. 4.40. Температурные зависимости напряжения хрупкого разрушения σ_p (1) и предела рекристаллизации $\sigma_{рек}$ (2) для полукристаллического полимера

Экстраполяция линейной зависимости предела рекристаллизации от температуры на нулевое значение напряжения позволяет оценить температуру плавления полимера как температуру, при которой плавление кристаллитов происходит лишь под действием теплового поля.

Итак, рассмотренная выше механически активированная рекристаллизация полукристаллических полимеров носит ярко выраженный релаксационный характер. Разрушение кристаллитов и формирование фибриллярной структуры протекают за счет перемещений кинетических единиц (сегментов макромолекул) из одного положения в другое, что требует определенного времени, зависящего от температуры.

При данной температуре увеличение скорости деформирования приводит к тому, что перемещение сегментов «отстает» от развития деформации. В результате, наблюдается рост эффективного предела рекристаллизации. При дальнейшем увеличении скорости растяжения, т.е. уменьшении времени воздействия, перегруппировка сегментов, отвечающая за рекристаллизацию, просто не успевает произойти, и наблюдается переход к хрупкому разрушению.

Рассмотренные в параграфах 4.2 и 4.3 структурные модели и механизмы деформации аморфных и кристаллических полимеров служат основой для разработки научно-технологических подходов производства полимерных

материалов с требуемым комплексом эксплуатационных свойств. Материаловедческий аспект структурно-механического поведения полимеров подробно рассмотрен в гл. 7.

4.4. Прочность полимеров

В условиях деформирования по достижении критической величины напряжения происходит разрушение материала. Это критическое напряжение соответствует прочности материала σ_p , а величина деформации, при которой наблюдается разрушение, называется *деформацией разрушения* ϵ_p . Различают хрупкие материалы, разрушающиеся при небольших значениях деформации ϵ_p (до нескольких процентов), и пластичные, разрушение которых происходит на стадии пластической деформации при ее высоких значениях (десятки — сотни процентов) ϵ_p .

Для полимеров наблюдаются оба типа разрушения. Переход «хрупкость — пластичность» определяется целым набором факторов, таких как химическая структура полимера, параметры кристаллической структуры (степень кристалличности, распределение кристаллитов по размерам и дефектности), ориентация материала, соотношение температуры испытания и температур хрупкости и стеклования, скорость деформации и т.д.

Для полимеров учет всех указанных факторов является чрезвычайно сложной, многопараметрической задачей, в связи с чем в данном параграфе рассмотрены лишь наиболее общие особенности разрушения полимерных материалов.

Прочность материала определяется энергией взаимодействия между атомами, атомными группами или молекулами, составляющими данное физическое тело. Умножение энергии единичной физической или химической связи на количество связей в поперечном сечении образца дает величину теоретической прочности материала $\sigma_{\text{теор}}$.

Значение теоретической прочности значительно превышает экспериментально полученные величины (табл. 4.4). Причиной этого в первую очередь является дефектность реального материала. Роль дефектов при разрушении будет подробно рассмотрена ниже.

Таблица 4.4

Теоретическая прочность и прочность промышленных образцов различных материалов

Материал	Теоретическая прочность, ГПа	Прочность промышленных образцов, ГПа
Сталь	46	2–4
NaCl (кристалл)	2	$5 \cdot 10^{-3}$
Графит	122–138	101–117
Полиэтилен	26–27	4,0–6,5
Полипропилен	11–12,5	2,0–3,5
Поливинилхлорид	14–17	2,7–4,0
Полиамид-6	23–27	4–7
Целлюлоза	16–26	2,7–7,0

В общем случае механическая энергия, подведенная к материалу, накапливается в образце в виде упругой энергии. Сброс накопленной упругой энергии может осуществляться, во-первых, за счет образования новой поверхности, т.е. за счет образования трещин, и, во-вторых, за счет рассеивания в виде тепла. Последнее происходит при существенных структурных перестройках, сопровождающихся появлением внутреннего трения. Превалирующая роль того или иного фактора отражена в двух основных теоретических подходах, описывающих прочностные свойства материала: это теория хрупкого разрушения Гриффита и термокинетическая теория разрушения Журкова.

4.4.1. Теория хрупкого разрушения Гриффита

В начале XX в. английский инженер А. А. Гриффит для объяснения разницы значений теоретической и реальной прочности рассмотрел роль дефектов (поверхностных и объемных микротрещин) в процессе разрушения материала. Как поверхностная, так и объемная микротрещина имеет две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия. Поясним эту ситуацию на примере модельного эллипсоидального объемного дефекта (рис. 4.41).

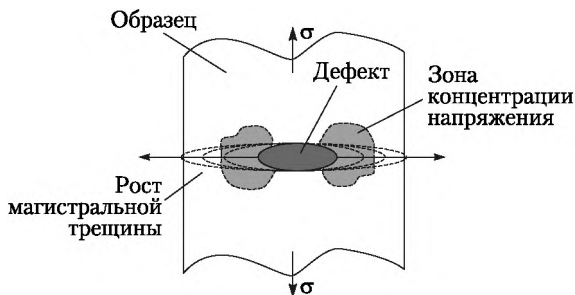


Рис. 4.41. Схематичное изображение механизма хрупкого разрушения полимера

При приложении внешнего напряжения в устье дефекта или микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в этой зоне напряжение σ^* может превышать приложенное в несколько раз. Для эллипсоидального объемного дефекта (рис. 4.41) величина σ^* определяется его геометрией и может быть выражена как

$$\sigma^* = \sigma \left(1 + 2 \frac{a}{b} \right), \quad (4.40)$$

где a и b — большая и малая оси эллипса соответственно.

Очевидно, что чем больше коэффициент сжатия эллипса a/b , т.е. чем острее устье эллипсоидального дефекта, тем больше локализованное напряжение в прилегающей области. Когда локализованное напряжение превышает энергию диссоциации физической или химической связи, дефект инициирует образование магистральной трещины, прорастание которой через образец вызывает в конечном итоге макроскопическое разрушение материала (см. рис. 4.41).

В рамках *теории Гриффита* механическая работа, подведенная к материалу, полностью тратится на образование новой поверхности при росте

трещины. С этой точки зрения, выражение для прочности записывают следующим образом:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}}, \quad (4.41)$$

где α — поверхностная энергия; E — модуль упругости; l_0 — длина исходного дефекта.

Теория Гриффита, первоначально развитая для описания хрупкого разрушения низкомолекулярных стекол, адекватно описывает разрушение хрупких полимеров, например полистирола, атактического поливинилхлорида и полиметилметакрилата, особенно при пониженных температурах. Принципиальным результатом этой теории является количественная корреляция наблюдаемой на практике взаимосвязи между размером дефекта и прочностью материала.

Для пластичных аморфных и полукристаллических полимеров концентрация напряжения в устье дефекта приводит к развитию в этой области различного рода деформаций, связанных с перемещением сегментов и элементов кристаллической структуры. Подобные перегруппировки кинетических единиц сопровождаются внутренним трением, и часть избыточной механической энергии рассеивается в виде тепла. В результате развитие магистральной трещины затормаживается, и наблюдается отклонение экспериментальных результатов от предсказанных теорией.

Основной недостаток теории Гриффита заключается в том, что этот подход предсказывает разрушение материала лишь по достижении критической величины напряжения. Иными словами, согласно Гриффиту, при более низких напряжениях разрушение не произойдет ни при каких условиях. Это противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Это явление называется *усталостью материала* и описывается *теорией Журкова*.

4.4.2. Термокинетическая теория разрушения Журкова

Основополагающим понятием теории разрушения, разработанной советским физиком С. Н. Журковым, является *долговечность*.

-
- **Долговечность** — это время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала.
-

Физический смысл этого параметра заключается в следующем. Пусть при данной температуре к телу приложено напряжение σ , меньшее, чем критическое. Единичная физическая или химическая связь в этом случае находится под действием двух полей — механического и теплового. Разрушения связи не происходит, если сумма механической и тепловой энергии меньше энергии диссоциации связи E_d , т.е. $\gamma\sigma + kT < E_d$. Однако распределение тепловой энергии в физическом теле неоднородно: оно носит флуктуационный характер. Это, в свою очередь, означает, что тепловая энергия может концентрироваться в локальном микрообъеме тела. В результате в данном микрообъеме указанная сумма механической и тепловой энергии может

превысить энергию диссоциации связи и вызвать ее разрыв и образование дефекта. С течением времени подобные дефекты накапливаются в материале, что в итоге приводит к макроскопическому разрушению материала.

Очевидно, что чем выше напряжение, тем выше вероятность разрыва связей при данной температуре, и наоборот. С этой точки зрения долговечность материала τ можно записать как

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (4.42)$$

где τ_0 — предэкспонента; U — энергия активации разрыва данной связи при $\sigma \rightarrow 0$.

Теория Журкова корректно описывает поведение материалов в определенном интервале приложенных напряжений. Сверху этот интервал ограничен критическим напряжением, предсказанным теорией Гриффита, а снизу — так называемым *безопасным напряжением*, которое не вызывает разрушения в течение бесконечно большого промежутка времени.

4.4.3. Факторы, контролирующие прочность полимеров

Цепная химическая структура полимеров определяет ряд специфических особенностей их разрушения. В полимерах существует два типа связей — ковалентные связи основной цепи и физические межцепные связи. Следовательно, разрушение полимеров может протекать за счет разрыва межмолекулярных физических взаимодействий и проскальзывания макроцепей друг относительно друга и (или) разрыва макромолекул. Увеличение энергии внутримолекулярного взаимодействия за счет введения в макромолекулу ароматических и циклических атомных групп, а также двойных и тройных связей приводит к заметному увеличению прочности материала. К этому же ведет и увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при наличии в макромолекуле атомных групп, способных образовывать межцепные водородные связи, например амидных, кислотных и спиртовых.

С точки зрения формирования надмолекулярных структур рост прочности полимера обеспечивает его кристаллизация и особенно ориентация. Одноосная ориентация является неотъемлемой стадией получения полимерных волокон путем их прядения из расплава или из раствора. В двухосно- и многоосноориентированном состоянии производят полимерные стекла и пленки. Со структурных позиций ориентация заключается в параллельной укладке надмолекулярных образований (фибрилл), отдельных участков макромолекулы или вытянутых макроцепей в направлении действующей нагрузки. Ориентация облегчает кристаллизацию полимера и вносит дополнительный вклад в увеличение прочности конечного материала.

Предельным случаем ориентированного состояния является ситуация, когда все макромолекулы вытянуты вдоль оси нагружения. Такой материал получают с использованием современных методов переработки полимеров, например гель-технологии. В этом случае реальная прочность ориентированного полимера близка к его теоретической прочности, так как вся нагрузка ложится на ковалентные связи основной цепи.

На прочностные характеристики материала влияет также масштабный фактор. Замечено, что уменьшение диаметра как полимерных, так и неорганических волокон сопровождается заметным увеличением их прочности.

Так, например, прочность кварцевых волокон диаметром в несколько микрон практически достигает теоретических величин. Для полидиацетиленовых волокон уменьшение диаметра от 150 до 50 микрон приводит к увеличению прочности от 0,5 до 1,5 ГПа. Такое поведение связывают с тем, что при уменьшении диаметра волокна уменьшается его дефектность.

Более подробно проблемы упрочнения полимерных материалов рассмотрены в гл. 7.

Примеры решения задач

Пример 4.1

Образцы полиметилметакрилата (ПММА) характеризуются следующими значениями молекулярной массы: 300 (1), 500 (2), 800 (3) и 1500 (4). Каково соотношение между величинами их температур стеклования (T_c) и текучести (T_f), если молекулярная масса механического сегмента полимера равна 600?

Решение. Если молекулярная масса $M_{\text{образца}} < M_{\text{сегмента}}$, то T_c будет увеличиваться с ростом молекулярной массы M . По достижении $M = M_{\text{сегмента}}$ температура стеклования T_c перестанет зависеть от молекулярной массы. Таким образом, для образцов ПММА должно выполняться следующее соотношение между их температурами стеклования: $T_c(1) < T_c(2) < T_c(3) = T_c(4)$. В то же время T_f будет увеличиваться с ростом молекулярной массы полимера, т.е. $T_f(1) < T_f(2) < T_f(3) < T_f(4)$. При этом для образцов молекулярной массой $M_{\text{образца}} < M_{\text{сегмента}}$ температуры стеклования и текучести совпадают, т.е. $T_f(1) = T_c(1)$, а $T_f(2) = T_c(2)$.

Пример 4.2

Сшитые образцы натурального каучука с разной степенью сшивки при набухании в одном и том же растворителе характеризуются следующими равновесными значениями степени набухания: 20, 40, 60 и 100. У какого из исходных образцов в ненабухшем состоянии модуль упругости наибольший?

Решение. Чем меньше степень набухания, тем выше плотность сшивки и меньше молекулярная масса отрезка цепи между сшивками. Модуль упругости сшитого каучука растет пропорционально степени сшивки. Таким образом, чем меньше степень набухания, тем больше модуль упругости. То есть наибольшее значение модуля упругости в ненабухшем состоянии имеет образец со степенью набухания 20.

Пример 4.3

Какие из следующих полимеров, полученных методом радикальной полимеризации, могут кристаллизоваться: полистирол, тефлон, полиметилметакрилат, поливинилхлорид? Ответ поясните.

Решение. Стирол, метилметакрилат и винилхлорид — это мономеры несимметричного строения ($\text{CH}_2=\text{CHX}$ или $\text{CH}_2=\text{CHY}$), поэтому для их полимеров характерна конфигурационная изомерия (локальная и стереоизомерия). Радикальная полимеризация не позволяет регулировать отбор конфигурационных изомеров, поэтому полистирол, полиметилметакрилат и поливинилхлорид, полученные радикальной полимеризацией, являются атактическими и, следовательно, не могут кристаллизоваться. В отличие от них тетрафторэтилен — симметричная молекула ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$), а полимер на его основе не имеет конфигурационных изомеров (отсутствуют локальная и стереоизомерия). Таким образом, тефлон имеет регулярное строение и поэтому способен кристаллизоваться.

Пример 4.4

Какова степень кристалличности χ статистического сополимера этилена и пропилена состава 1:1, если для полиэтилена $\chi = 70\%$, а для изотактического полипропилена $\chi = 40\%$?

Решение. Одно из необходимых условий кристаллизации полимеров — наличие регулярного строения цепи. Статистические сополимеры не обладают регулярным строением, поэтому они не способны к кристаллизации, и степень кристалличности статистического сополимера этилена и пропилена равна нулю.

Пример 4.5

Сравните величины остаточных удлинений двух образцов сополимера этилена и пропилена, подвергнутых деформации на 100% при комнатной температуре после снятия нагрузки с образца. Образец 1 — блок-сополимер полиэтилена и изотактического полипропилена; образец 2 — статистический сополимер этилена и пропиленов того же состава.

Решение. Образец 1 при комнатной температуре является полукристаллическим, образец 2 — аморфным в высокоэластическом состоянии. Деформация образца 1 необратима, образца 2 — обратима. Поэтому остаточная деформация образца 1 составляет приблизительно 100%, а образца 2 — приблизительно 0%.

Контрольные вопросы и задания

4.1. Что такое упругость, течение и вязкоупругость? Приведите законы, описывающие упругое поведение твердых тел и течение вязких жидкостей.

4.2. Какие существуют механические модели вязкоупругих тел?

4.3. Каковы современные представления о структуре аморфных полимеров?

4.4. Каковы молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел?

4.5. Что такое стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния аморфных полимеров? Проанализируйте с молекулярно-кинетических позиций различие в физико-механическом поведении стеклообразных полимеров, каучуков и полимерных жидкостей.

4.6. Что такое температура стеклования и температура текучести и каковы методы их определения? Обоснуйте влияние молекулярной массы аморфного полимера на его температуру стеклования и температуру текучести.

4.7. От каких факторов зависит модуль упругости каучука? Предложите практические пути целенаправленного изменения этого параметра.

4.8. Каким образом вулканизация влияет на вязкоупругое поведение каучуков? Изобразите кривые ползучести и кривые релаксации напряжения для линейного и редкошшитого каучука.

4.9. Каким образом можно расширить температурный интервал эксплуатации каучуков? Предложите, по крайней мере, два метода модификации для решения этой проблемы.

4.10. Что такое температурно-временная суперпозиция? Приведите уравнение Вильямса — Ландела — Ферри и поясните физический смысл фактора сдвига.

4.11. Какова природа обратимой деформации каучуков? Сравните механизмы высокоэластической обратимой деформации каучуков и упругой обратимой деформации кристаллов.

4.12. В чем заключаются особенности стеклования полимеров по сравнению со стеклованием низкомолекулярных соединений? Обоснуйте дуалистическую природу стеклования полимеров.

4.13. Каковы критерии кристаллизации полимеров? Приведите примеры кристаллизующихся и некристаллизующихся полимеров.

4.14. От каких факторов зависит температура плавления полукристаллических полимеров? Предложите возможные варианты повышения этого параметра.

4.15. Каковы основные положения термодинамики и кинетики кристаллизации полимеров? Предложите методы повышения степени кристалличности и темпера-

туры плавления полимеров за счет варьирования температурно-временных режимов кристаллизации.

4.16. Каковы основные различия механизмов деформации полимерных стекол и полукристаллических полимеров?

4.17. Что такое прочность материала? Предложите практические пути повышения прочности полимеров.

4.18. Что такое долговечность материала? Напишите выражение для долговечности материала и объясните, от каких факторов зависит этот параметр.

Глава 5

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- основные типы процессов полимеризации и поликонденсации и методы их практического осуществления;
- термодинамику полимеризации и поликонденсации;
- элементарные стадии процессов полимеризации и принципы вывода кинетических уравнений для скорости и степени полимеризации;

уметь

- определять тип полимеризации; оценивать скорость и степень полимеризации по кинетическим параметрам;
- определять предельную температуру полимеризации по известным термодинамическим данным;
- строить диаграмму состава сополимера по известным значениям констант сополимеризации;

владеть

- методами проведения эксперимента по синтезу полимеров полимеризацией и поликонденсацией;
 - приемами регулирования состава сополимеров и композиционной однородности при сополимеризации;
 - приемами регулирования скорости полимеризации и поликонденсации путем изменения концентраций компонентов, температуры и растворителя.
-

Синтез высокомолекулярных соединений осуществляют путем реакций *полимеризации* или *поликонденсации*, основные закономерности и различия которых будут рассмотрены в данной главе.

5.1. Полимеризация

5.1.1. Общие представления

-
- **Полимеризация** — процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру. Это цепная реакция, в которой развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы.
-

По числу участвующих в полимеризации мономеров различают *гомополимеризацию* (один мономер) и *сополимеризацию* (два или более мономеров).

В зависимости от природы активного центра выделяют полимеризацию:

- *радикальную* (активный центр — свободный радикал (радикал роста, макрорадикал));
- *ионную* — катионную и анионную (концевой атом растущей цепи несет полный или частичный положительный или отрицательный заряд соответственно);
- *координационно-ионную* (противоион, входящий в состав активного центра, принимает участие в акте роста, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние).

В реакции полимеризации способны участвовать мономеры, содержащие кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$), или циклические мономеры. В большинстве случаев состав и структура мономерного звена в макромолекуле соответствуют исходному мономеру (за исключением размыкающейся кратной связи), однако в ряде случаев мономерные звенья в макромолекуле отличаются от исходного мономера по структуре или по составу за счет:

- а) образования новых связей внутри мономерного звена при полимеризации несопряженных диенов;
- б) изомеризации активного центра при полимеризации разветвленных α -олефинов;
- в) выделения низкомолекулярных веществ при полимеризации диазоалканов.

Процесс полимеризации включает стадии инициирования, роста, обрыва и передачи цепи; первые две стадии являются обязательными, а протекание двух последних в некоторых случаях можно регулировать и даже избежать.

В результате реакции разрываются одни связи и образуются другие, изменяется межмолекулярное взаимодействие. Тепловой эффект реакции полимеризации ($\Delta Q = -\Delta H$) обусловлен изменением внутренней энергии системы при химическом превращении, и его величина определяется природой мономера. Так, наличие в структуре винилового мономера объемных боковых заместителей в полимерной цепи приводит к понижению теплового эффекта реакции полимеризации; взаимодействие электронов заместителя и двойной связи (при уменьшении плотности электронов на двойной связи энергия двойной связи в мономере уменьшается) способствует повышению теплового эффекта; увеличение энергии диссоциации двойной связи вследствие сопряжения в мономере приводит к уменьшению теплового эффекта, и, наоборот, увеличение энергии диссоциации двойной связи вследствие сопряжения в полимере ведет к повышению теплового эффекта (табл. 5.1).

При полимеризации мономеров, двойная связь которых образована атомом углерода и гетероатомом, закономерности изменения теплового эффекта реакции те же, но его абсолютные значения меньше (табл. 5.2).

При полимеризации с раскрытием цикла природа связей не изменяется и тепловой эффект реакции определяется напряженностью цикла (*разность внутренних энергий цикла и линейной структуры*), которая зависит от его размеров (табл. 5.3). Напряженность малых циклов (3, 4) максимальна,

Таблица 5.1

Величина теплового эффекта полимеризации виниловых мономеров

Мономер	Тепловой эффект, кДж/моль	Мономер	Тепловой эффект, кДж/моль
Этилен	94,3	Тетрафторэтилен	172
Бутен-1	85,9	Винилиденхлорид	101
Метилакрилат	78,8	Стирол	75,8
Изобутилен	54,5	α -Метилстирол	33,5
Винилхлорид	130	Ацетилен	75,8
Винилиденфторид	147		

Таблица 5.2

Величина теплового эффекта полимеризации мономеров с кратной С=О-связью

Мономер	Тепловой эффект, кДж/моль	Мономер	Тепловой эффект, кДж/моль
CH ₂ O	69,9	CF ₃ CHO	64,5
CH ₃ CHO	46,1	CCl ₃ CHO	68,7

Таблица 5.3

Величина теплового эффекта полимеризации циклических мономеров

Мономер	Тепловой эффект, кДж/моль
Циклопропан, оксид этилена	~ 105
Циклононан	50
Капролактамы	34

она определяется деформацией валентных углов и связей, что приводит к высокому значению теплового эффекта реакции. Увеличение размера цикла от трех до шести приводит к резкому понижению теплоты полимеризации практически до нуля. При увеличении размера цикла от шести до девяти она повышается и достигает максимального значения для 9-членного цикла. Для циклов, содержащих 12 атомов и более, тепловой эффект понижается до 4–8 кДж/моль. Замена атома С на атом О в малых циклах практически не сказывается на напряженности, так как межатомные расстояния и углы меняются незначительно.

В отличие от теплового эффекта изменение энтропии при полимеризации мономеров, содержащих кратные связи, практически не зависит от природы мономера. При полимеризации всегда исчезают степени свободы поступательного и вращательного движения молекул мономеров, вместо них появляются степени свободы внутренних вращений звеньев полимерной цепи. Уменьшение энтропии при полимеризации происходит главным образом вследствие потери поступательных степеней свободы. Изменение энтропии ΔS слабо зависит от химической природы мономера с кратными связями. При полимеризации гетероциклов свобода внутренних вращений при раскрытии цикла может увеличиться настолько, что перекроет эффект уменьшения свободы поступательного движения и энтропия может возрасти.

Термодинамическая возможность полимеризации, как и любой химической реакции, определяется условием

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (5.1)$$

В большинстве случаев при полимеризации $\Delta H < 0$ ($\Delta Q > 0$) и $\Delta S < 0$, и с увеличением температуры ΔG увеличивается. При определенной температуре, называемой *верхней предельной температурой полимеризации* $T_{пр}^в$,

$$\Delta G = \Delta H - T_{пр}^в \Delta S = 0,$$

т.е. $T_{пр}^в = \Delta H / \Delta S$. В этом случае:

- 1) при $T < T_{пр}^в$ образование высокомолекулярного вещества термодинамически возможно;
- 2) при $T > T_{пр}^в$ более выгодна *деполимеризация*, т.е. процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от конца макромолекулы;
- 3) при $T = T_{пр}^в$ устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие.

Чем выше теплота полимеризации виниловых мономеров, тем выше верхняя предельная температура полимеризации (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Предельная температура полимеризации

Мономер	$T_{пр}^в, ^\circ\text{C}$	Мономер	$T_{пр}^в, ^\circ\text{C}$
α -Метилстирол	67	Пропилен (г)	237
Формальдегид (г)	119	Этилен (г)	351
Изобутилен (г)	175	Стирол	397
Метилметакрилат	197	Тетрафторэтилен	1097

Если при полимеризации $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то с увеличением температуры ΔG понижается. При температуре, называемой *нижней предельной температурой полимеризации* $T_{пр}^н$,

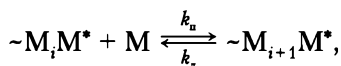
$$\Delta G = \Delta H - T_{пр}^н \Delta S = 0,$$

т.е. $T_{пр}^н = \Delta H / \Delta S$. В этом случае:

- 1) при $T < T_{пр}^н$ более выгодна деполимеризация;
- 2) при $T > T_{пр}^н$ идет полимеризация;
- 3) при $T = T_{пр}^н$ устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие.

Сера и селен относятся к числу мономеров, для которых характерно наличие нижней предельной температуры полимеризации $T_{пр}^н$.

При полимеризации всегда необходимо учитывать обратимость реакции роста цепи, т.е. наряду с присоединением мономера М к активному центру $\sim M_i M^*$ может происходить и его отщепление — деполимеризация:



где k_n и k_d — кинетические константы полимеризации и деполимеризации соответственно.

В равновесии с активными центрами всегда остается некоторое количество мономера, равновесная концентрация которого определяется термодинамическими характеристиками системы и поэтому не зависит от механиз-

ма процесса. Чем выше равновесная концентрация мономера, тем ниже выход полимера. Поэтому знание термодинамических параметров процесса и умение рассчитать равновесную концентрацию мономера необходимы для грамотной постановки эксперимента.

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с константой ее равновесия $K_{\text{рав}}$ (в данном случае *полимеризационно-деполимеризационного равновесия*) уравнением

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{рав}}, \quad (5.2)$$

где ΔG^0 — разность изобарно-изотермических потенциалов мономера и полимера в стандартных состояниях (для мономера это жидкость или одномолярный раствор, для полимера это аморфный или слабокристаллический полимер либо его одномолярный раствор в расчете на повторяющееся звено полимера); $K_{\text{рав}} = k_{\text{п}}/k_{\text{д}}$.

При равновесии $\Delta G = 0$, следовательно,

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{\text{рав}}. \quad (5.3)$$

Кинетическим условием равновесия является равенство скоростей роста и деполимеризации цепи. Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия при достаточно большой молекулярной массе образующегося полимера ($\bar{P}_n \gg 1$, где \bar{P}_n — степень полимеризации) зависит только от *равновесной концентрации мономера* $[M]_{\text{рав}}$:

$$K_{\text{рав}} = 1/[M]_{\text{рав}}. \quad (5.4)$$

Из уравнений (5.3) и (5.4) получаем

$$\Delta G^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}$$

или

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln [M]_{\text{рав}}.$$

Отсюда следует, что

$$T_{\text{рав}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_{\text{рав}}}; \quad [M]_{\text{рав}} = \exp \left(\frac{\Delta H^0}{RT_{\text{рав}}} - \frac{\Delta S^0}{R} \right). \quad (5.5)$$

Из уравнений (5.5) следует однозначная связь между $T_{\text{рав}}$ и $[M]_{\text{рав}}$: при данной температуре полимеризация идет только при концентрациях мономера, превышающих равновесную концентрацию. В то же время для раствора мономера любой концентрации из уравнений (5.5) можно найти такую температуру, при которой полимеризация не будет идти, так как скорости роста и деполимеризации при этих условиях равны.

Из уравнений (5.5) также следует, что характер изменения $[M]_{\text{рав}}$ с изменением температуры определяется только знаком теплового эффекта полимеризации и не зависит от знака изменения энтропии полимеризации.

Таблица 5.5

Значения равновесной концентрации некоторых виниловых мономеров

Мономер	$[M]_{\text{рав}}$, моль/л при 25°C	Мономер	$[M]_{\text{рав}}$, моль/л при 25°C
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	α -Метилстирол	2,2

При $\Delta H^0 < 0$ равновесная концентрация мономера увеличивается с ростом температуры реакции; верхний предел увеличения $[M]_{\text{рав}}$ ограничен концентрацией мономера в массе. При $\Delta H^0 > 0$ равновесная концентрация мономера увеличивается при уменьшении температуры реакции. Значения равновесной концентрации некоторых виниловых мономеров приведены в табл. 5.5.

5.1.2. Радикальная полимеризация

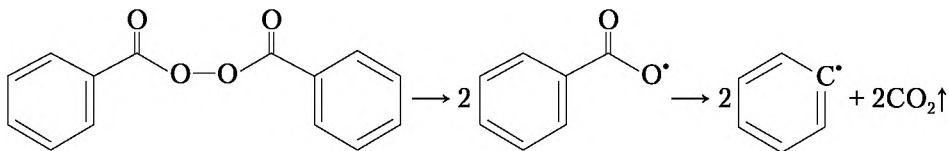
В *радикальной полимеризации* функции активных промежуточных продуктов (активных центров) выполняют свободные радикалы. В радикальную полимеризацию вступают мономеры с кратной $C=C$ -связью и мономеры с поляризованной кратной связью $C=\text{гетероатом}$. Циклические мономеры радикальной полимеризации не подвергаются.

К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся этилен, винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, стирол, бутадиев, хлоропрен и др. Перечисленные мономеры образуют высокомолекулярные продукты, в то время как виниловые эфиры и аллиловые мономеры образуют олигомеры. Виниленовые мономеры ($CN_X=CN_X$, за исключением $X=F$) в радикальную полимеризацию не вступают вследствие стерических затруднений.

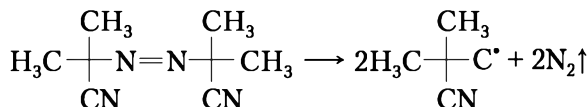
-
- **Инициирование полимеризации** — это превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры (радикалы) под действием специально вводимых веществ (инициаторов) или излучения высоких энергий (радиационная полимеризация), или света (фотополимеризация) и др.
-

Наиболее распространенными методами инициирования являются термический гомолитический распад инициаторов, инициирование окислительно-восстановительными системами, фотохимическое инициирование, радиационное инициирование.

Термический гомолитический распад инициаторов осуществляется посредством инициаторов, к которым относятся различные типы перекисей: алкилперекиси (перекись *трет*-бутила), гидроперекиси (гидроперекись кумола), перэфиры (*трет*-бутилпербензоат), ацилперекиси (перекись бензоила)



и азосоединения, среди которых наибольшее распространение получил 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (ДАК или АИБН)

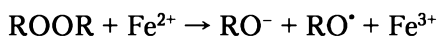
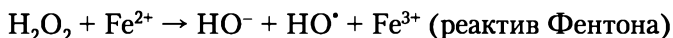


Эти инициаторы обычно не отличаются селективным действием по отношению к разным мономерам, поэтому выбор инициатора чаще всего обуславливается температурой, при которой в каждом конкретном случае может быть достигнута желаемая скорость генерирования свободных радикалов. Так, ДАК применяют при 50–70°C, перекись бензоила — при 80–95°C, а перекись *трет*-бутила — при 120–140°C. Энергия активации инициирования обычно близка к энергии связи, разрывающейся при распаде инициаторов, и колеблется в пределах 105–175 кДж/моль.

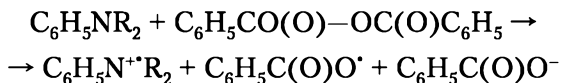
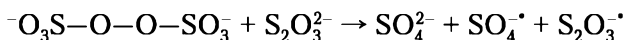
Полимеризацию при высоких температурах можно вызвать и без введения в систему специальных инициаторов. В этом случае образование радикалов происходит, как правило, вследствие разложения небольших количеств перекисных примесей, которые часто образуются при взаимодействии мономера с кислородом воздуха, или других случайных примесей. Возможность термического самоинициирования доказана только для ограниченного круга мономеров (стирола и некоторых его производных, метилметакрилата и ряда других).

Инициирование окислительно-восстановительными системами имеет преимущество — возможность осуществления полимеризации в водной или органической среде при комнатной температуре.

Приведем типичные окислительно-восстановительные иницирующие системы:



(также вместо солей железа используют соли Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+})



Недостатком окислительно-восстановительного инициирования является низкая эффективность инициирования.

Фотохимическое инициирование протекает под действием УФ-света. В этом случае радикал может возникнуть как в системе, содержащей чистый мономер, так и при фотолитической диссоциации инициатора или в системе, содержащей фотосенсибилизатор, например бензофенон. Скорость фотоинициирования пропорциональна количеству поглощенного света. Удобство этого способа инициирования заключается в том, что процесс полимеризации можно вести при комнатной температуре.

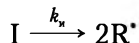
Радиационно-химическое инициирование (под действием излучения высокой энергии) вызывает радикальную полимеризацию при температуре выше 0°C, а при пониженных температурах чаще происходит ионная полимеризация. К достоинствам этого процесса можно отнести легкость регулирования мощности дозы и времени полимеризации и высокую чистоту образующегося полимера.

Энергия активации фотохимического и радиационно-химического инициирования близка к нулю. Особенностью двух последних способов ини-

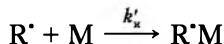
цирования является возможность мгновенного включения и выключения облучающего излучения.

Иницирование включает два элементарных акта:

а) генерирование радикалов R^\bullet из инициатора I:



б) взаимодействие радикала R^\bullet с мономером M:

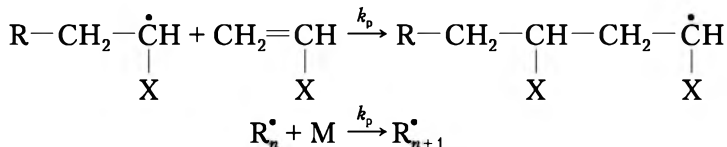


Здесь k_i и k'_i — кинетические константы реакций иницирования.

Из этих двух стадий в большинстве случаев лимитирующей является стадия гомолитического распада инициатора, т.е. реакция (а).

Часть радикалов R^\bullet может расходоваться на побочные реакции, для учета этого вводят параметр «эффективность иницирования» f , равный отношению числа радикалов, участвовавших в реакции (б), к числу радикалов, образовавшихся по реакции (а).

Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, возникающим в результате иницирования, например:



где k_p — константа скорости роста цепи.

Развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи макрорадикала. Значение энергии активации реакций роста цепи лежит в пределах 10—40 кДж/моль.

Константы скорости и энергия активации E_a реакции роста цепи в первую очередь зависят от природы мономера. Растворители, не склонные к специфическим взаимодействиям с молекулами мономера и растущими радикалами, не влияют на реакцию роста цепи радикальной полимеризации.

Энергия активации присоединения мономера к радикалу тем ниже, т.е. мономер тем активнее, чем выше энергия сопряжения в радикале, который получается в результате присоединения этого мономера к исходному радикалу. Таким образом, реакционные способности в ряду мономеров и соответствующих им радикалов изменяются антибатно.

Реакционная способность *виниловых мономеров* с заместителями уменьшается в ряду:



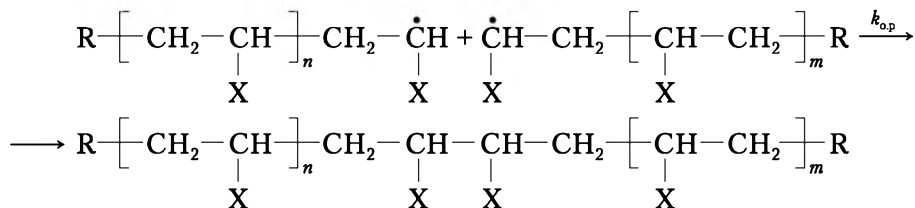
где R — алкил.

Реакционная способность соответствующих радикалов уменьшается справа налево.

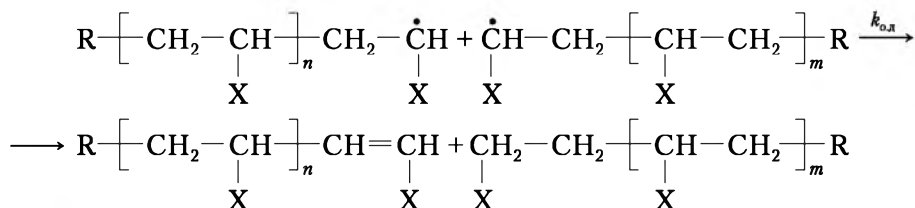
К активным мономерам относятся мономеры, у которых двойная связь сопряжена с ненасыщенной группой заместителя, т.е. с большой энергией сопряжения. У неактивных мономеров сопряжение отсутствует или его (сопряжения) энергия мала. *Чем выше реакционная способность мономера,*

тем выше энергия активации реакции роста цепи, т.е. тем ниже скорость его радикальной полимеризации.

Обрыв цепи приводит к ограничению кинетической и материальной цепи, т.е. к гибели активного центра (исчезновению активного радикала или его замене малоактивным радикалом, неспособным присоединять молекулы мономера). Обрыв цепи при радикальной полимеризации в основном происходит при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их **рекомбинации**:



или **диспропорционирования**:



где k_{op} и $k_{\text{од}}$ — кинетические константы обрыва по механизму рекомбинации и диспропорционирования соответственно.

Реакция обрыва цепи протекает в три стадии:

- 1) поступательная диффузия макрорадикалов с образованием объединенного клубка;
- 2) взаимное сближение активных концевых звеньев за счет сегментальной диффузии внутри объединенного клубка;
- 3) непосредственное химическое взаимодействие реакционных центров с образованием «мертвых» макромолекул.

Энергия активации реакции обрыва не превышает 6 кДж/моль и в основном определяется энергией активации взаимной диффузии радикалов.

В реакции обрыва цепи участвуют макрорадикалы разной длины, поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной длины (степени полимеризации). Конечный продукт полимеризации представляет собой полимер с широким молекулярно-массовым распределением.

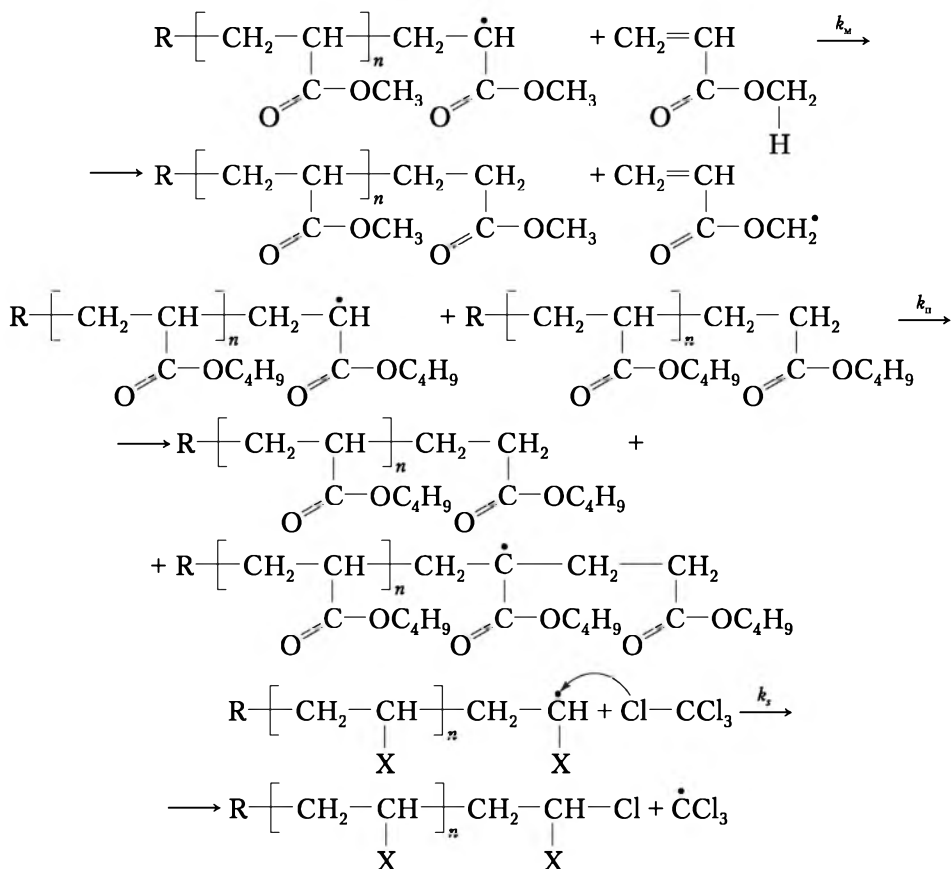
Другой вариант обрыва цепи — обрыв на молекулах ингибитора. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы (например, дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы), которые сами не иницируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Ингибиторами также могут быть вещества, молекулы которых при взаимодействии с активными радикалами сами превращаются в малоактивные радикалы: это хиноны (бензохинон, duroхинон), ароматические ди- и тринитросоединения (например, динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами служат также соединения металлов переменной валентности

(соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.), которые обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций. Часто ингибитор вводят в мономер для предотвращения его преждевременной полимеризации. Поэтому перед полимеризацией каждый мономер необходимо тщательно очищать от примесей и добавленного ингибитора.

В крайне редких случаях обрыв цепи может протекать мономолекулярно на стенках сосуда.

Передача цепи также приводит к ограничению материальных цепей при полимеризации, но при этом активный центр не погибает, а переходит на другую молекулу. Реакции передачи цепи весьма характерны для радикальной полимеризации. Сущность этих реакций состоит в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-либо молекулы (агента передачи цепи).

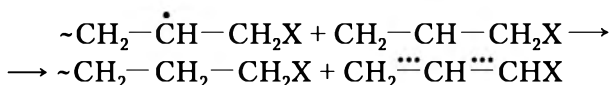
В качестве агента передачи цепи может выступать специально добавленное к реакционной системе соединение с подвижным атомом или группой атомов, а также мономер, полимер или растворитель:



Здесь k_m — кинетическая константа реакции передачи цепи на мономер; k_n — кинетическая константа реакции передачи цепи на полимер; k_s — кинетическая константа реакции передачи цепи на растворитель.

Отдельно следует отметить особенности полимеризации *аллиловых мономеров*. В этом случае реакция передачи цепи на мономер с отрывом подвиж-

ного атома Н в положении к двойной связи приводит к образованию резонансно-стабилизированного, неактивного аллильного радикала, не способного инициировать дальнейшую полимеризацию:



Аллильные радикалы рекомбинируют с образованием димеров. В этом случае, в отличие от обычной передачи, обрываются не только материальные, но и кинетические цепи. Такой вид передачи получил название *деградационной передачи цепи*. Деградационная передача, конкурируя с реакцией роста, приводит к крайне низким скоростям полимеризации аллиловых мономеров и образованию продуктов с невысокими молекулярными массами — олигомеров.

Склонность молекул мономеров участвовать в реакции передачи цепи принято характеризовать *константой самотепердачи* C_M , равной отношению константы скорости реакции передачи цепи на мономер k_M к константе скорости реакции роста цепи k_p :

$$C_M = k_M/k_p.$$

Для большинства мономеров винилового ряда, не содержащих подвижных групп или атомов, $k_M \ll k_p$. Значение C_M обычно лежит в пределах 10^{-4} — 10^{-5} , для аллиловых мономеров $C_M > 100$ (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Константы передачи при радикальной полимеризации

Мономер	$C_M \cdot 10^4$ (60°C)	$C_S \cdot 10^4$ (60°C)
Метилметакрилат	0,07—0,18	0,075 (бензол) 2,4 (CCl ₄)
Метилакрилат	0,036—0,32	—
Акрилонитрил	0,3	2,4 (бензол) 35,7 (этилбензол)
Стирол	0,6—1,1	0,018 (бензол) 90 (CCl ₄)
Винилацетат	1,7—2,8	55 (этилбензол) 1000 (CCl ₄)
Винилхлорид	10,8—12,8	—
Аллилхлорид	1600	—

Способность растворителей участвовать в передаче цепи при радикальной полимеризации конкретного мономера характеризуют *константой передачи*:

$$C_S = k_S/k_p.$$

Реакции передачи цепи широко используются при синтезе полимеров для регулирования их молекулярных масс. Для уменьшения молекулярной массы синтезируемого полимера обычно применяют передатчики со значениями $C_S > 10^{-3}$, которые называют *регуляторами*.

Кинетика радикальной полимеризации. *Скорость инициирования* при использовании термически распадающихся инициаторов можно выразить уравнением

$$V_{\text{ин}} = 2fk_{\text{распада}}[I], \quad (5.6)$$

где f — эффективность инициатора, которая обычно составляет от 0,5 до 1,0; $k_{\text{распада}}$ — константа скорости распада инициатора; $[I]$ — концентрация инициатора.

Скорость роста цепи V_p выражается уравнением

$$V_p = \sum_{i=1}^n k_{ip} [R_i^*] [M], \quad (5.7)$$

где k_{ip} — константа скорости присоединения мономера к радикалу степени полимеризации i ; $[R_i^*]$ — концентрация радикалов степени полимеризации i ; $[M]$ — концентрация молекул мономера.

Однако при образовании макромолекул большой молекулярной массы (степень полимеризации больше 5—10) можно считать, что k_{ip} не зависит от степени полимеризации радикала. Тогда выражение для V_p упрощается:

$$V_p = k_p [R^*] [M], \quad (5.7a)$$

где $[R^*]$ — концентрация всех растущих радикалов.

С учетом допущения о том, что реакционная способность радикалов роста не зависит от степени их полимеризации, скорость исчезновения радикалов в результате реакции обрыва описывается уравнением

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_o [R^*]^2, \quad (5.8)$$

где k_o — константа скорости обрыва.

Общая скорость полимеризации, равная скорости исчезновения мономера в системе, при условии, что *степень полимеризации образующихся макромолекул достаточно велика и мономер расходуется только на полимеризацию*, идентична скорости роста цепей, т.е.

$$-\frac{d[M]}{dt} \equiv V_p = k_p [M] [R^*]. \quad (5.9)$$

Если в системе отсутствует ингибитор, то активные радикалы исчезают в результате их рекомбинации или диспропорционирования. В этом случае изменение концентрации радикалов описывается уравнением

$$\frac{d[R^*]}{dt} = V_{\text{ин}} - k_o [R^*]^2. \quad (5.10)$$

Концентрацию радикалов $[R^*]$, которую трудно измерить прямыми опытами, можно исключить из уравнения (5.10), приняв, что *скорость образования радикалов равна скорости их исчезновения (условие квазистационарности)*, т.е. $d[R^*]/dt = 0$. При радикальной полимеризации это условие обычно выполняется уже через несколько секунд после начала реакции. Поэтому

$$V_{\text{ин}} = k_o [R^*]^2.$$

Откуда

$$[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{V_{ин}}{k_o}}.$$

В итоге получаем уравнение

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{V_{ин}}{k_o}} [M]. \quad (5.11)$$

Таким образом, допущения, необходимые и достаточные для вывода уравнения (5.11) скорости радикальной полимеризации, можно сформулировать следующим образом:

- 1) степень полимеризации должна быть много больше единицы;
- 2) константы элементарных стадий не зависят от степени полимеризации радикалов роста (*принцип Флори*);
- 3) если время жизни активных частиц мало по сравнению со временем полимеризации, то используют *принцип квазистационарности*, согласно которому изменение концентрации макрорадикалов во времени равно нулю, т.е. скорость инициирования равна скорости обрыва цепи;
- 4) процесс рассматривают на начальных конверсиях мономера.

Таким образом, порядок скорости реакции по концентрации мономера составляет единицу, по концентрации инициатора — 0,5. Для того чтобы оценить влияние температуры на скорость полимеризации, рассмотрим суммарную энергию активации этого процесса. Эффективная константа скорости полимеризации

$$k = k_p \frac{k_{ин}^{1/2}}{k_o^{1/2}}.$$

Тогда эффективная (суммарная) энергия активации процесса

$$E_a = E_p + \frac{1}{2}E_{ин} - \frac{1}{2}E_o.$$

Энергия активации реакции роста $E_p = 10 \div 40$ кДж/моль, энергия активации реакции обрыва $E_o = 0 \div 6$ кДж/моль, энергия активации реакции инициирования $E_{ин} = 105 \div 175$ кДж/моль для термического распада инициатора и $E_{ин} = 0$ для фото- или радиационного инициирования. Таким образом, в любом случае *суммарная энергия активации реакции радикальной полимеризации положительна, и с ростом температуры скорость процесса возрастает.*

Степень полимеризации. Из кинетических данных можно рассчитать длину кинетической цепи (ν) и среднюю степень полимеризации (\bar{P}_n) полученного полимера. Определим эти понятия.

- **Кинетическая цепь** — число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся радикал R^{\bullet} до его гибели при обрыве цепи.

Таким образом, выражение для кинетической цепи имеет вид

$$\nu = V_p/V_o.$$

При условии квазистационарности, используя уравнение (5.11), можно получить выражение

$$v = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[M]k_o^{1/2}}{2(fk_{ин}[I])^{1/2}}. \quad (5.12)$$

-
- **Материальная цепь (среднечисловая степень полимеризации)** — число элементарных актов присоединения мономеров на один акт гибели радикала R^\bullet при обрыве и передаче цепи.
-

При обрыве диспропорционированием ($k_{o,д}$) одна макромолекула образуется из одной кинетической цепи, и длина материальной цепи равна длине кинетической цепи: $\bar{P}_n = v$.

При обрыве рекомбинацией ($k_{o,р}$) одна макромолекула образуется из двух кинетических цепей, и $\bar{P}_n = 2v$. При смешанном обрыве ($k_{o,р} + k_{o,д}$) длина материальной цепи также не совпадает с длиной кинетической цепи:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{1 + \frac{k_{o,д}}{k_{o,д} + k_{o,р}}} \cdot v = \frac{2(k_{o,д} + k_{o,р})}{2k_{o,д} + k_{o,р}} \cdot v = \frac{2k_o}{k_{o,д} + k_o} \cdot v.$$

Выведем уравнение для степени полимеризации из кинетических данных. Если полимеризация протекает в условиях квазистационарности при отсутствии ингибитора, то при достаточно малой глубине превращения, когда полимера в системе еще мало и, следовательно, скоростью передачи цепи на полимер и расходом мономера можно пренебречь:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + \sum V_{пер}}, \quad (5.13)$$

где V_o — скорость бимолекулярного обрыва цепи; $\sum V_{пер}$ — сумма скоростей передачи цепи на мономер M и растворитель S ;

$$\sum V_{пер} = (k_M[M] + k_S[S])[R^\bullet].$$

При рекомбинации двух радикалов образуется одна материальная цепь, т.е. происходит среднестатистическое удваивание \bar{P}_n , поэтому в знаменателе уравнения (5.13) перед членом, соответствующим обрыву путем рекомбинации, необходимо учесть сомножитель 0,5. Если обозначить долю полимерных радикалов, обрывающихся по механизму диспропорционирования, λ , то доля радикалов, гибнущих при рекомбинации, равна $(1 - \lambda)$ и уравнение для \bar{P}_n примет вид

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[R^\bullet][M]}{0,5(1 - \lambda)k_o[R^\bullet]^2 + \lambda k_o[R^\bullet]^2 + k_M[R^\bullet][M] + k_S[R^\bullet][S]}. \quad (5.14)$$

Тогда для величины, обратной \bar{P}_n , получим

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0,5(1 + \lambda)k_o[R^\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S[S]}{k_p[M]}.$$

Выразив концентрацию радикала через скорость полимеризации и используя величины C_M и C_S , окончательно получаем

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{0,5(1 + \lambda)k_o^{1/2}k_{ин}^{1/2}[I]^{1/2}}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}. \quad (5.15)$$

Полученное уравнение связывает среднечисловую степень полимеризации со скоростью реакции, константами передачи и концентрациями мономера и передающего агента. Из уравнения (5.15) следует, что *степень полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера, обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, а максимальная степень полимеризации образующегося полимера при отсутствии других передающих агентов определяется реакцией передачи цепи на мономер (C_M)*.

С ростом температуры эффективная константа скорости $k = \frac{k_{ин}^{1/2}k_o^{1/2}}{k_p}$ в уравнении (5.15) повышается, что приводит к росту $1/\bar{P}_n$ и уменьшению \bar{P}_n .

Все выведенные выше уравнения справедливы для радикальной полимеризации *при небольших степенях превращения мономера в полимер* (не превышающих 10—15%). При больших конверсиях мономера наблюдаются отклонения, связанные с возрастанием вязкости реакционной среды при увеличении концентрации растворенного в ней полимера, что приводит к замедлению диффузии макрорадикалов и резкому уменьшению вероятности их рекомбинации или диспропорционирования. В связи с этим эффективная константа скорости обрыва значительно уменьшается. Концентрация радикалов в системе возрастает, а скорость полимеризации увеличивается. Это явление называют *гель-эффектом*. Следствием гель-эффекта являются резкое возрастание скорости полимеризации, повышение молекулярной массы полимера и уширение его молекулярно-массового распределения.

Если при радикальной полимеризации образуется полимер, нерастворимый или ограниченно набухающий в реакционной среде, то эффекты, связанные с диффузионным торможением реакции бимолекулярного обрыва, проявляются уже начиная с очень малых глубин превращения.

5.1.3. Ионная полимеризация

Активными центрами ионной полимеризации могут быть ионы, ионные пары или поляризованные молекулы. Для создания активных центров в ионной полимеризации необходима стадия инициирования. Как в радикальной, так и в ионной полимеризации молекулы мономера присоединяются к активным центрам до тех пор, пока не произойдет гибель активных центров; при переносе активного центра на другую молекулу реакция роста цепи продолжается уже на другом активном центре. Однако наличие заряда на конце растущей цепи обуславливает принципиальные различия в кинетике и механизме радикальных и ионных процессов. Кинетические закономерности ионной полимеризации более сложные, чем в случае радикальной полимеризации, так как активные центры обычно сосуществуют в равновесии в виде различных форм (свободных ионов, ионных пар, поляризованных комплексов и др.). При смещении этого равновесия в ту или иную сторону путем изменения условий проведения реакций (температуры,

природы растворителя, катализатора и др.) кинетика процесса резко изменяется. Кроме этого обрыв цепи в ионной полимеризации является мономолекулярной реакцией, так как квадратичный обрыв одноименно заряженных активных центров невозможен. В ряде случаев в ионной полимеризации можно вообще избежать протекания реакций обрыва и передачи цепи. Такие процессы называют «живой» полимеризацией; она идет до полного исчерпания мономера и способна возобновляться при добавлении свежей порции мономера.

Различают катионную и анионную полимеризацию. При катионной полимеризации концевой атом растущей цепи несет полный или частичный положительный заряд, при анионной полимеризации — отрицательный.

5.1.3.1. Катионная полимеризация

Электронная плотность на кратных связях в большей мере влияет на активность мономеров, чем пространственные факторы. В катионную полимеризацию вступают *мономеры*, содержащие кратные связи $C=C$ и $C=$ гетероатом, а также циклические мономеры. Олефины с *электронодонорными заместителями* у двойной связи легко вступают в катионную полимеризацию; их активность меняется в ряду

*простые виниловые эфиры — 1,1-дизамещенные этилены —
стирол — диены.*

Олефины с *электроноакцепторными заместителями* (акрилонитрил, (мет)акрилаты, галогенпроизводные этилена) неактивны. Среди ненасыщенных кислородсодержащих мономеров высокую активность проявляют альдегиды, например формальдегид.

Некоторые циклические мономеры также могут полимеризоваться по катионному механизму. Активность мономеров повышается с увеличением напряженности цикла. Среди циклоалканов в катионную полимеризацию вступает циклопропан; в циклических простых эфирах активация идет через атом О, обладающий донорными свойствами, и в катионную полимеризацию вступают 3—5-членные циклические оксиды; циклические сложные эфиры (лактоны) и амиды (лактамы) полимеризуются легче простых эфиров, а ненасыщенные циклические эфиры полимеризуются по двойной связи.

В катионной полимеризации *инициаторы* часто называются *катализаторами* — эти термины стали взаимозаменяемыми. Это связано с тем, что инициирующий комплекс во многих случаях регенерируется в ходе полимеризации (см. ниже).

Катионная полимеризация возбуждается акцепторами электронов, т.е. *кислотами Льюиса*. В качестве инициаторов катионной полимеризации можно использовать протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ и др.), которые малоактивны при полимеризации производных стирола и более активны при полимеризации производных этилена с алифатическими заместителями. Более распространенными инициаторами являются комплексы «катализатор — сокатализатор» (инициатор — соинициатор) на основе реагентов Фриделя — Крафта (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ и т.д.) и доноров протонов (вода, галогенводородные кислоты, спирты) или галогеналкилов. В редких

случаях в качестве сокатализатора может выступать сомономер, инициирование может также осуществляться тройным комплексом «инициатор — сокатализатор — мономер». В качестве инициаторов катионной полимеризации можно использовать галогены, соли карбония ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$, где $\text{X} = \text{Cl}$, или SbCl_6 , или PF_6) и оксония ($\text{R}_3\text{O}^+\text{X}^-$, где $\text{R} = \text{CH}_3$ или C_2H_5 , $\text{X} = \text{BF}_4$ или SbCl_6).

Инициирование состоит из двух стадий:

1) образование первичных активных частиц: катионов, реагирующих свободно или в составе ионной пары; цвиттер-ионов, образующихся при взаимодействии кислоты Льюиса BF_3 и мономера, содержащего гетероатом, например триоксан; ион-радикалов, возникающих под действием излучения; координационных комплексов, не имеющих ярко выраженного ионного характера;

2) присоединение активных частиц к мономеру.

Механизм и кинетика реакции инициирования катионной полимеризации зависят от природы мономера и инициатора (катализатора) и от полярности растворителя.

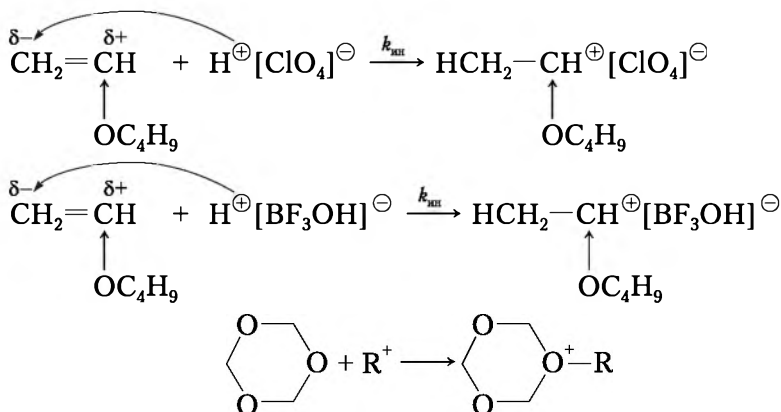
В средах умеренной полярности ионогенные инициаторы до взаимодействия с мономером распадаются с образованием ионов: $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$.

В случае металлгалогенидов MeX_n образование первичных катионов идет через промежуточное образование комплекса «катализатор — сокатализатор» RX и взаимодействия между компонентами комплекса с образованием промежуточного соединения с ярко выраженным ионным характером: $\text{MeX}_n \cdot \text{RX} \rightarrow \text{R}^+ + [\text{MeX}_{n+1}]$.

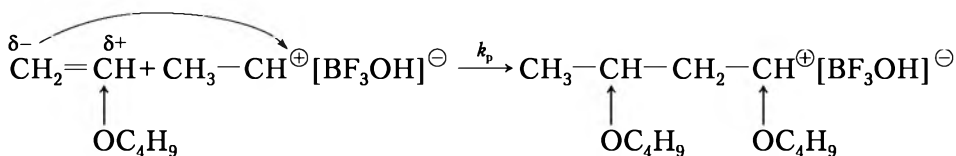
В средах малой полярности вначале образуется тримолекулярный комплекс «катализатор — сокатализатор — мономер», затем происходит реакция между компонентами комплекса: $\text{MeX}_n \cdot \text{RX} \cdot \text{M} \rightarrow \text{RM}^+ + [\text{MeX}_{n+1}]$.

Спецификой инициирования катионной полимеризации является непостоянство стехиометрического состава комплексов для одного катализатора и сокатализатора; такие комплексы различаются по своей активности.

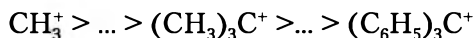
При взаимодействии активных частиц с мономером образуется активный центр KM^+ , структура которого зависит от природы первичной частицы и мономера, а реакционная способность определяется его устойчивостью. Если M — ненасыщенное соединение, то при реакции с K^+ образуется карбкатион; если M — гетероциклическое соединение, то образуются различные катионы (оксониевые и др.).



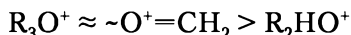
Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему центру, несущему положительный заряд на конце цепи:



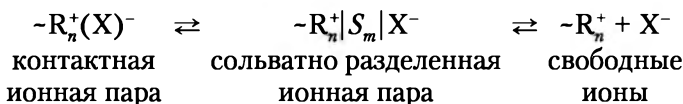
Активность катионов характеризует их кинетическое поведение. Чем больше электронная плотность у реакционного центра, тем меньше заряд на валентноненасыщенном атоме углерода катиона и тем меньше его реакционная способность. Активность карбокатионов меняется в ряду



Активность оксониевых катионов представима как



Макрокатионы (растущие цепи) также сосуществуют в различных формах: свободные ионы, ионные пары и т.д. В присутствии растворителя S в полимеризующейся системе могут существовать в равновесии следующие *типы активных центров*:



Положение равновесия зависит от температуры, концентрации реагентов, способности карбониевого иона к изомеризации, стереохимической структуры катионного конца. Реакционная способность (константа скорости реакции роста k_p) для разных типов активных центров меняется на несколько порядков: для свободных ионов она составляет 10^5-10^6 л/(моль·с), для сольватно разделенной ионной пары — около 10^3 л/(моль·с), для контактной ионной пары — $1-10^2$ л/(моль·с). При этом рост цепи на свободных ионах характеризуется значением энергии активации, близким к нулю, а значение k_p не зависит от условий процесса. Рост цепи на ионных парах происходит в подавляющем большинстве систем, и значение k_p зависит от условий процесса, природы среды и инициатора. Реакционная способность активного центра зависит от природы противоиона и расстояния между компонентами ионной пары. Энергия активации зависит от степени диссоциации ионной пары.

Увеличение диэлектрической проницаемости реакционной среды (растворителя) влияет на скорость и степень полимеризации (табл. 5.7). Чем больше размер противоиона и чем слабее связан противоион, тем легче происходит рост цепи (табл. 5.8).

Реакции обрыва и передачи цепи при катионной полимеризации можно разделить условно, так как при обрыве часто происходит регенерация катализатора, способного реинициировать полимеризацию.

Значения константы скорости роста для системы стирол – HClO_4 , 25°C

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость ϵ	k_p , л/(моль · с) (25°C)
CCl_4	2,3	0,0012
40% CCl_4 + 60% $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	5,2	0,4
20% CCl_4 + 80% $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	7,0	3,2
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	9,7	17,0

Таблица 5.8

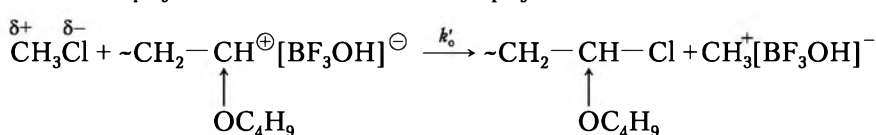
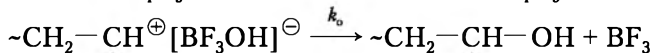
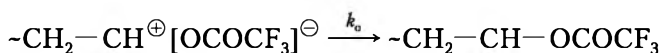
Значения константы скорости роста для стирола в 1,2-дихлорэтане, 25°C

Противоион	k_p , л/(моль · с) (25°C)
$[\text{I}]^-$	0,003
$[\text{SnCl}_4\text{OH}]^-$	0,42
$[\text{ClO}_4]^-$	17

Можно выделить два типа реакций с участием противоионов:

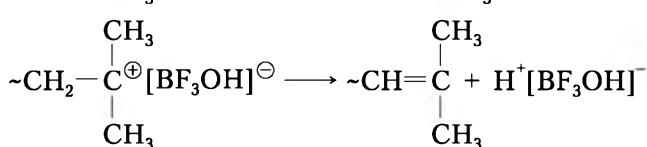
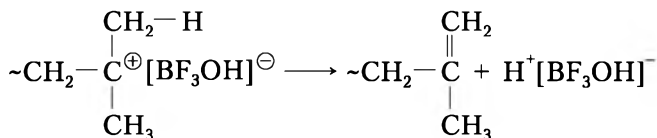
1) *нейтрализация заряда на конце цепи (истинный кинетический обрыв).*

При этом необходимо различать мономолекулярные реакции, протекающие в пределах ионных пар, и бимолекулярные, протекающие с донорами анионов или свободными анионами:

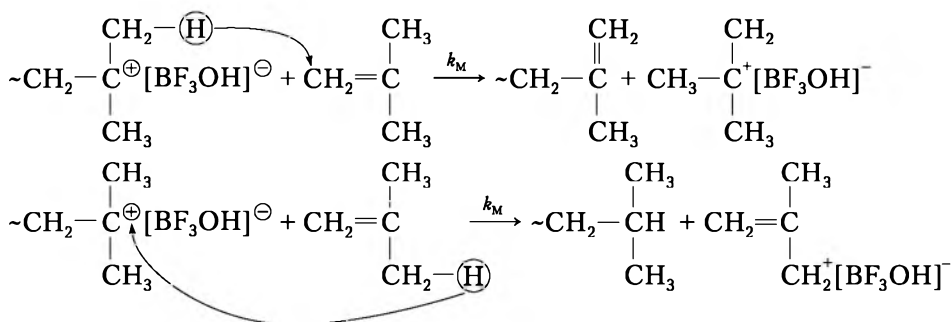


2) *протонирование противоиона или реакция с частью противоиона.*

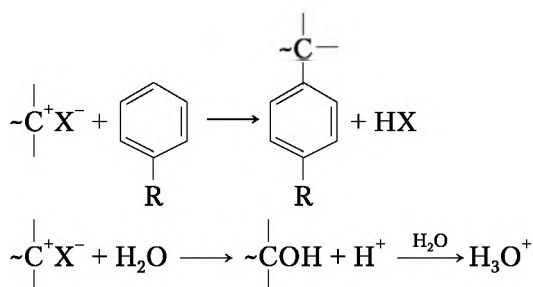
В системе изобутилен – $\text{H}[\text{BF}_3\text{OH}]$ ограничение длины образующихся макромолекул происходит главным образом в результате передачи цепи, которая может осуществляться переносом протона от растущего макроиона к противоиону:



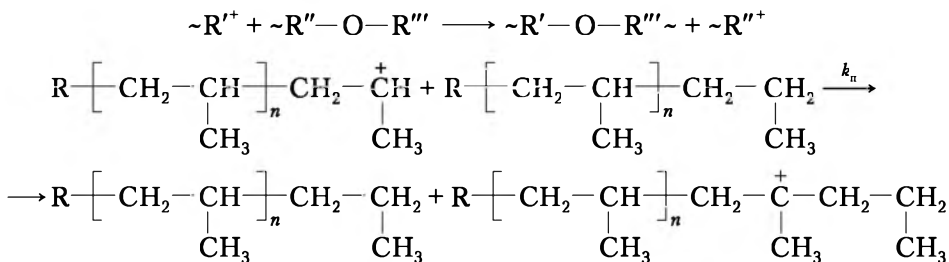
Передача цепи на мономер играет важнейшую роль в катионной полимеризации. В той же системе изобутилен – $\text{H}[\text{BF}_3\text{OH}]$ активно протекает реакция передачи цепи на мономер:



Роль передающего агента может также играть мономер или растворитель:



Кроме того, может происходить передача цепи на полимер, как с разрывом основной цепи в полимеризации мономеров, содержащих гетероатом, так и без него:



Особенность реакции передачи цепи в катионной полимеризации – зависимость ее константы скорости от условий процесса, что связано с ролью противоиона. Скорость реакции передачи цепи растет с увеличением кислотности катализатора и уменьшается при увеличении полярности среды.

Кинетика полимеризации и среднечисловая степень полимеризации. Среда (растворитель) и вводимые добавки могут очень сильно влиять на кинетику полимеризации.

Влияние среды обуславливает:

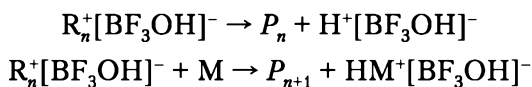
1) стабилизацию образующихся заряженных частиц, поскольку компенсируются энергетические потери на гетеролиз химических связей при образовании первичных активных центров;

2) изменение реакционной способности активных центров, которое происходит за счет влияния полярности среды, ее сокаталитического действия, специфической сольватации и образования комплексов с компонентами системы.

Влияние добавок при их малых концентрациях сводится к сокаталитическому действию, а при высоких концентрациях они выступают в роли агентов обрыва и передачи цепи.

Поскольку практически каждая конкретная система «мономер — катализатор/сокатализатор — растворитель» характеризуется индивидуальными кинетическими закономерностями и константами скорости элементарных стадий, то единой кинетической схемы для описания кинетики катионной полимеризации не существует. Более того, в зависимости от выбранных условий, как уже упоминалось выше, в полимеризационной системе сосуществуют разные типы активных частиц, что дополнительно затрудняет кинетическое описание катионной полимеризации. Тем не менее в большинстве случаев установлено, что скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой или второй степени, а среднечисловая степень полимеризации не зависит от концентрации инициатора.

Рассмотрим упрощенную кинетическую схему катионной полимеризации, когда ограничение цепей происходит за счет мономолекулярного обрыва цепи и передачи цепи на мономер:



Здесь P_n — макромолекула.

В этом случае выражения для скоростей соответствующих элементарных стадий имеют следующий вид:

- инициирование

$$V_{ин} = k_{ин} [H^+ (BF_3OH)^-] [M];$$

- рост цепи

$$V_p = k_p [R_n^+ (BF_3OH)^-] [M];$$

- обрыв цепи

$$V_o = k_o [R_n^+ (BF_3OH)^-];$$

- передача цепи

$$V_M = k_M [R_n^+ (BF_3OH)^-] [M].$$

Предположив, что выполняется условие квазистационарности, т.е. $V_{ин} = V_o$, для концентрации активных центров получаем выражение

$$[R_n^+ (BF_3OH)^-] = \frac{k_{ин} [H^+ (BF_3OH)^-] [M]}{k_o}$$

и для скорости полимеризации, соответственно,

$$V_p = \frac{k_p k_{ин} [H^+ (BF_3OH)^-] [M]^2}{k_o}. \quad (5.16)$$

Однако если участием мономера в стадии инициирования можно пренебречь (т.е. процесс образования активного комплекса происходит медленнее, чем его присоединение к мономеру), то выражение для скорости полимеризации меняется:

$$V_p = \frac{k_p k_{ин}[I][M]}{k_o} \quad (5.17)$$

Среднечисловая степень полимеризации в общем виде определяется уравнением

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_p + V_{пер}},$$

где $V_{пер}$ — скорость передачи цепи.

Для катионной полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_p + V_{пер}} = \frac{k_p[M]}{k_o + k_{пер}[M]}, \quad (5.18)$$

где $k_{пер}$ — кинетическая константа передачи цепи.

Таким образом, скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрации инициатора (катализатора), а молекулярная масса образующегося полимера от нее не зависит.

Таблица 5.9

Значение суммарной энергии активации катионной полимеризации

Иницирующая система	Растворитель	E_a , кДж/моль
$TiCl_4-H_2O$	$(CH_2Cl)_2$	-35,5
$TiCl_4-CCl_3COOH$	$C_6H_5CH_3$	-6,3
CCl_3COOH	C_2H_5Br	12,5
$SnCl_4-H_2O$	C_6H_6	23,0

Влияние температуры на скорость процесса зависит от природы мономера, инициатора и растворителя. В общем виде суммарная энергия активации процесса представима как

$$E_a = E_{ин} + E_p - E_o. \quad (5.19)$$

Энергия активации обрыва цепи E_o , происходящего, например, по рассмотренным выше реакциям, нередко может оказаться больше, чем сумма $E_{ин} + E_p$. Тогда $E_a < 0$, т.е. скорость реакции уменьшается при повышении температуры в отличие от радикальной полимеризации (табл. 5.9).

5.1.3.2. Анионная полимеризация

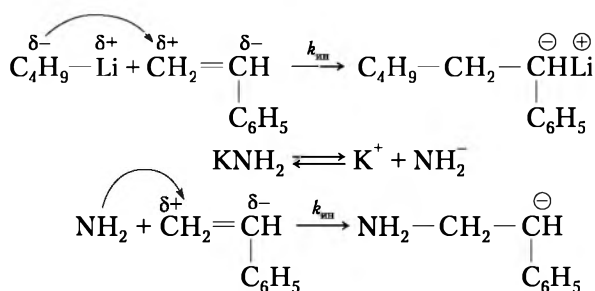
В анионную полимеризацию вступают мономеры, содержащие кратные связи $C=C$ и $C=$ гетероатом, а также гетероциклические соединения.

Для полимеризации по анионному механизму мономеры винилового и дивинилового рядов должны содержать *электроноакцепторные заместители* у двойной связи (акрилонитрил, метакрилонитрил, стирол, акриловые и метакриловые эфиры и др.). Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электро-

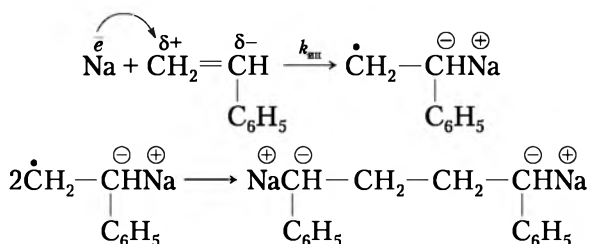
отрицательности заместителя. Среди ненасыщенных кислородсодержащих мономеров высокую активность в анионной полимеризации проявляют альдегиды. В анионную полимеризацию могут вступать окиси олефинов, однако полимеризуются лишь напряженные 3—4-членные окиси. Лактоны и лактамы также способны полимеризоваться по анионному механизму. Ограниченную способность к анионной полимеризации проявляют галогенсодержащие ненасыщенные мономеры.

Инициирование. Анионную полимеризацию иницируют металлалкилы, алкоксиды и амиды металлов, щелочи и другие реагенты основного характера.

К мономеру присоединяется либо молекула инициатора, либо свободный анион:

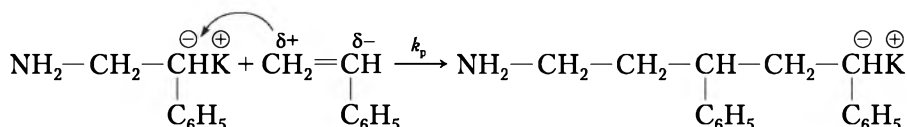


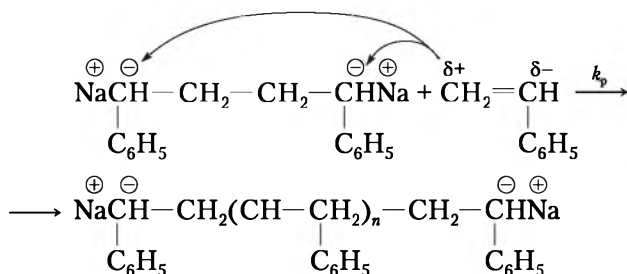
При использовании щелочных металлов или систем на основе щелочного металла с полициклическими углеводородами (дифенил, нафталин, антрацен) или с ароматическими кетонами инициирование происходит по механизму переноса электрона. В результате образуются анион-радикалы мономера, которые рекомбинируют с образованием бианиона, т.е. на обоих концах одной цепи находится по активному центру:



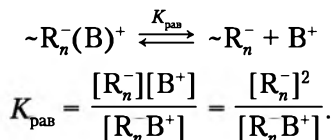
В анионной полимеризации аналогично катионной полимеризации могут участвовать несколько типов активных центров, находящихся в равновесии друг с другом. Реакционная способность инициатора зависит от свойств среды, от ее сольватирующей способности.

Рост цепи заключается в последовательном присоединении мономера к активному центру:





В анионной полимеризации растущие цепи также сосуществуют в равновесии в различных формах: свободные ионы, ионные пары и т.д.



Это равновесие определяется совокупностью различных факторов: температурой реакции, природой растворителя, природой противоиона. Значение константы скорости роста возрастает с увеличением полярности растворителя, которая приводит к повышению сольватирующей способности растворителя и смещению равновесия в сторону сольватно разделенных ионных пар (табл. 5.10). Стоит отметить, что в 1,2-диметоксиэтано эфирные группы обладают большим сольватирующим эффектом, чем в тетрагидрофуране, что приводит к повышению значения константы скорости роста.

В более полярном ТГФ реакционная способность свободного аниона значительно выше, чем таковая ионной пары (табл. 5.11).

Чем меньше радиус противоиона, тем лучше он сольватируется и тем выше значение k_p (больше концентрация свободных ионов) и выше $k_p(\text{R}_n^-\text{B}^+)$.

Таблица 5.10

Значения константы скорости роста для системы стирол – Na-нафталин, 25°C

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость ϵ	k_p , л/(моль·с) (25°C)
Бензол	2,3	2
Диоксан	2,2	5
ТГФ	7,6	550
1,2-Диметоксиэтан	5,5	3800

Таблица 5.11

Значения константы скорости роста для анионной полимеризации стирола, 25°C

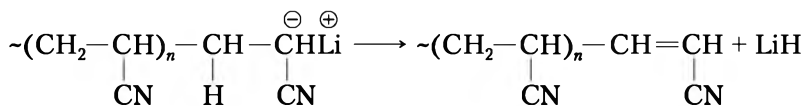
B^+	ТГФ			Диоксан $k_p(\text{R}_n^-\text{B}^+)$
	$k_p(\text{R}_n^-\text{B}^+)$	k_p	$k_p(\text{R}_n^-)$	
Li^+	160	2,2	$6,5 \cdot 10^4$	0,94
Na^+	80	1,5		3,4
K^+	60–80	0,8		19,8
Rb^+	50–80	0,1		21,5
Cs^+	22	0,02		24,5

В малополярном диоксане сольватация противоионов ничтожна и реакционная способность ионных пар возрастает с увеличением размера противоиона, так как при этом энергия связи между макроионом и противоионом уменьшается (внедрение мономера облегчается).

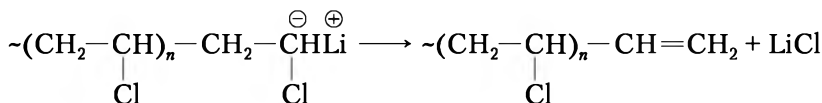
Реакции ограничения роста цепей при анионной полимеризации возможны как за счет реакций передачи цепи (путем отрыва активным центром протона от растворителя или мономера либо путем переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион или мономер), так и за счет спонтанной изомеризации активного центра, сопровождающейся уменьшением его активности. Важно подчеркнуть, что зачастую реакции ограничения цепи вообще можно избежать и полимеризация протекает в режиме «живых» цепей (см. ниже).

Возможные реакции ограничения цепи в анионной полимеризации:

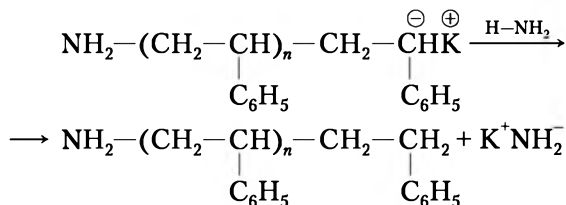
1) перенос гидрид-иона с конца растущей цепи на противоион (полимеризация этилена в присутствии триэтилалюминия, акрилонитрила):



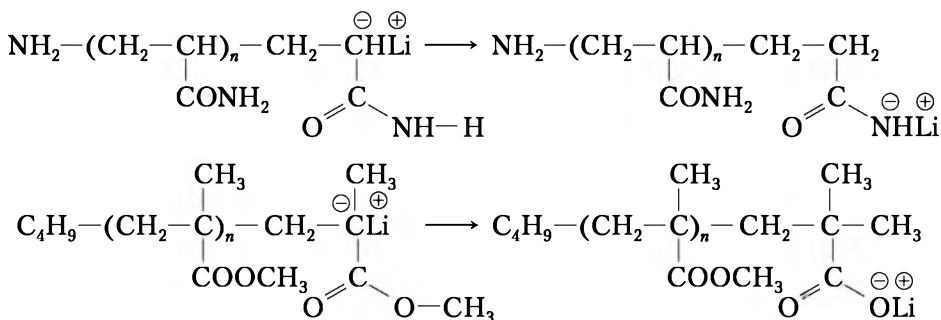
2) перенос гидрид-иона с конца растущей цепи на мономер (винилхлорид, винилиденхлорид, хлоропрен — перенос хлорид-иона):



3) передача на растворитель — отрыв протона от растворителя растущей цепью (полимеризация стирола или бутадиена в толуоле или жидком аммиаке):



4) изменение природы активного центра, сопровождающееся уменьшением его реакционной способности (изомеризация при полимеризации углеводородных мономеров, взаимодействие металлоорганических соединений с карбонильной группой мономера или звеньев полимерной цепи):



Кинетика полимеризации. Скорость анионной полимеризации, как и катионной, зависит от природы растворителя и обычно возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости (см. выше). Механизм и кинетические закономерности анионной полимеризации часто, особенно при проведении реакции в неполярных средах, осложнены ассоциацией молекул катализатора и активных центров, ведущих рост цепи.

Рассмотрим кинетическую схему анионной полимеризации, инициированную амидами металлов, в которой необходимо учитывать диссоциацию амида металла $\text{KNH}_2 \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{NH}_2^-$ и то, что ограничение цепей происходит за счет мономолекулярного обрыва цепи и передачи цепи на растворитель (аммиак):

- инициирование

$$V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}}[\text{M}](K_{\text{рав}}[\text{KNH}_2])^{1/2},$$

где

$$K_{\text{рав}} = \frac{[\text{K}^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_2]};$$

- рост цепи

$$V_{\text{р}} = k_{\text{р}}[\text{R}_n^-][\text{M}];$$

- обрыв цепи

$$V_{\text{о}} = k_{\text{о}}[\text{R}_n^-];$$

- передача цепи

$$V_{\text{пер}} = k_{\text{пер}}[\text{R}_n^-][\text{NH}_3].$$

Предположив, что выполняется условие квазистационарности, т.е. $V_{\text{ин}} = V_{\text{о}}$, для концентрации активных центров получаем

$$[\text{R}_n^-] = \frac{k_{\text{ин}}[\text{M}](K_{\text{рав}}[\text{KNH}_2])^{1/2}}{k_{\text{о}}}. \quad (5.20)$$

Отсюда получаем выражения для скорости (5.21) и среднечисловой степени (5.22) полимеризации:

$$V_{\text{р}} = \frac{k_{\text{ин}}k_{\text{р}}}{k_{\text{о}}}[\text{M}]^2(K_{\text{рав}}[\text{KNH}_2])^{1/2}; \quad (5.21)$$

$$\bar{P}_n = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{р}} + V_{\text{пер}}} = \frac{k_{\text{р}}[\text{M}]}{k_{\text{о}} + k_{\text{с}}[\text{S}]}. \quad (5.22)$$

Полимеризация ненасыщенных мономеров с полярными заместителями (акриловые и метакриловые мономеры, винилхлорид, нитроэтилен) характеризуется процессами дезактивации инициатора и растущих цепей, которые зависят от природы функциональной группы и инициатора, температуры. У полярных мономеров с высокой склонностью к анионной полимеризации $E_{\text{р}} < E_{\text{а поб.р-ций}}$. Следовательно, понижение температуры позволяет подавить (для метилметакрилата) или исключить (для нитроэтилена) реакции дезактивации. У полярных мономеров с низкой активностью (винилхлорид) $E_{\text{р}} \approx E_{\text{а поб.р-ций}}$. В результате исключить побочные реакции за счет пони-

жения температуры не удастся. В общем виде $E_a = E_{ин} + E_p - E_o$, суммарная энергия активации анионной полимеризации близка к нулю.

При полимеризации ненасыщенных углеводородов (стирол, диены) обычно отсутствуют реакции кинетического обрыва и акты передачи цепи. Тогда после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы — «живые» цепи, способные к реакции роста после введения новой порции мономера. При условии мгновенного инициирования число «живых» цепей равно числу первоначально введенных молекул инициатора за вычетом молекул, прореагировавших с примесями — загрязнениями полимеризационной среды, отравляющими инициатор. Кинетика такого процесса определяется отношением констант скоростей инициирования $k_{ин}$ и роста цепи k_p .

При $k_{ин} \gg k_p$ все цепи зарождаются практически одновременно и скорость роста определяется выражением

$$V_p = k_p[M][I]_0, \quad (5.23)$$

где $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора.

Образующиеся в этих условиях полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением (ММР) ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$), а среднечисловая степень полимеризации равна

$$\bar{P}_n = nq[M]_0/[I]_0,$$

где n — число растущих концов в макромолекуле ($n = 1$ или $n = 2$); q — конверсия; $[M]_0$ — начальная концентрация мономера.

При $k_{ин} \ll k_p$ процесс протекает нестационарно, и образующиеся полимеры характеризуются широким ММР.

Особенности кинетики «живой» полимеризации:

1) ассоциация молекул инициатора характерна для полимеризации в неполярных средах (углеводородах) в присутствии литийалкилов, что приводит к снижению скорости инициирования;

2) параллельный рост цепей на разных активных центрах (ионные пары и свободные ионы), типичный для полимеризации в полярных растворителях;

3) полимеризационно-деполимеризационное равновесие приводит к тому, что по окончании процесса наряду с активными макромолекулами всегда содержится некоторое количество свободного мономера.

5.1.4. Сополимеризация

• **Сополимеризация** — это совместная полимеризация двух или более мономеров.

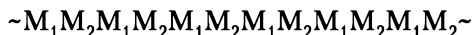
В зависимости от характера распределения звеньев мономеров в полимерной цепи различают:

• *статистические сополимеры* (в макромолекуле сополимера распределение мономерных звеньев описывается известным законом статистики):

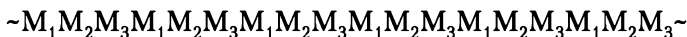


• *случайные сополимеры* (в макромолекуле сополимера мономерные звенья распределены по закону Бернулли);

- *чередующиеся сополимеры* (для двух мономерных звеньев, в макромолекуле сополимера мономерные звенья чередуются):



- *периодические сополимеры* (упорядоченная последовательность из более чем двух мономерных звеньев):



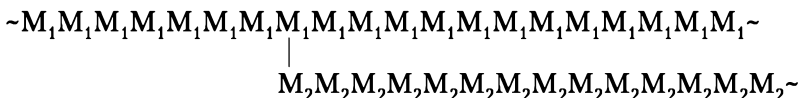
- *градиентные сополимеры* (состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи):



- *блок-сополимеры* (линейные макромолекулы с длинными (полимерными) блоками одинаковых звеньев, разделенными длинными (полимерными) блоками других звеньев):



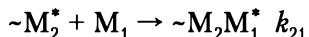
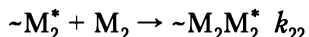
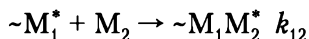
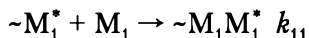
- *привитые сополимеры* (разветвленные макромолекулы, у которых основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней ковалентно присоединены одна или более боковых макромолекул, построенных из звеньев другого мономера):



5.1.4.1. Радикальная сополимеризация

Радикальную сополимеризацию обычно инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для нее характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи.

Рассмотрим сополимеризацию двух мономеров M_1 и M_2 . Если активность радикалов роста определяется только типом *концевого звена*, то следует учитывать четыре элементарные реакции роста:



Соответствующие скорости элементарных стадий роста цепи можно записать как

$$\begin{aligned} V_{p,11} &= k_{11}[M_1^*][M_1]; \\ V_{p,12} &= k_{12}[M_1^*][M_2]; \\ V_{p,22} &= k_{22}[M_2^*][M_2]; \\ V_{p,21} &= k_{21}[M_2^*][M_1]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Кинетика реакции роста цепи определяет состав сополимеров и весь комплекс их химических и физико-механических свойств. Модель, в которой

учитывается влияние концевого звена на реакционную способность активного центра по отношению к молекулам мономеров и рассматриваются четыре элементарные реакции растущей цепи с разным типом концевого звена (M_i^*) с мономером (M_j), получила название «*модель концевого звена*» сополимеризации. Эту модель независимо друг от друга предложили в 1944 г. американские химики Ф. Майо и Ф. Льюис. Кинетическая обработка приведенной схемы в квазистационарном приближении позволяет установить взаимосвязь между *составом сополимеров* и *составом исходной смеси мономеров*, т.е. уравнение, которое описывает состав «мгновенного» сополимера, а также состав сополимера, образующегося на начальных конверсиях, когда изменением концентраций мономеров можно пренебречь.

Допущения, необходимые для вывода *уравнения состава сополимера* (зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси), включают:

- 1) $\bar{P}_n \gg 1$;
- 2) реакционная способность M_1^* и M_2^* не зависит от \bar{P}_n ;
- 3) условие квазистационарности: концентрации M_1^* и M_2^* остаются постоянными, если скорости их взаимного превращения одинаковы, т.е. $V_{p,12} = V_{p,21}$;

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1];$$

- 4) малые конверсии.

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описываются уравнениями

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = [m_1] = V_{p,11} + V_{p,21} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]; \quad (5.25)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = [m_2] = V_{p,22} + V_{p,12} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2], \quad (5.26)$$

где m_1 и m_2 — концентрации мономерных звеньев в сополимере.

Отношение скоростей этих реакций приводит к выражению

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2]}. \quad (5.27)$$

С учетом условия стационарности для концентраций радикалов несложно получить следующее выражение, характеризующее на начальных стадиях превращения, когда можно пренебречь изменением концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$, зависимость состава получаемого сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (5.28)$$

где k_{11} , k_{22} — константы скорости присоединения радикалом своего мономера; k_{12} , k_{21} — константы скорости присоединения радикалом чужого мономера; $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константы сополимеризации, зависящие от химической природы реагирующих мономеров.

Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров в смеси, а через F_1 и F_2 — мольные доли звеньев M_1 и M_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}; \quad (5.29)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]}. \quad (5.30)$$

Тогда, комбинируя выражения (5.28)–(5.30), получаем

$$\begin{aligned} F_1 &= \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}; \\ F_2 &= \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой состава (рис. 5.1). При $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ сополимер обогащен звеньями M_1 (кривая 1); при $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$ сополимер обогащен звеньями M_2 (кривая 2). Если $r_1 = r_2 = 1$, то состав сополимера всегда равен составу исходной смеси (прямая 3).



Рис. 5.1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров

Если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, то при малых содержаниях M_1 в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_1 , а при больших — звеньями M_2 (кривая 4, тенденция к чередованию в сополимере звеньев M_1 и M_2 , которая тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2). Если $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, то наблюдается тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси (кривая 5). Если кривая состава пересекает диагональ диаграммы составов, то в точке пересечения, называемой *азеотропной*, состав сополимера равен составу сомономерной смеси.

Свойства бинарных сополимеров зависят от среднего состава сополимера, его композиционной неоднородности и распределения мономерных звеньев в макромолекулах. При одном и том же составе распределение звеньев по цепи может быть различным (блочным, статистическим, чередующимся или градиентным). Состав отдельной макромолекулы может отличаться от среднего состава всего образца, что приводит к композиционной неоднородности сополимера. Различают мгновенную и конверсионную неоднородность.

родность сополимеров. *Мгновенная композиционная неоднородность* возникает в результате статистического характера процесса. *Конверсионная композиционная неоднородность* обусловлена изменением состава мономерной смеси в ходе сополимеризации (кроме азеотропной сополимеризации), ее вклад в общую композиционную неоднородность гораздо выше, чем вклад мгновенной неоднородности.

При сополимеризации на глубоких стадиях превращения состав мономерной смеси (кроме случая азеотропной сополимеризации) непрерывно меняется по ходу реакции: относительное содержание более активного мономера убывает, а менее активного — возрастает (рис. 5.2).

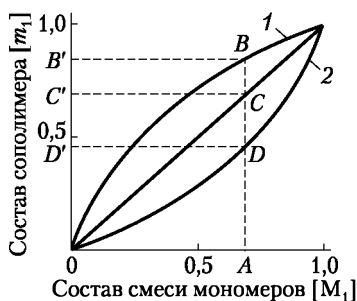


Рис. 5.2. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси для случаев одностороннего обогащения (кривая 1: $r_1 > 1$; $r_2 < 1$) и одностороннего обеднения (кривая 2: $r_1 < 1$; $r_2 > 1$)

Для одного и того же состава мономерной смеси (рис. 5.2, точка A) образуются продукты с различным содержанием первого компонента: соответствующим в первом случае — точке B', во втором — точке D'. В ходе реакции мольная доля M_1 будет постоянно изменяться: в первом случае — уменьшаться, во втором — увеличиваться. Одновременно с этим будут изменяться мгновенные составы образующихся сополимеров: в первом случае будет происходить постоянное обеднение сополимера звеньями M_1 , во втором — обогащение звеньями M_1 . В обоих случаях накапливаются продукты различных «мгновенных» составов, что и приводит к возникновению конверсионной композиционной неоднородности образующегося сополимера. Однако средний состав конечного продукта в обоих случаях будет одним и тем же: при 100% превращения он равен составу мономерной смеси и соответствует точке C'.

При сополимеризации с тенденцией к чередованию (см. рис. 5.1, кривая 4) для произвольного состава исходной мономерной смеси на кривой состава имеется две области составов: одна лежит выше диагонали, вторая — ниже этой диагонали. Их разделяет точка азеотропа (•), которая находится на пересечении кривой состава с диагональю. За исключением точки азеотропа, в ходе сополимеризации происходит изменение мгновенных составов сополимера по кривой вправо. Таким образом, и в этом случае сополимеризация на глубоких конверсиях приводит к композиционно неоднородным продуктам.

Исключение составляет азеотропная сополимеризация мономерной смеси, в ходе которой составы сополимера и мономерной смеси не изменяются по ходу реакции и остаются равными исходному составу мономерной смеси вплоть до полного исчерпания мономеров. Неизменность состава сопо-

лимера в ходе азеотропной сополимеризации приводит к получению однородных продуктов, композиционная неоднородность которых минимальна и связана только с ее мгновенной составляющей. Условие образования азеотропного состава имеет вид

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}. \quad (5.32)$$

Величины r_1 и r_2 могут быть определены экспериментально. Знание их позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации и, следовательно, состав сополимера обычно слабо зависят от природы растворителя и очень мало меняются с температурой.

Исключение составляют:

1) явления, связанные с донорно-акцепторными взаимодействиями реагентов. Если один из мономеров оказывается сильным донором, а другой — сильным акцептором, образуются чередующиеся сополимеры (стирол — малеиновый ангидрид, $r_1 = 0$ и $r_2 = 0$);

2) сополимеризация ионогенных мономеров в зависимости от pH (акриловая кислота — акриламид, pH = 2, $r_1 = 0,9$ и $r_2 = 0,25$; pH = 9, $r_1 = 0,3$ и $r_2 = 0,95$);

3) сополимеризация пары «полярный мономер — неполярный мономер» в полярном и неполярном растворителях (bootstrap effect, стирол — *n*-бутил-акрилат, $r_1 = 0,87$ и $r_2 = 0,19$ в массе и $r_1 = 0,73$ и $r_2 = 0,33$ в ДМФА; 2-гидроксиметилметакрилат — *трет*-бутилакрилат, $r_1 = 4,35$ и $r_2 = 0,35$ в массе и $r_1 = 1,79$ и $r_2 = 0,51$ в ДМФА);

4) гетерофазная сополимеризация. При гетерофазной сополимеризации избирательная сорбция одного из мономеров полимерной фазой может привести к отклонению от состава, характерного для гомогенной сополимеризации той же пары (стирол — акрилонитрил: сополимеризация в массе и в эмульсии; ММА — N-винилкарбазол в бензоле $r_1 = 1,80$ и $r_2 = 0,06$, в метаноле $r_1 = 0,57$ и $r_2 = 0,75$).

Рассмотрение величин r_1 и r_2 в рамках теории идеальной радикальной реакционной способности приводит к заключению, что $r_1 \cdot r_2 = 1$, т.е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Имеется ряд систем, для которых это условие хорошо реализуется на опыте. В таких случаях мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах случайно. Чаще всего $r_1 \cdot r_2 < 1$, что связано с полярными и стерическими эффектами, которые обуславливают тенденцию к чередованию мономерных звеньев M_1 и M_2 в макромолекулах. В табл. 5.12 приведены значения констант сополимеризации для некоторых пар мономеров. Сопряжение с заместителем снижает активность радикала в большей степени, чем повышает активность мономера, поэтому мономер более активный в сополимеризации оказывается менее активным в гомополимеризации.

Для количественной характеристики реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации используется полуэмпирическая

Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	0,80	1,40
	Метилметакрилат	0,52	0,46
	Винилацетат	55,0	0,01
	Малеиновый ангидрид	0,01	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,70
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,08

схема $Q-e$, предложенная в 1947 г. американскими химиками Т. Алфреем и К. Прайсом. В рамках данной схемы принимают, что

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2); \quad k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2);$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2); \quad k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1),$$

где P и Q — параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере и радикале согласно теории идеальной радикальной реакционной способности. Величины e_1 и e_2 учитывают поляризацию реагирующих мономеров.

Тогда

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \quad (5.33)$$

Используя эту схему, удалось оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров.

За стандартный мономер был принят *стирол* со значениями $Q = 1$, $e = 0,8$. При сополимеризации стирола с другими мономерами (M_j) последние были охарактеризованы своими значениями Q_j и e_j , что дало возможность предсказать поведение этих мономеров в реакциях сополимеризации с другими мономерами, для которых также были установлены значения Q и e .

Для активных радикалов активность мономеров зависит от резонансных факторов. С увеличением Q константа k_{12} увеличивается. Для неактивных радикалов (стирол, бутадиен) активность мономеров зависит от полярности. В табл. 5.13 приведены значения Q и e некоторых мономеров.

Таблица 5.13

Значения Q и e некоторых мономеров

Мономер	Q	e	Мономер	Q	e
Стирол	1	-0,8	Метилметакрилат	0,74	0,4
Винилацетат	0,02	-0,2	Акриловая кислота	1,15	0,77
1,3-Бутадиен	2,39	-1,05	Акрilonитрил	0,6	1,2

5.1.4.2. Ионная сополимеризация

Реакционная способность мономеров в *ионной сополимеризации* определяется *механизмом роста цепи, природой мономера, растворителя и противоиона*. Активность мономеров в катионной сополимеризации возрастает

с усилением электронодонорных свойств заместителя, в анионной — с усилением его электроноакцепторных свойств. При сополимеризации мономеров, различающихся по полярности, состав сополимера очень чувствителен к механизму процесса, что иногда позволяет установить механизм роста цепи. В ионных процессах константы сополимеризации *зависят от природы среды и инициатора* не меньше, чем от *строения мономера*, что позволяет получать сополимеры любого состава в рамках одного механизма.

В *катионной сополимеризации* в неполярных растворителях ионная пара избирательно сольватирована более полярным мономером, в результате чего увеличивается скорость его взаимодействия с катионом. Полярные растворители вытесняют мономеры из сольватной оболочки, и относительная активность мономеров определяется особенностями их химического строения. Эта тенденция продемонстрирована в табл. 5.14 на примере двух сомономеров — изобутилена и *n*-хлорстирола.

Таблица 5.14

Константы сополимеризации изобутилена и *n*-хлорстирола в разных растворителях

Изобутилен, r_1	<i>n</i> -Хлорстирол, r_2	Растворитель	Инициатор
1,0	1,0	Гексан ($\epsilon = 1,8$)	AlBr ₃
14,7	0,5	Нитробензол ($\epsilon = 36$)	

Влияние противоиона (табл. 5.15) в катионной полимеризации более характерно для неполярных растворителей, а в полярных растворителях в ряде случаев вообще не проявляется, что связано с тем, что в полярных растворителях ионные пары разделены, а сольватная оболочка не содержит мономеров.

Таблица 5.15

Константы сополимеризации стирола и *n*-метилстирола в разных условиях

Инициатор	Содержание стирола в сополимере, %	
	Толуол ($\epsilon = 2,4$)	Нитробензол ($\epsilon = 36$)
SbCl ₅	46	28
AlBr ₃	34	28
SnCl ₄	28	27

В случае *анионной сополимеризации* мономеры с *сильными электроноакцепторными* группами не сополимеризуются с углеводородными мономерами, поскольку активные центры полярных мономеров сильно стабилизированы и не присоединяются к углеводородным мономерам, в результате после исчерпания полярного мономера сополимеризация прекращается (табл. 5.16).

Таблица 5.16

Константы сополимеризации в анионной сополимеризации

M_1	r_1	M_2	r_2
Стирол	0,2	Акрилонитрил	12,5
Стирол	0,3	Метилметакрилат	17,1
Метилметакрилат	0,34	Акрилонитрил	6,7

Рассмотрим анионную сополимеризацию стирола и изопрена в различных растворителях под действием соединений натрия и лития (табл. 5.17).

Таблица 5.17

Содержание стирола в сополимере при анионной сополимеризации стирола и изопрена

Растворитель	Содержание стирола в сополимере	
	Na ⁺	Li ⁺
В массе	66	15
Бензол	66	15
Триэтиламин	77	59
Этиловый эфир	75	68
ТГФ	80	80

Увеличение полярности растворителя приводит к сольватации растущего иона растворителем — и сополимер обогащен более активным мономером (стиролом). При иницировании соединениями лития в неполярных растворителях изопрен образует комплексы с ионом Li⁺, и сополимер обогащен изопреном (неактивным мономером). Ион Na⁺ обладает меньшей комплексобразующей активностью, и сополимер обогащен стиролом (активным мономером).

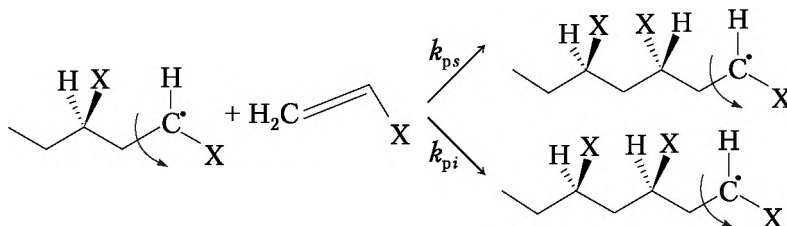
Таким образом, природа растворителя и инициатора значительно влияет на значения констант сополимеризации. В ряде случаев анионная сополимеризация, как и гомополимеризация, протекает при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи, при этом изменение состава мономерной смеси в ходе сополимеризации приводит не к образованию макромолекул разного состава, а к изменению состава вдоль цепи макромолекулы, т.е. к образованию градиентного сополимера.

5.1.5. Стереорегулирование при радикальной и ионной полимеризации

Механизм роста цепи определяет стереохимию макромолекул, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на многие макроскопические свойства полимерного материала. В общем случае мономерные звенья могут иметь различные пространственные конфигурации в полимерной цепи в зависимости от результатов присоединения последующего мономерного звена к активному центру. Если в ходе полимеризации из ряда возможных конфигураций при построении макромолекул отбирается либо только одна, либо несколько чередующихся по определенному закону, то такой процесс называют *стереоспецифической полимеризацией*, а образующиеся макромолекулы являются *стереорегулярными*.

Принцип стереорегулирования заключается в контроле каждого элементарного акта роста цепи: растущий активный центр должен иметь такую структуру, чтобы присоединяющееся к нему мономерное звено подходило лишь с определенного избранного направления и было ориентировано строго определенным образом. Структуру макромолекул можно контролировать, регулируя условия полимеризации и управляя типом подхода мономера к активному центру.

Растущий радикал (или ион) имеет плоскую или близкую к ней структуру и свободно вращается вокруг своей оси, в итоге вероятности присоединения мономерного звена в *цис*- или *транс*-положении равны. После присоединения мономерного звена этот углеродный атом изменяет свою конфигурацию на тетраэдрическую с фиксацией *синдио*- или *изо*-изомера.



При этом стереорегулярность получаемого полимера зависит от соотношения констант скоростей *синдио*- и *изо*-присоединений k_{ps}/k_{pi} , определяемого разностью свободных энергий активаций F^* *синдио*- и *изо*-присоединения:

$$\frac{k_{ps}}{k_{pi}} = \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right). \quad (5.34)$$

Радикальная полимеризация. Возможности стереорегулирования при радикальной полимеризации невелики. Для неионогенных мономеров в обычных растворителях получение макромолекул, содержащих преимущественно синдиотактические последовательности мономерных звеньев, возможно при $T < 0^\circ\text{C}$, так как $\Delta F_s < \Delta F_i$. Понижение температуры приводит к повышению синдиотактических последовательностей в полиметилметакрилате (табл. 5.18). Аналогичная тенденция к увеличению содержания *синдио*-структур наблюдается и при понижении температуры радикальной полимеризации других виниловых мономеров. Разность в энергиях активации *изо*- и *синдио*-присоединений обычно невелика, а поскольку радикальную полимеризацию проводят чаще всего при повышенных температурах, то образующиеся при этом макромолекулы, как правило, являются нерегулярными. Для ионогенных мономеров природа растворителя и противоиона, а также pH влияют на величину ΔF^* , и как результат содержание синдиотактических последовательностей меняется (табл. 5.19).

Таким образом, в *радикальной полимеризации* образуются *атактические полимеры* с тенденцией к большему содержанию синдиотактических последовательностей для виниловых мономеров и 1,4-*транс*-последовательностей для диенов. С понижением температуры эта тенденция возрастает.

Таблица 5.18

Доля синдиотактических триад в полиметилметакрилате, полученном радикальной полимеризацией

$T, ^\circ\text{C}$	Доля синдиотактического присоединения
-40	0,86
60	0,76
100	0,73

Влияние природы спирта и температуры реакции полимеризации на содержание *синдио*-последовательностей в полиметакриловой кислоте

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Содержание <i>синдио</i> , %
Метанол	95	82
	-78	92
1-Пропанол	80	83
	-115	96
2-Пропанол	69	93
	-78	97

Ионная полимеризация более стереоспецифична, что связано с участием компонентов иницирующего комплекса, в частности противоиона, в элементарных актах роста. Если активным центром на конце растущей цепи является ионная пара, то противоион может влиять на фиксацию той или иной пространственной конфигурации концевой звена растущей цепи.

Катионная полимеризация. Влияние противоиона при катионной полимеризации сводится к чисто стерическим эффектам. При полимеризации винилизобутилового эфира под действием комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$) при 70°C образуется атактический полимер, при полимеризации в тех же условиях с использованием $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (противоион $[\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]^-$) образуется изотактический полимер. Здесь увеличение объема противоиона значительно усиливает стереоконтроль в реакции роста цепи.

В большинстве иницирующих систем, осуществляющих стереоспецифическую полимеризацию, присоединению мономера к растущей цепи предшествует стадия образования комплекса между активным центром, в простейшем случае противоионом, и молекулой мономера. Координация в комплексе обеспечивает ориентацию молекул мономера и стереоспецифическое раскрытие кратной связи и тем самым способствует отбору определенной конфигурации каждого очередного мономерного звена, присоединяющегося к растущей цепи. Такой механизм образования макромолекул называют *координационно-ионным*.

Стереоспецифическая полимеризация диенов в присутствии Li и его соединений возможна в неполярных растворителях. При проведении реакции в растворителях, способных образовывать более прочные комплексы с литием, чем мономер, предварительная координация присоединяющегося мономера оказывается невозможной и стереоспецифический эффект пропадает. При сильной координации (неполярный растворитель, Li^+) вращение вокруг связи C_2-C_3 у аниона невозможно и образуется *цис*-1,4-изомер. При слабой координации такое вращение возможно и образуются *транс*- и *цис*-1,4-изомеры. При очень слабой координации происходит 3,4-присоединение.

Данные по влиянию комплексообразующей способности противоиона и природы растворителя на стереоспецифичность реакции роста приведены в табл. 5.20 и 5.21.

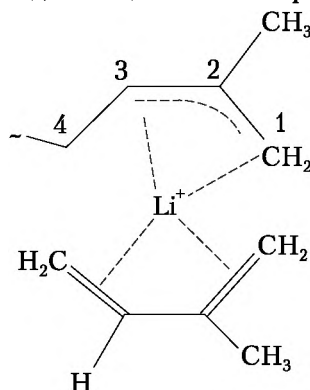


Таблица 5.20

Микроструктура макромолекул полиизопрена, полученного с использованием литиевых катализаторов в различных условиях

Инициатор, растворитель	1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-	3,4-
C_4H_9Li , пентан	93	—	—	7
C_4H_9Li , ТГФ	—	—	26	74
Li, пентан	94	—	—	6
Li, эфир	—	49	5	46

Таблица 5.21

Микроструктура макромолекул полиизопрена, полученного в различных условиях

Инициатор	Растворитель	Звенья, %			
		1,4-цис-	1,4-транс-	3,4-	1,2-
Li	ТГФ	0	22	31	47
	Угледород	94	0	6	0
Na	Угледород	0	43	51	6
K		0	52	40	8
Rb		5	47	39	9

Приведенные данные показывают, что стереоспецифический эффект наблюдается только при полимеризации изопрена в углеводородной среде на литиевом инициаторе. Этот эффект связан с относительно высокой склонностью иона лития к образованию координационных связей, что отличает его от ионов Na, K и Rb.

Для анионной полимеризации акрилатов, метакрилатов и стирола характерны те же закономерности. В неполярных растворителях сначала происходит координация противоиона с концевой и соседней с ней группами, затем молекула мономера координируется с противоионом, далее стереоспецифическое присоединение мономера идет путем его внедрения по связи «металл — углерод». При этом координационная способность уменьшается: $Li^+ > Na^+ > K^+$. В полярных растворителях противоион сольватируется, координация нарушается и изотактический полимер не образуется. Данные о микроструктуре полиметилметакрилата, полученного в разных условиях, приведены в табл. 5.22.

Наиболее эффективные стереоспецифические инициаторы полимеризации α -олефинов — это комплексные металлоорганические катализаторы

Таблица 5.22

Микроструктура макромолекул полиметилметакрилата, полученного в различных условиях

Растворитель	Доля изотактического присоединения в ММА		
	$n-C_4H_9Li$	$n-C_5H_{11}Na$	$n-C_8H_{17}K$
Толуол	81	72	56
ДМФА	30	21	37
Пиридин	24	35	40

Циглера — Натта. Их получают взаимодействием металлорганических соединений металлов I—III групп периодической системы ($(\text{AlC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) с соединениями переходных металлов IV—VIII групп (преимущественно галогенидами, TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 , MoCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$). Наиболее типичная каталитическая система — это смесь TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Возможность широкого варьирования состава катализатора позволяет управлять его каталитической активностью и стереоспецифическим действием. Эти свойства катализатора не универсальны, т.е. для данного мономера существует наиболее подходящий катализатор, выбор которого чаще всего осуществляется эмпирически. Открытие *металлорганических катализаторов* позволило получить высокомолекулярные стереорегулярные кристаллические поли- α -олефины, полидиены и т.д., например, изотактические полипропилен, поли- α -бутен, полистирол, а также 1,4-полидиены, в частности 1,4-*цис*-полиизопрен, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полибутадиены и др.

Тип растущего центра зависит от состава катализатора и мономера. Например, полимеризация акрилатов и метакрилатов под действием $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{CrCl}_3$ протекает по анионно-координационному механизму, а полимеризация виниловых эфиров в присутствии $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ протекает по катионно-координационному механизму.

Для объяснения причин синтеза стереорегулярных полимеров при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта в настоящее время наибольшее признание получили два варианта механизма роста цепи — биметаллический и монометаллический.

Биметаллический механизм роста цепи (рис. 5.3) был предложен в 1954 г. итальянским химиком-органиком Дж. Натта. Суть данного механизма заключается в следующем. Рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Каждый акт присоединения мономера начинается со стадии образования π -комплекса двойной связи мономера (донор) с переходным металлом катализатора (акцептор электронов). Благодаря наличию незаполненных d -электронов переходные элементы акцептируют электроны электронодонорных веществ, образуя комплексные соединения с высоким координационным числом (6—8). Возникновение π -комплекса приводит к ослаблению мостичной связи $\text{Me} \cdots \text{R}$, что облегчает внедрение мономера в «корень» растущей полимерной цепи. Такой механизм позволяет объяснить высокую избирательность катализаторов Циглера — Натта и возможность получения с их помощью только изотактических макромолекул.

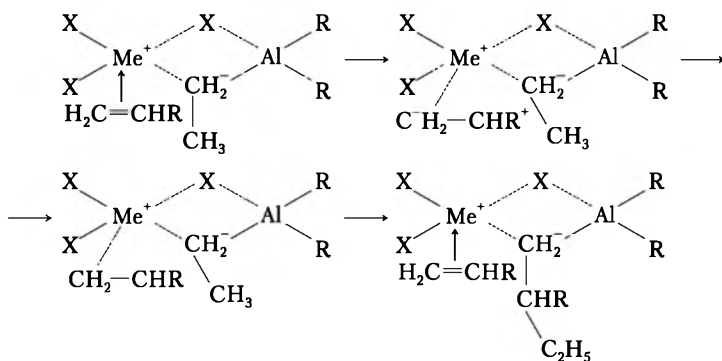


Рис. 5.3. Биметаллический механизм роста цепи

Монометаллический механизм роста цепи. Согласно данному механизму, предложенному в 1960-е гг. итальянским химиком П. Косси, центральное внимание уделяется только первому компоненту каталитической системы (переходному металлу), а второй компонент выполняет лишь вспомогательную роль.

Монометаллический механизм (рис. 5.4) основан на том, что в результате взаимодействия соединения Тi с алкилалюминием атом Тi в кристаллической решетке располагается в центре правильного октаэдра и имеет одну вакантную *d*-орбиталь, расположенную в одной из вершин октаэдра. Способ ее регенерации после внедрения молекулы мономера по связи Тi – алкил определяет возможность получения той или иной стереоструктуры полимера. Если она регенерируется в исходном положении, то происходит образование макромолекул изотактической структуры. Если расположение вакантной *d*-орбитали Тi в октаэдрической конфигурации каждый раз изменяется, то образуется синдиотактический полимер.

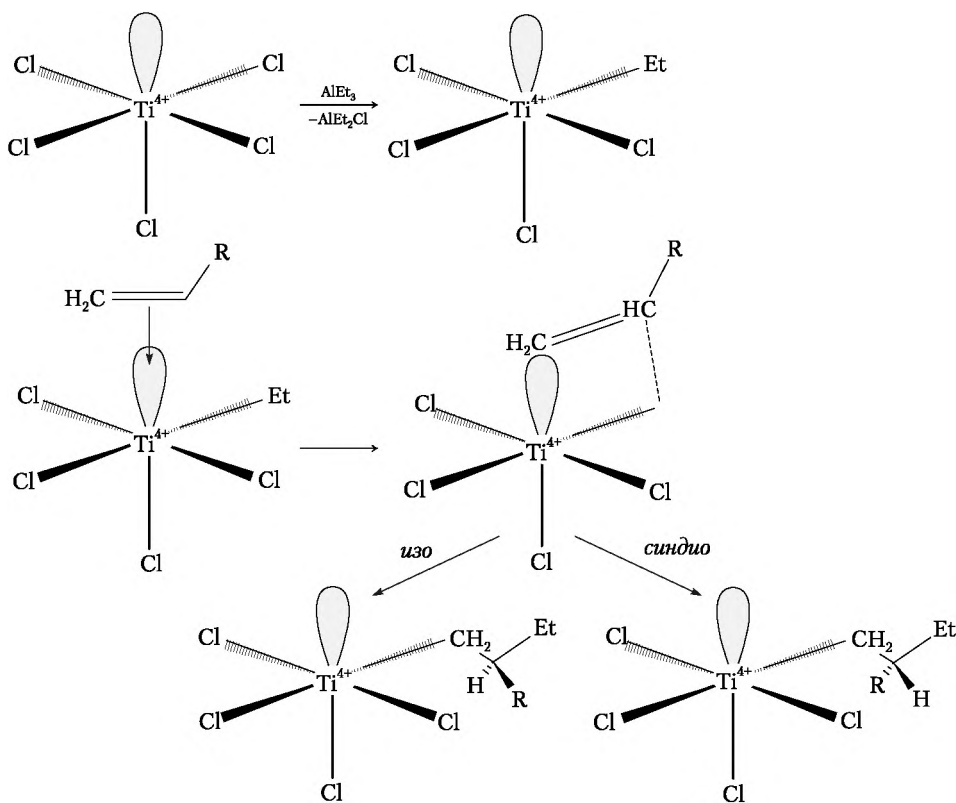


Рис. 5.4. Монометаллический механизм роста цепи

Таким образом, отличием ионной полимеризации от радикальной является влияние противоиона на геометрию каждого элементарного акта роста, т.е. на пространственное строение формирующейся макромолекулы. Характер и степень влияния зависят от ионного радиуса противоиона и от свойств реакционной среды, от способности активного центра к образованию промежуточных координационных комплексов с мономером.

Стереорегулярные полимеры в катионной полимеризации получены для простых виниловых эфиров, стирола, диенов и ряда других мономеров при использовании малоактивных катализаторов, низких температур и малополярных сред. Невысокая стереоспецифичность связана с легкой диссоциацией ионных пар и склонностью карбокатионов к изомеризации.

Анионная полимеризация. Микроструктура цепи при анионной полимеризации зависит от природы металла и растворителя. Ионный радиус металла определяет структуру цепи в неполярных средах, в результате чего формируются изотактические полимеры и 1,4-*цис*-полидиены. В полярных средах при низкой температуре образуются полимеры с преимущественным содержанием синдиотактических последовательностей.

5.1.6. Способы проведения полимеризации

Выбор способа проведения полимеризации определяется конкретными требованиями, которые предъявляют к продукту полимеризации, а также природой полимеризуемого мономера, используемого инициатора и задачами, которые ставятся при осуществлении полимеризации.

На практике используют следующие способы проведения полимеризации:

- 1) в блоке (или в массе);
- 2) в растворе;
- 3) гетерофазную полимеризацию: в эмульсии и в суспензии (иногда суспензионную полимеризацию называют *капельной* или *бисерной*);
- 4) газофазную полимеризацию;
- 5) твердофазную полимеризацию.

-
- **Полимеризация в массе (блочная полимеризация)** — это полимеризация мономера в конденсированной фазе при отсутствии растворителя.
-

Если реакцию ведут до практически полного превращения мономера, то получают монолит (блок), имеющий форму сосуда, в которой был залит исходный мономер. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в мономере.

Основными преимуществами данного способа являются возможность использования блоков полимера без последующей переработки и отсутствие стадии отделения от растворителя.

Основной недостаток — сложность отвода выделяющего тепла, особенно при высокой вязкости системы. Вопросы отвода тепла решают путем обрыва процесса на ранних стадиях превращения или проведением полимеризационных процессов в несколько стадий. Так, при непрерывной полимеризации этилена при высоких давлениях процесс останавливают на невысоких степенях завершения реакции (10–20%), выделяют образовавшийся полимер, а непрореагировавший мономер снова пускают в производственный цикл.

Полимеризацию в растворе проводят либо в жидкости, смешивающейся с мономером и с образующимся полимером («лаковый способ»), либо в среде, растворяющей только мономер. В последнем случае образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием. Преимущество этих способов — легкость отвода выделяющегося тепла. Недостатки

метода связаны с необходимостью дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию растворителя, промывку и сушку полученного полимера. Кроме того, полимеризацию в этом случае трудно довести до полного исчерпания мономера и получить продукт высокой молекулярной массы, так как концентрация мономера непрерывно убывает и на конечной стадии оказывается очень малой.

Полимеризацией в растворе по радикальному механизму получают поливинилацетат, полиакрилонитрил, политетрафторэтилен, пенополистирол и некоторые полиакрилаты. Среди ионных и координационно-ионных процессов необходимо упомянуть синтез бутил-каучука и бутадиен-стирольных каучуков на литийорганических катализаторах, полимеризацию этилена и других α -олефинов на катализаторах Циглера — Натта.

Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация) — один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с высокоразвитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации, вообще говоря, могут служить как ионы, так и радикалы.

В эмульсионной полимеризации система включает мономер, инициатор и эмульгатор. Кинетика зависит от числа и размера полимерно-мономерных частиц, растворимость мономера в воде определяет процесс зарождения частиц и развитие полимеризации в водном растворе; полярность мономера влияет на процессы, протекающие в этих частицах. Это основной метод получения полимеров на основе сопряженных диенов, гомо- и сополимеров стирола, винилацетата, винилхлорида, (мет)акрилатов и др. В неводных средах (углеводородах) проводят инверсионную эмульсионную полимеризацию гидрофильных мономеров; эмульгатор и инициатор растворимы в углеводородах. К преимуществу данного метода следует отнести легкость теплоотвода. Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

Полимеризацию в суспензии, так называемую гранульную полимеризацию, проводят в воде, диспергируя мономер в виде небольших капель, стабилизированных водорастворимыми полимерами или твердыми гидрофильными порошками. Инициатор обычно растворим в мономере, поэтому полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как микроблочную со всеми ее закономерностями.

-
- **Газофазная полимеризация** — полимеризация мономеров, находящихся в газообразном состоянии.
-

Практически с самого начала реакции образуется твердая фаза, и система становится гетерогенной, т.е. это один из видов гетерогенной полимеризации. Независимо от способа и механизма инициирования рост цепи происходит в объеме или на поверхности твердой полимерной фазы, т.е. в высоковязких средах, а мономер поступает в сферу реакции из газовой фазы.

-
- **Твердофазная полимеризация** — полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом (иногда в стеклообразном) состоянии.
-

Фиксированное расположение молекул мономера в твердом теле обуславливает ряд кинетических и структурных особенностей твердофазной полимеризации. Наиболее универсальные способы инициирования твердофазной полимеризации — радиационное и фотохимическое инициирование. Природа активных центров определяется природой мономера, типом инициирования и зависит от температуры.

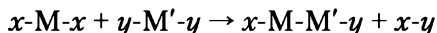
Газо- и твердофазная полимеризация не нашли широкого применения.

5.2. Поликонденсация

5.2.1. Общие представления

-
- **Поликонденсация** — это реакция образования макромолекул в результате ступенчатого взаимодействия функциональных групп многофункциональных (минимум бифункциональных) мономеров.
-

В отличие от полимеризации взаимодействовать могут молекулы мономеров как друг с другом, так и с n -мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекулы n -меров между собой:

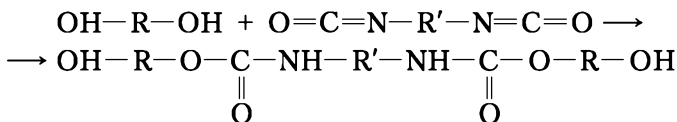


Получаемые в результате этих реакций промежуточные полимерные и олигомерные продукты вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и потому способны к дальнейшим реакциям конденсации как друг с другом, так и с соответствующими мономерными молекулами. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершенной лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается.

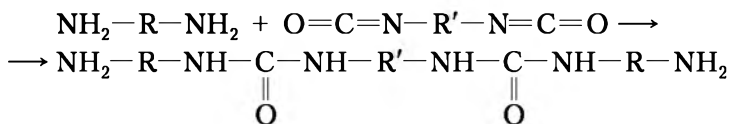
Принципиальное отличие поликонденсации от полимеризации заключается в различии механизмов роста макромолекул. Напомним, что при полимеризации рост цепи осуществляется только путем последовательного присоединения к активному концу растущей цепи мономерных единиц.

Для получения конденсационных полимеров используют реакции конденсации или присоединения. Как правило, при реакциях конденсации происходит выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.д.), и состав продуктов поликонденсации не совпадает с составом мономерных соединений.

В некоторых случаях выделения низкомолекулярных продуктов не происходит; подобные поликонденсационные процессы часто называют *полиприсоединением*. По кинетическим закономерностям реакции полиприсоединения весьма схожи с реакциями поликонденсации. К их числу относят, например, синтез полиуретанов:



и синтез полимочевин:



В реакциях поликонденсации участвуют мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп. Бифункциональные мономеры можно разделить на три основных класса:

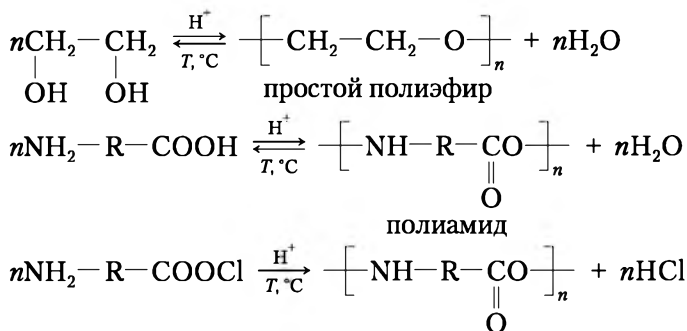
1) мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях данной реакции взаимодействовать между собой (диамины $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, дикарбоновые кислоты $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ и их производные);

2) мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом (оксикислоты $\text{HOR}-\text{COOH}$, аминокислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$);

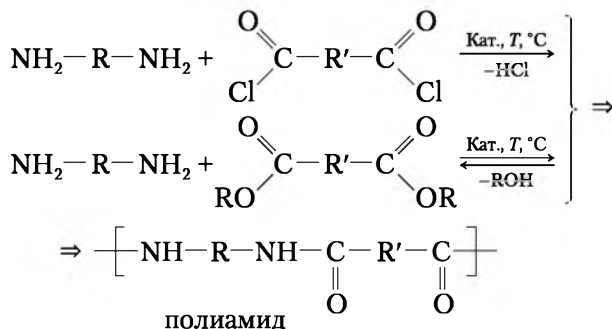
3) мономеры, содержащие одинаковые и способные взаимодействовать друг с другом в условиях реакции функциональные группы (гликоли HOROH).

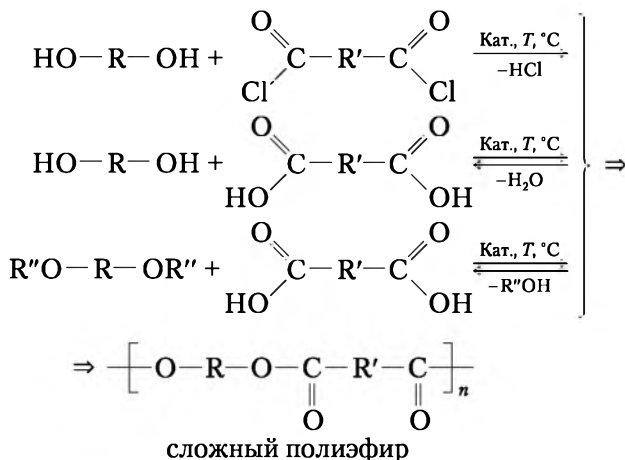
По типу участвующих в реакции мономеров различают:

1) *гомополиконденсацию* (участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональные группы):



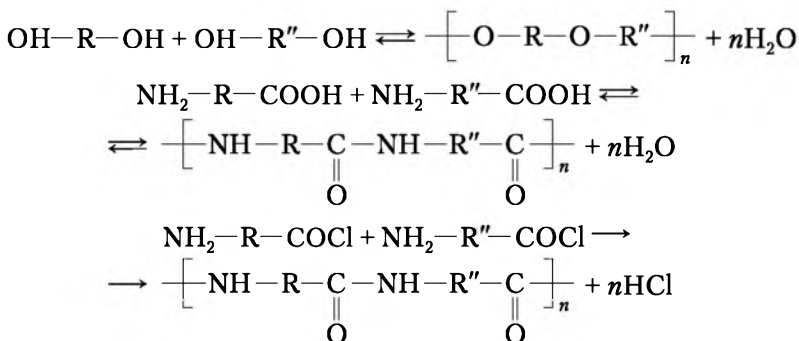
2) *гетерополиконденсацию* (участвует два разных типа мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого мономера):





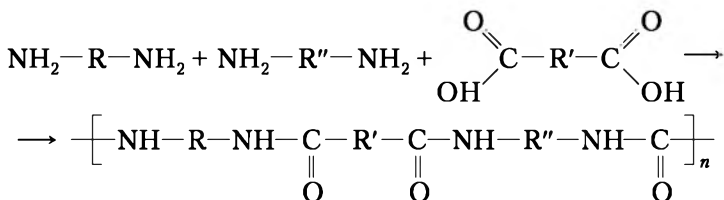
При гомо- и гетерополиконденсации образуются макромолекулы гомо-полимеров, которые состоят из повторяющихся звеньев одного типа;

3) *сополиконденсацию* (участвует два или более мономера, каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации, т.е. содержит одинаковые или разные функциональные группы, реагирующие с функциональными группами того же или другого мономера):



В этом случае макромолекулы содержат повторяющиеся звенья нескольких типов;

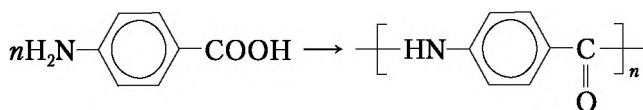
4) *интербиополиконденсацию* или *интерсополиконденсацию* (участвуют три мономера, функциональные группы двух из этих мономеров непосредственно между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с функциональными группами третьего мономера — *интермономера*):



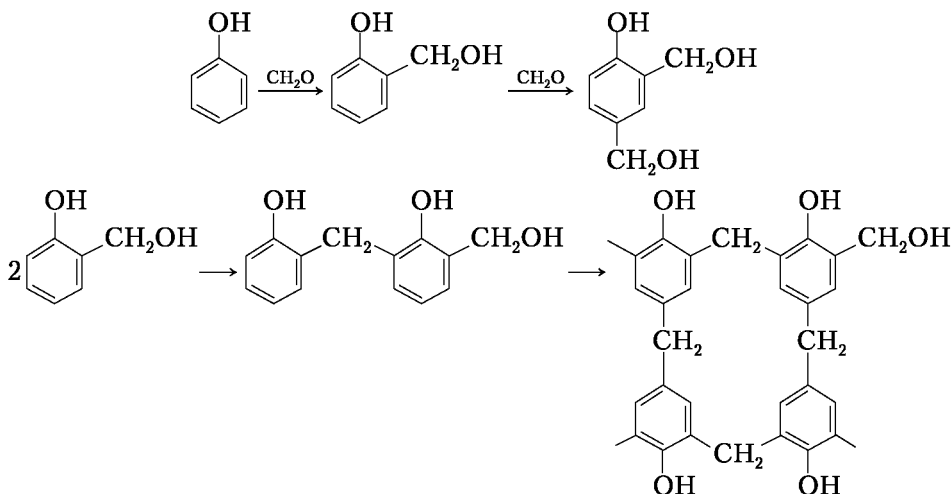
В этом случае образуется чередующийся сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

По топологии образующихся макромолекул различают поликонденсацию:

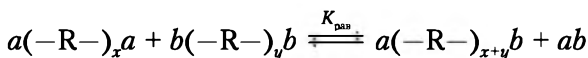
1) *линейную* (поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные мономеры, приводит к образованию линейных макромолекул):



2) *разветвленную* или *трехмерную* (поликонденсация, в которой участвуют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп, приводит к образованию разветвленных или, в конечном счете, трехмерных (сетчатых) структур):



По значению константы поликонденсационного равновесия $K_{\text{рав}}$



поликонденсацию классифицируют как:

1) *равновесную* или *обратимую* (степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, $K_{\text{рав}} \approx 10 \div 100$);

2) *неравновесную* или *необратимую* (степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются не термодинамическими, а кинетическими факторами, $K_{\text{рав}} \geq 10^3$).

5.2.2. Основные классы конденсационных полимеров

Основные классы конденсационных полимеров включают:

- *простые полиэфиры* ($-\text{C}-\text{O}-$);
- *сложные полиэфиры* ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$);
- *полиамиды* ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$);
- *полиуретаны* ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$);
- *полимочевины* ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$);
- *полиацетали* ($-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{CHR}-$);
- *полиимидфоровые основания* ($-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CHR}-$);

- полиуглеводороды ($-\text{C}-\text{C}-$);
- полиимиды и др.

В табл. 5.23 систематизированы данные по типам конденсационных полимеров, функциональных групп мономеров, образующих эти полимеры, и приведены примеры мономерных пар, участвующих в поликонденсации.

Структурные формулы повторяющихся звеньев некоторых конденсационных полимеров, имеющих промышленное значение, приведены в табл. 5.24.

Таблица 5.23

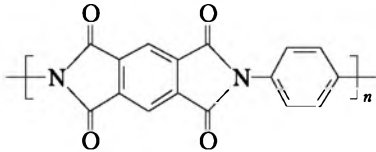
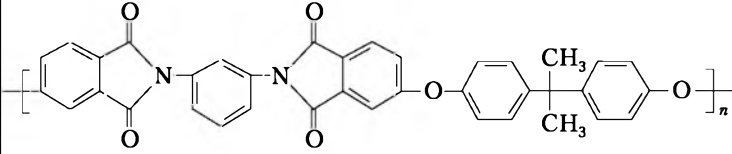
Основные классы конденсационных полимеров

Полимер	Функциональные группы		Примеры мономерных пар
Простые полиэферы	$-\text{OH}$	$-\text{OH}$	Гликоль + гликоль
	$-\text{OH}$	$-\text{Cl}$	Гликоль + дихлоралкан
Сложные полиэферы	$-\text{OH}$	$-\text{COOH}$	Гликоль + дикарбоновая кислота
	$-\text{OH}$	$-\text{COOR}$	Гликоль + диэфир дикарбоновой кислоты
	$-\text{OR}$	$-\text{COOH}$	Эфир гликоля + дикарбоновая кислота
	$-\text{OH}$	$-\text{COCl}$	Гликоль + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
	$-\text{OMe}$	$-\text{COCl}$	Алкоголят + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
	$-\text{Cl}$	$-\text{OCOMe}$	Дихлоралкан + соль дикарбоновой кислоты
Полиамиды	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	Диамин + дикарбоновая кислота
	$-\text{NH}_2$	$-\text{COCl}$	Диамин + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты
	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOR}$	Диамин + диэфир дикарбоновой кислоты
	$-\text{CN}$	$-\text{OH}$	Динитрил + диол (третичный)
Полиуретаны	$-\text{NH}_2$	$-\text{OCOC}$	Диамин + бис-хлорформиат
	$-\text{OH}$	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Гликоль + диизоцианат
Полимочевины	$-\text{NH}_2$	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Диамин + диизоцианат
Полиацетали	$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{O}$	Гликоль + альдегид
Полипириффовые основания	$-\text{NH}_2$	$-\text{CH}=\text{O}$	Диамин + альдегид
Полиуглеводороды	$-\text{Cl}$	$-\text{Cl}$	<i>n</i> -Дихлорбензол
	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	Ксилол
	$-\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{OH}$	Фенол + метилольные производные фенола
Полиимиды	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	Диамин + производные тетракарбоновых кислот (диангидриды)

Таблица 5.24

Структурные формулы повторяющихся звеньев некоторых конденсационных полимеров, имеющих промышленное значение

Полимер	Структурная формула повторяющегося звена
Полиэтилен-терефталат	$\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$

Полимер	Структурная формула повторяющегося звена
Полиэтилен-адипинат	$\left[\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Полиэтилен-гликоль	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Полиамид-6, найлон-6, поликаприамид	$\left[\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_5 \right]_n$
Полиамид-6,6	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$
Поли- <i>пара</i> -бен-замид, кевлар	$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$
Полиуретаны	$\left[\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}-\text{O} \right]_n$
Полимочевины	$\left[\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH} \right]_n$
Ароматические полиимиды	
Ароматические полиэфириимиды	

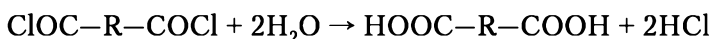
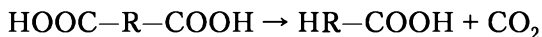
5.2.3. Основные стадии поликонденсации, термодинамические аспекты и кинетика процесса

Особенность роста цепи в *обратимой поликонденсации* — наличие процессов, обратных росту, т.е. реакций полимера с низкомолекулярным выделяющимся продуктом. При необратимой поликонденсации этого не происходит.

В ходе поликонденсации всегда возможно протекание побочных процессов, в результате которых функциональные группы утрачивают способность участвовать в реакции роста. К таким процессам относятся следующие.

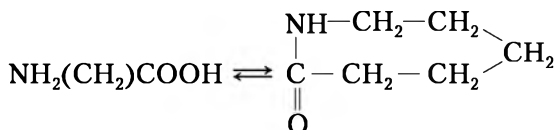
1. Взаимодействие функциональной группы с моnofункциональным соединением, аналогичным второму мономеру, присутствующим в виде примеси или специально введенной добавки, — *обрыв цепи*.

2. Химическое превращение функциональных групп вследствие протекания побочных реакций:

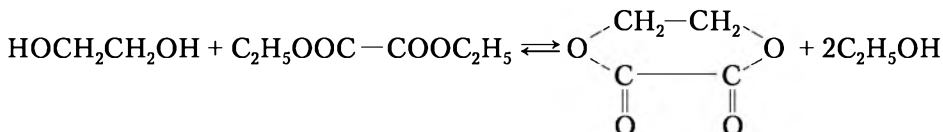


3. Циклизация:

а) внутримолекулярная (реагируют функциональные группы одной молекулы, 5–7- и 20–40-членные циклы):



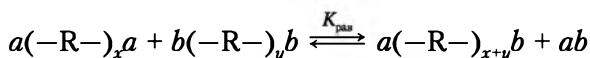
б) межмолекулярная (реагируют функциональные группы разных молекул):



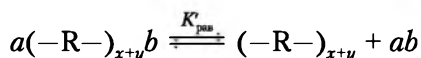
4. Деструктивные процессы — обменные реакции, приводящие к разрыву основной цепи макромолекул.

Два типа равновесий рассматривают в термодинамике поликонденсации:

а) равновесие между линейным продуктом конденсации и выделяющимся в результате реакции низкомолекулярным веществом, характеризующее константой равновесия $K_{\text{рав}}$:



б) равновесие между линейными и циклическими продуктами поликонденсации, характеризующее константой равновесия $K'_{\text{рав}}$:



Для *равновесной*, или *обратимой*, поликонденсации характерно низкое значение константы равновесия. Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты $K_{\text{рав}} = 6$, а при полиамидировании ω -аминоундекановой кислоты $K_{\text{рав}} = 8,9$. При этом равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в этом случае из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт.

Для *неравновесной*, или *необратимой*, поликонденсации, например для поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, характерно значение $K_{\text{рав}} \gg 10^{15}$. При этом реакции, обратные росту, практически несущественны, а степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются кинетическими факторами.

Термодинамика процессов циклизации. Величина $K'_{\text{рав}}$ зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT \ln K'_{\text{рав}}$$

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия $K'_{\text{рав}}$, величина которой обратно пропорциональна концентрации мономера.

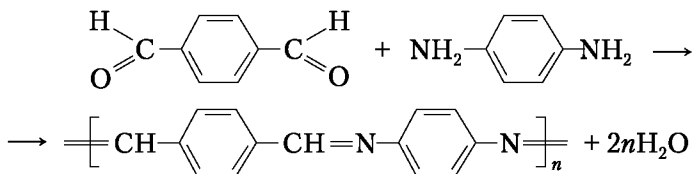
Мономолекулярная циклизация — мономолекулярная реакция, а линейная поликонденсация — бимолекулярна, поэтому при разбавлении системы относительное содержание циклических соединений возрастает, напротив, увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта. При бимолекулярной циклизации изменение концентрации мономера не влияет на выход циклических продуктов.

Наибольшей термодинамической устойчивостью обладают 5- и 6-членные циклы, для которых энергия раскрытия цикла ΔG^0 максимальна и положительна. Для других циклов эта величина отрицательна, поэтому в качестве главного продукта поликонденсации прочих бифункциональных соединений получается линейный полимер. Для соединений с числом атомов более 20 вероятность циклизации определяется отношением вероятностей соударений концевых функциональных групп одной и той же макромолекулы и соударений концевых групп, принадлежащих разным макромолекулам. Вероятность образования больших циклов очень мала и убывает с увеличением размера цикла. При повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает.

Для поликонденсации характерно исчезновение мономера уже на ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса полимера еще очень мала. Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (при полимеризации на всех стадиях наряду с полимером присутствует мономер).

При количественном анализе кинетики поликонденсации используют следующие допущения:

1) *принцип Флори*: активность реагирующих групп не зависит от длины цепи макромолекулы. Исключением является поликонденсация с образованием полимеров с сопряженными связями;



2) реакционная способность функциональных групп бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала ли его другая функциональная группа;

3) вязкость системы не влияет на скорость реакции.

Для *необратимой* поликонденсации и *начальных стадий обратимой* поликонденсации, когда обратной реакцией можно пренебречь и мономеры взяты в *эквимольных количествах*, уравнение для изменения концентрации функциональных групп [A] и [B] имеет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2,$$

где k — константа скорости реакции.

После интегрирования этого выражения и введения начальной концентрации функциональных групп $[A]_0$ и глубины превращения q (доли прореагировавших к данному моменту функциональных групп),

$$q = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0},$$

получим выражение

$$-kt[A]_0 = \frac{q}{1-q}. \quad (5.35)$$

Для большинства случаев необратимой поликонденсации характерны высокие скорости (величина k составляет до 10^5 л/(моль · с)) и низкие значения энергии активации (8–40 кДж/моль); как правило, эти процессы сильно экзотермичны.

Среднечисловая степень полимеризации \bar{P}_n описывается уравнением

$$\bar{P}_n = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[A]_0 t. \quad (5.36)$$

В соответствии с уравнением (5.36) для поликонденсационных процессов учитывается вклад всех n -меров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера. Согласно уравнению (5.36) \bar{P}_n линейно зависит от времени реакции t и обратно пропорциональна величине $(1 - q)$. На рис. 5.5 приведена зависимость \bar{P}_n от конверсии мономеров q . Из рис. 5.5 следует, что высокомолекулярные продукты образуются только при значениях конверсии, стремящихся к единице. При меньших степенях превращения образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при самых малых степенях превращения).

В соответствии с уравнением (5.36) при линейной неравновесной поликонденсации предельное значение степени полимеризации должно теоретически бесконечно увеличиваться с ростом q . Однако практически достичь степени полимеризации, превышающей 10^3 , очень трудно. Одна из причин этого — трудность достижения строгой стехиометрии реагирующих функциональных групп из-за протекания побочных реакций. Если стехио-

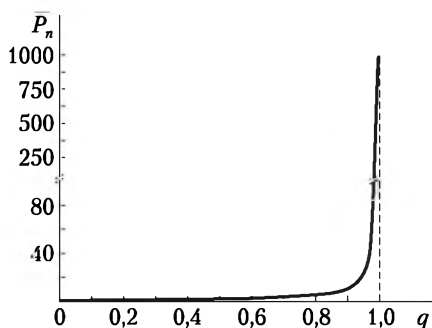


Рис. 5.5. Зависимость \bar{P}_n от конверсии мономеров q

метрия не соблюдается, например $[A] < [B]$, то значение среднечисловой степени полимеризации выражается уравнением

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rq}, \quad (5.37)$$

где r — отношение исходных концентраций функциональных групп;

$$r = \frac{[A]}{[B]} < 1.$$

Для *обратимой гомополиконденсации* предельная в данных условиях молекулярная масса определяется термодинамическими факторами, т.е. значением константы поликонденсационного равновесия $K_{\text{рав}}$ и равновесной концентрацией низкомолекулярного продукта Z (рис. 5.6):

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K_{\text{рав}}}{[Z]}}.$$

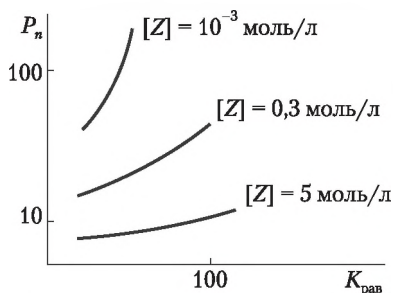


Рис. 5.6. Зависимость \bar{P}_n от константы равновесия $K_{\text{рав}}$ и концентрации выделяющегося низкомолекулярного вещества Z

Резюмируя вышеизложенное, определим факторы, влияющие на молекулярную массу поликонденсационных полимеров:

- 1) глубина превращения q (необратимая поликонденсация);
- 2) эквимольное соотношение мономеров — отклонение от эквимольности приводит к понижению молекулярной массы;
- 3) химические изменения, приводящие к превращению функциональных групп мономеров в группы, нереакционноспособные в условиях поликонденсации (циклизация, деструктивные процессы);
- 4) наличие монофункционального соединения (D) той же химической природы, что и мономер, выполняющего функцию агента обрыва цепи;

в этом случае r определяют как $\frac{2[A]}{2[B] + [D]}$;

- 5) наличие неудаленного из сферы реакции низкомолекулярного продукта;

- 6) деструкция образовавшихся макромолекул в результате их побочных реакций с низкомолекулярными веществами (гидролиз, ацидолиз, аминолиз).

В условиях как обратимой, так и необратимой поликонденсации образуются неоднородные по молекулярной массе продукты. Статистический вывод функции распределения в предположении выполнения принципа рав-

ной реакционной способности функциональных групп (принципа Флори) приводит к распределению, выражаемому формулами

$$\begin{aligned} N_x &= q^{x-1}(1 - q); \\ W_x &= xq^{x-1}(1 - q)^2, \end{aligned} \quad (5.38)$$

где N_x и W_x — числовая и массовая доля фракции макромолекул со степенью полимеризации x ; q — степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу.

В случае сополиконденсации, аналогично процессам сополимеризации, состав сополимеров и распределение звеньев в макромолекулах могут меняться по ходу процесса вследствие неэквивалентности количеств взятых сомономеров либо их различной реакционной способности. По мере протекания реакции доля менее активного сомономера в сополимере возрастает, и при полном исчерпании мономеров состав полученного сополимера соответствует составу исходной мономерной смеси. При обратимой сополиконденсации реакции обмена между макромолекулами обычно приводят к перераспределению звеньев сомономеров, и в конечном итоге возможно образование полностью статистических сополимеров.

5.2.4. Трехмерная поликонденсация

При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционно-способных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. Кроме геля в реакционной среде существует растворимая золь-фракция (линейные продукты поликонденсации).

При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, по достижении гель-точки реакционная масса теряет текучесть и приобретает эластичность, а по завершении реакции переходит в твердый и неплавкий материал. При этом количество золь-фракции быстро убывает за счет постепенного ковалентного включения линейных макромолекул в сетчатую структуру.

Кинетическим условием образования геля является обращение в бесконечность средневесовой молекулярной массы системы, среднечисловая молекулярная масса при этом невелика, поскольку в реакционной среде остается много непрореагировавших молекул.

При выполнении принципа равной реакционной способности функциональных групп зависимости \bar{P}_n и \bar{P}_w от степени завершения реакции (до гель-точки) описываются следующими соотношениями:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \frac{fq}{2}}; \quad (5.39)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1 + q}{1 - q(f - 1)}, \quad (5.40)$$

где f — функциональность мономеров, присутствующих в реакционной среде. Так, при $f = 2$ (случай линейной поликонденсации) уравнение (5.39) преобразуется в уравнение (5.36), и \bar{P}_w теоретически обращается в бесконечность только при $q \rightarrow 1$.

Критическая конверсия гелеобразования определяется как

$$q_{\text{кр}} = \frac{1}{f - 1}.$$

При $f = 3$ значение $q_{\text{кр}} = 0,5$ и в соответствии с (5.39) $\bar{P}_n = 4$.

Экспериментально определяемая конверсия гелеобразования может отличаться от рассчитанной геле-точки вследствие невыполнения принципа Флори, а также возможности образования циклов.

5.2.5. Способы проведения поликонденсации

Линейная поликонденсация проводится в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз («межфазная поликонденсация»), а также в твердом состоянии.

-
- **Поликонденсация в расплаве** — способ проведения поликонденсации при отсутствии растворителя или разбавителя; образующийся при этом полимер находится в расплавленном состоянии.
-

Температура реакции на 10–20°C превышает температуру плавления (размягчения) образующегося полимера (200–400°C). На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, что позволяет достичь наиболее полного удаления выделяющихся при реакции низкомолекулярных соединений.

Поликонденсация в расплаве — основной промышленный метод линейной поликонденсации. Его *преимущества* заключаются в следующем:

- 1) обеспечивается возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью (по сравнению с мономерами, участвующими в поликонденсации в растворе или на границе раздела фаз);
- 2) способ отличается сравнительной простотой технологической схемы;
- 3) наблюдается высокий выход полимера;
- 4) образуются полимеры высокой чистоты;
- 5) обеспечивается возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования волокон и пленок.

Недостаток данного метода заключается в том, что необходимо использовать термически устойчивые мономеры, так как процесс идет при высоких температурах в течение длительного времени.

Для получения полимеров с высокой молекулярной массой необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение мономеров. При поликонденсации в расплаве оно может нарушаться вследствие разложения функциональных групп одного из мономеров (декарбоксилирование или окисление) или избыточного испарения части более летучего мономера.

Вследствие высокой вязкости расплава скорость процесса определяется не столько реакционной способностью функциональных групп, сколько подвижностью концов макромолекул. Из-за большой длительности и высокой температуры образовавшиеся макромолекулы постоянно участвуют в обменных реакциях.

- **Поликонденсация в растворе** — способ проведения поликонденсации, при котором мономеры находятся в одной жидкой фазе в растворенном состоянии.
-

Возможны следующие варианты проведения поликонденсации в растворе:

- 1) мономеры и полимер растворимы в реакционной среде;
- 2) мономеры и полимер частично растворимы в реакционной среде;
- 3) мономеры полностью растворимы в реакционной среде, а полимер выпадает из раствора;
- 4) мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, полимер полностью растворим.

Особенности проведения поликонденсации в растворе:

- 1) возможно осуществление процесса в относительно мягких условиях;
- 2) растворитель частично выполняет функцию катализатора реакции;
- 3) облегчен вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта;
- 4) обеспечивается хорошая теплопередача;
- 5) мономеры смешиваются быстро, что приводит к уменьшению доли побочных реакций;
- 6) полученные в результате поликонденсации растворы можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок;
- 7) растворитель может способствовать протеканию нежелательных процессов (обменные реакции, дезактивирование и блокирование функциональных групп, внутримолекулярная циклизация).

Обратимую поликонденсацию в растворе в промышленности используют редко. Напротив, необратимая поликонденсация в растворе находит в последние годы все более широкое применение в промышленных процессах.

- **Межфазная поликонденсация** — способ проведения поликонденсации, при котором полимер образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз или жидкости и газа.
-

Межфазную необратимую поликонденсацию следует считать разновидностью поликонденсации в растворе. Это гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов.

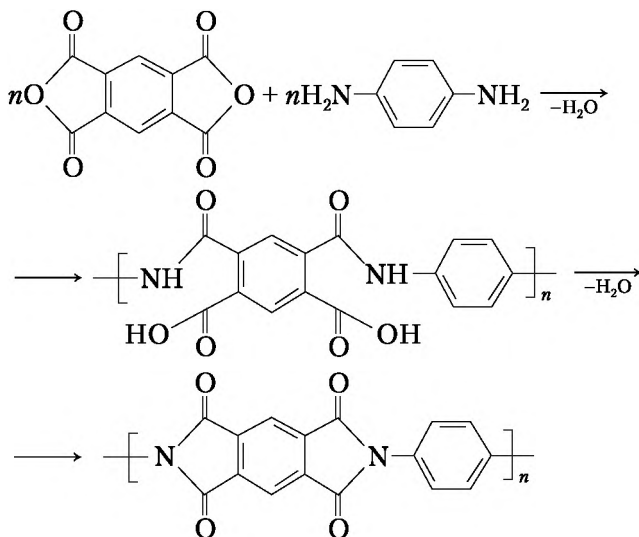
При поликонденсации на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз (например, водного раствора гликоля или диамина или раствора хлорангидрида двухосновных кислот в органических растворителях) обычно используют мономеры с высокой реакционной способностью (время контакта реагентов мало, для синтеза требуются невысокие температуры). Последовательность введения реагентов в сферу реакции оказывает влияние на выход полимера и его молекулярную массу. Подача компонентов

в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому исключается необходимость строгого соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов; при этом молярные концентрации реагентов в зоне протекания реакции должны быть одинаковы. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела фаз, тем выше масса образующегося полимера. Скорость процесса определяется скоростью обновления поверхности раздела фаз. Тип органического растворителя определяет распределение реагентов между фазами, скорость основной и побочных реакций и т.д. (растворитель обычно подбирают опытным путем).

Для проведения поликонденсации на границе раздела «жидкость — газ» один из мономеров (диамин, бисфенол, дитиол) растворяют в воде, а другой (дихлорангидриды дикарбоновых кислот) в смеси с газом-носителем (азот, воздух, пары органических растворителей) пропускают через этот раствор. Этим методом получают полиамиды, полимочевины, политиоэфиры и др. Применяя межфазную поликонденсацию, можно совместить получение полимера и производство изделий из него (волокна, пленки). К числу недостатков метода относятся невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

Трехмерная поликонденсация. Конечный продукт реакции при трехмерной поликонденсации не поддается никакой переработке, кроме механической. На первой стадии реакции получают высокомолекулярные плавкие линейные продукты, которые затем сшивают с получением трехмерного нерастворимого полимера. Вторую стадию обычно совмещают с изготовлением изделий или покрытий.

Примером трехмерной поликонденсации может служить получение полипиромеллитимида из пиромеллитового диангидрида и *n*-фенилендиамина:



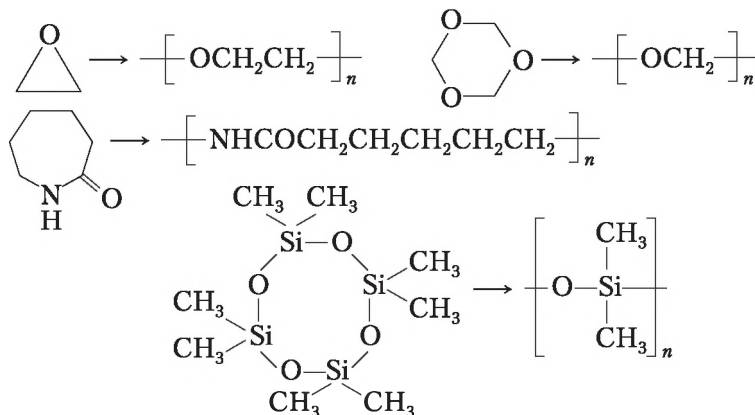
На первой стадии получают растворимые высокомолекулярные полиамидокислоты. Перед второй стадией из полиамидокислоты формуют изделия в виде пленок, покрытий, волокон, на которых затем проводят вторую стадию — имидизацию в твердой фазе при температурах выше 150°C.

Температура разложения получаемого полиимида — выше 400°C.

5.3. Новые методы синтеза полимеров

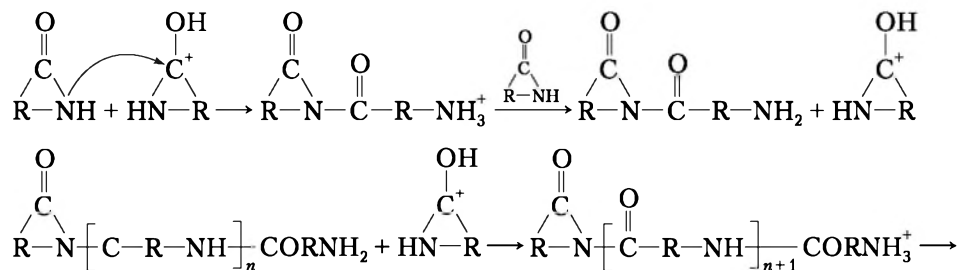
5.3.1. Полимеризация с раскрытием цикла

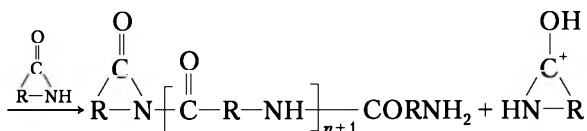
Полимеризация циклических мономеров, таких как циклические эфиры, ацетали, амиды (лактамы), сложные эфиры (лактоны) и силоксаны, протекает с раскрытием цикла и в случае гетероциклических мономеров приводит к образованию гетероцепных полимеров:



Основным фактором, определяющим способность циклического мономера участвовать в полимеризации с раскрытием цикла, является термодинамика раскрытия напряженного цикла и его превращения в линейный полимер. С термодинамической точки зрения полимеризация выгодна для любых циклов, кроме 6-членных. Она наиболее выгодна для 3- и 4-членных циклов, далее для 8-членных, для 5- и 7-членных и затем для циклов с большим числом атомов.

Этот вид полимеризации инициируют традиционные инициаторы ионной (анионной и катионной) полимеризации, которые используются в ионной полимеризации мономеров, содержащих C=C- и C=O-связи. В большинстве случаев катионной полимеризации с раскрытием цикла активным центром этого процесса является оксониевый ион, и рост цепи осуществляется путем нуклеофильной атаки мономера активного центра. Соответственно в анионных процессах образуется анионный активный центр, и рост цепи происходит посредством его нуклеофильной атаки на мономер. В ряде случаев полимеризация протекает через стадию активации мономера, например протонирования мономера при катионном механизме полимеризации, который на примере полимеризации лактама можно представить следующим образом:





- **Полимеризация с раскрытием цикла** — это цепной процесс, состоящий из стадий инициирования, роста и ограничения цепи, для которого в большинстве случаев характерны признаки «живых» ионных процессов: линейный рост молекулярной массы полимера с повышением конверсии мономера и образование блок-сополимера при добавлении в реакционную смесь на предельных конверсиях «чужого» мономера.

Полимеризация с раскрытием цикла является альтернативным способом получения ряда конденсационных полимеров; ее используют для направленного синтеза полимеров заданной молекулярной массы, которая не зависит от стехиометрического баланса мономеров (как в реакциях поликонденсации), но определяется концентрацией и конверсией мономера, концентрацией инициатора (как в «живой» ионной полимеризации).

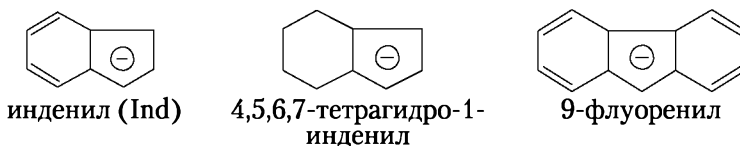
5.3.2. Металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы в полимеризации олефинов

- **Металлоцены** — это органические соединения, образованные переходным металлом и циклопентадиенильными лигандами.

Циклопентадиенильные лиганды, участвующие в образовании металлоценов, представимы общей формулой



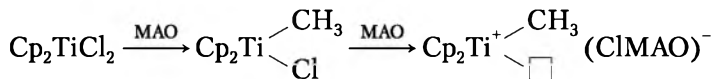
где L и L' — лиганды на основе η^5 -циклопентадиенила (Cp), включая алкилзамещенные:



Me — переходный металл IV группы, чаще цирконий или титан, реже гафний, иногда переходный металл III группы (скандий, иттрий, лантан); X — обычно Cl, реже CH₃.

Металлоценовые катализаторы используются для полимеризации неполярных алкенов. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными катализаторами Циглера — Натта: они растворимы в реакционной среде (т.е. осуществляется гомогенный катализ), что резко повышает их эффективность. Стереоселективность полимеризации обеспечивается выбором подходящего лиганда и условий проведения процесса. В отличие от многоцентровых катализаторов Циглера — Натта металлоценовые катализаторы моноцентровые, следствием чего являются более узкое молекулярно-массовое распределение продукта полимеризации и более высокая стереоселективность.

Наиболее изучены хлориды титано- и цирконоценов. Как и катализаторы Циглера — Натта, металлоцены используют в сочетании с сокатализатором — кислотой Льюиса, которая обеспечивает их активацию. В качестве сокатализатора вначале пытались использовать AlRCl_2 и AlR_3 , но их активирующая способность в полимеризации этилена и α -олефинов оказалась очень низкой. В настоящее время в качестве активатора применяют метилалюмоксан (MAO, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_n$), который получают гидролизом триметилалюминия (ТМА). Метилалюмоксан выполняет две функции: алкилирует инициатор и затем активирует его, превращая в катион со свободной вакансией:

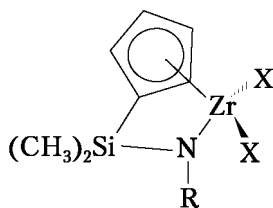


Рост цепи осуществляется аналогично механизму, предложенному для катализаторов Циглера — Натта (см. подпараграф 5.1.5).

Металлоценовые катализаторы используют в полимеризации этилена, α -олефинов, таких как пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, винилциклогексан и стирол, а также циклоалкенов: 1,2-дизамещенные алкены; 1,1-дизамещенные алкены. Последние, например изобутилен, в присутствии металлоценов полимеризуются по катионному механизму.

Постметаллоцены, или хелатные инициаторы, относятся к классу стереоселективных инициаторов. Эти инициаторы позволяют получать полимеры иной структуры, чем при использовании металлоценов, а именно разветвленные полимеры различной стереорегулярности. В качестве постметаллоценов применяют органические соединения переходных металлов.

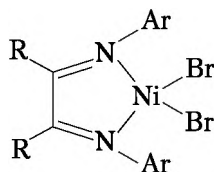
К часто используемым постметаллоценам относят *ansa*-циклопентадиенил-амидо-инициаторы, в структуре которых содержится одно циклопентадиенильное кольцо (как в металлоцене), а вместо второго кольца — замещенный амин, который через атом азота координируется с атомом металла (чаще циркония или титана) и в своей структуре содержит объемный заместитель R (*трет*-бутильный или арильный); X — это Cl или CH_3 :



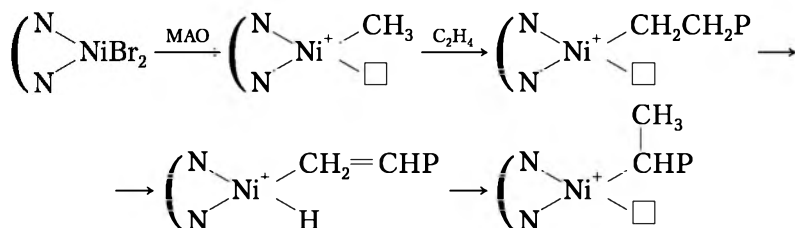
Отсутствие второго циклопентадиенильного лиганда и появление короткого мостикового заместителя позволяет использовать данный тип инициаторов для мономеров с объемными заместителями, например норборнена. Постметаллоцены этого типа применяют для синтеза высокомолекулярных сополимеров этилена со стиролом, норборненом, α -олефинами (от 1-гексена до 1-октадекана), а также для получения полимеров с длинноцепочечными разветвлениями на основе виниловых макромономеров. В ряду циклопентадиенильных лигандов активность инициатора (катализатора) уменьшается в ряду $(\text{CH}_3)_3\text{Cp} > \text{Cp} > \text{Ind}$. Замена $-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ на $-((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2-$ повышает активность инициатора, а замена титана на цирконий, наоборот, ее

понижает. В качестве сокатализатора в случае постметаллоценов используют MAO, а также органобораны.

Такие металлы, как цирконий, титан или хром, позволяют синтезировать полимеры только на основе неполярных мономеров; для полимеризации полярных мономеров и олефинов применяют соединения никеля или палладия, содержащие в своей структуре α -дииминные лиганды:

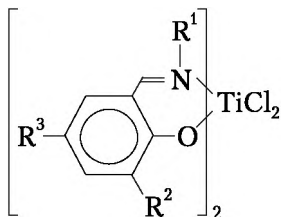


Структура полиэтилена, полученного таким образом, отличается от структуры полиэтилена, синтезированного на катализаторах других типов: наблюдается образование коротких метильных ветвлений (для палладия Pd — 100 ветвлений на 1000 метиленовых групп, для никеля Ni — 5–50 ветвлений на 1000 метиленовых групп). Ветвления возникают вследствие β -гидридного переноса и образования макромолекулы с концевой винильной группой, координированной с атомом металла, и последующего восстановления в ней кратной связи:



Катализаторы на основе Ni и Pd с дииминными лигандами позволяют полимеризовать пропилен, циклоалкены, получать сополимеры этилена с низким содержанием акрилатов, но азотсодержащие мономеры (амины, амиды и нитрилы) образуют комплексы с катализатором и не полимеризуются. Катализаторы на основе Fe, Co, Ru, Cu и Rh менее активны в полимеризации алкенов.

Альтернативой дииминному лиганду является феноксииминный лиганд



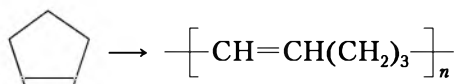
В структуре феноксииминного лиганда R^1 — фенил или замещенный арил, R^2 и R^3 — объемный алкильный заместитель.

Постметаллоценовый катализатор этого типа на основе Zr и Ti применяется для получения высокомолекулярного полиэтилена (молекулярной массой 10^4 – 10^6). Активность катализатора повышается с увеличением объема заместителя R^2 и повышением температуры от 0 до 40°C; при дальнейшем

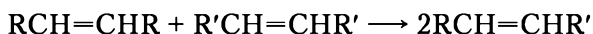
повышении температуры инициатор нестабилен и распадается. Варьируя химическую природу заместителей R^1-R^3 и металла, можно управлять степенью разветвления и стереорегулярностью цепи и молекулярной массой полимера. Постметаллоцены этого типа позволяют получать преимущественно синдиотактические полимеры; изотактические полимеры образуются под действием циркониевых и гафниевых феноксииминных катализаторов.

5.3.3. Метатезисная и аддитивная полимеризация

Полимеризация циклоалкенов (циклоолефинов) в зависимости от выбранного типа катализатора может протекать по одному из двух направлений: с раскрытием цикла или с раскрытием кратной $C=C$ -связи. В случае когда циклоалкены подвергаются полимеризации с раскрытием цикла под действием координационных инициаторов на основе переходных металлов, это приводит к образованию полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи:



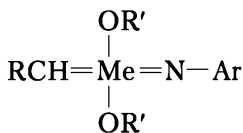
Полимеризацию такого типа называют *метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла* (ring opening metathesis polymerization — ROMP) по аналогии с реакцией метатезиса олефинов:



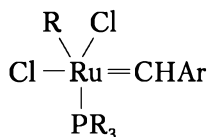
Ключевой стадией этой реакции является реакция между олефином и алкилиденным (карбеновым) комплексом переходного металла, протекающая с образованием малостабильного металлоциклобутанового интермедиата, распад которого может привести как к исходным соединениям, так и к образованию нового олефина и карбенового комплекса металла.

Метатезисная полимеризация протекает по аналогичному механизму с участием металлалкилиденных (карбеновых) комплексов и под действием аналогичных инициаторов, в качестве которых используют двухкомпонентные системы, состоящие из галогенидов или оксидов переходных металлов W, Mo, Rh или Ru с алкилирующими агентами (кислотами Льюиса, такими как $R_4\text{Sn}$ или RAlCl_2), генерирующими металлкарбеновые комплексы. Наиболее активно используют два типа инициаторов:

- *инициаторы Шрока* (соединения молибдена и вольфрама)

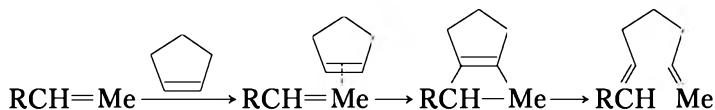


- *инициаторы Граббса* (соединения рутения)

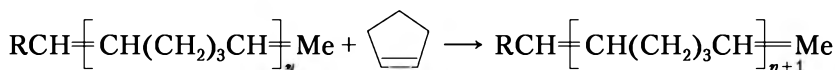


Независимо от типа инициатора полимеризацию проводят при умеренных температурах: 25–50°C. Инициаторы Шрока более чувствительны к кислороду воздуха и влаге и не пригодны для мономеров, содержащих кислородсодержащие функциональные группы, такие как карбонильные, карбоксильные или гидроксильные. Инициаторы Граббса толерантны к функциональным группам мономеров и условиям реакции. Эффективность инициатора в синтезе полимеров во многом определяется природой лигандов. Часто процесс протекает в режиме «живых» цепей и позволяет получать узкодисперсные полимеры ($M_w/M_n \rightarrow 1$) и блок-сополимеры.

Инициирование включает координацию двойной C=C-связи мономера с переходным металлом (на схеме не показаны лиганды), раскрытие π -связи и образование 4-членного металлоциклобутанового интермедиата и перегруппировку с образованием металлкарбенового растущего центра:

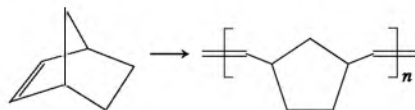


Рост цепи осуществляется аналогичным образом:

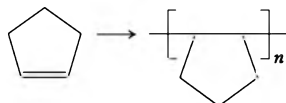


Активные центры можно дезактивировать по реакции Виттига путем добавления альдегида. Конечный продукт содержит концевые двойные связи на обоих концах макромолекулы, а также в каждом повторяющемся звене.

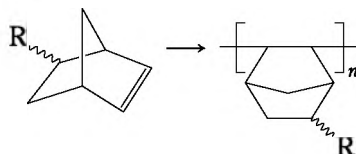
За исключением циклогексена, который образует только короткие олигомеры, остальные цикло- и бициклоалкены легко вступают в метатезисную полимеризацию и образуют высокомолекулярные полимеры:



Если полимеризация протекает с раскрытием кратной C=C-связи и образованием насыщенных полимеров:



этот процесс называют *аддитивной полимеризацией*. В аддитивную полимеризацию вступает цикlopентен и циклогексен, последний лишь в том случае, когда он является частью бициклической системы (например, норборнен и его производные).



Аддитивную полимеризацию иницируют модифицированные катализаторы Циглера—Натта: металлоценовые инициаторы (чаще всего соединения титана и ванадия), а также радикальные инициаторы.

В зависимости от типа пути реакции и природы инициатора образуются макромолекулы разной структуры: *цис*-, *транс*-конфигурационные изомеры в метатезисной полимеризации и стереорегулярные полимеры, включая *эритро*- и *трео*-диизотактические и дисиндиотактические, в аддитивной полимеризации.

5.3.4. Комплексно-радикальная полимеризация

Суть *комплексно-радикальной полимеризации* заключается в добавлении в реакционную систему веществ, способных образовывать различного типа комплексы с мономерами и (или) радикалами роста и влиять на их реакционную способность. Образование комплексов влияет на кинетику и механизм элементарных стадий полимеризации, главным образом на стадию роста, но нередко и на другие стадии полимеризационных процессов: иницирование, передачу и обрыв цепи.

При рассмотрении комплексно-радикальной полимеризации учитываются следующие типы взаимодействий:

1) образование донорно-акцепторных комплексов мономеров и (или) радикалов роста (сополимеризация стирола и малеинового ангидрида);

2) образование комплексов функциональных групп заместителей в мономере или радикале за счет водородных связей (полимеризация виниловых органических кислот, амидов, аминов, спиртов в присутствии растворителей — акцепторов протонов (ДМФА, ДМСО, вода, спирты));

3) образование комплексов функциональных групп заместителей в мономере и радикале, содержащих неподеленные электронные пары (нитрилы, сложные эфиры, амиды), с соединениями металлов, обладающими вакантными электронными орбиталями (галогениды Zn, B, Al, Sn).

Образование комплексов с участием мономеров и радикалов при сополимеризации оказывает существенное влияние на состав сополимеров и распределение в них мономерных звеньев. *Чередующиеся сополимеры* в большинстве случаев образуются при сополимеризации мономеров, один из которых является донором, а другой — акцептором. Известно большое число донорных мономеров (например, стирол, изобутилен, винилбутиловый эфир); число мономеров, являющихся достаточно сильными акцепторами, сравнительно невелико (производные малеиновой и фумаровой кислот, диоксид серы). При добавлении кислот Льюиса за счет образования комплексов с одним из мономеров удается искусственно повысить акцепторную способность мономера; в этом случае при сополимеризации с мономером-донором будет образовываться чередующийся сополимер. Важная особенность чередующейся сополимеризации заключается во влиянии на нее донорных и полярных растворителей, разрушающих донорно-акцепторные комплексы между мономерами; в результате могут образовываться не чередующиеся, а статистические сополимеры, а также может изменяться скорость сополимеризации.

Практически все мономеры, при полимеризации которых выявлено влияние водородной связи, относятся к классам органических кислот, амидов, аминов, спиртов. Такие мономеры склонны к ассоциации посредством водородной связи. Когда дополнительно вводится конкурирующий растворитель, в системе устанавливается сложное равновесие: димеры мономеров

сосуществуют с Н-комплексами мономера и растворителя. Кинетические эффекты водородной связи ярко проявляются при гомополимеризации полярных мономеров в ряду растворителей разной полярности: спирты и вода ускоряют полимеризацию мономеров, способных образовывать Н-комплексы, а константа скорости роста цепи в зависимости от природы комплекса может изменяться на порядок и более. При сополимеризации введение растворителя, образующего водородную связь с мономером, приводит к изменению реакционной способности мономеров и, как следствие, к изменению состава сополимера и распределению звеньев в цепи. Типичным примером является сополимеризация акриловой или метакриловой кислоты со стиролом или метилметакрилатом: при использовании растворителя, способного образовывать Н-комплексы с непредельной кислотой (ДМСО, ДМФА), реакционная способность кислоты в сополимеризации уменьшается по сравнению с сополимеризацией в инертном растворителе.

Изменения реакционной способности мономеров можно добиться и введением в полимеризацию *кислот Льюиса*. Непредельные органические соединения, содержащие функциональные группы CN , $COOR$, $CONR_2$ и т.п., являются основаниями Льюиса и могут образовывать достаточно прочные координационные комплексы с координационно-ненасыщенными соединениями металлов (Zn , B , Al , Sn и др.), выступающие в качестве кислот Льюиса. Образование таких комплексов при гомополимеризации приводит к увеличению скорости и степени полимеризации главным образом за счет увеличения константы скорости роста. В случае сополимеризации комплексообразователь может взаимодействовать с одним (например, метилметакрилат — винилхлорид, акрилонитрил — винилхлорид) или с обоими мономерами (эфиры и нитрилы акриловой или метакриловой кислот); активности мономеров (константы сополимеризации) являются эффективными величинами, зависящими от концентрации комплексообразователя. В первом случае (при взаимодействии комплексообразователя с одним мономером) большое значение имеет природа сомономера, не взаимодействующего с комплексообразователем: если мономер — электронодонор, то добавки кислот Льюиса приводят к возникновению или усилению эффекта чередования звеньев в цепи. Во втором случае, при сополимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот, происходит выравнивание эффективной реакционной способности мономеров (значения констант сополимеризации стремятся к единице), при сополимеризации этих мономеров с нитрилами акриловой и метакриловой кислот реакционная способность эфиров возрастает, а нитрилов — уменьшается.

Приведем примеры практического использования комплексно-радикальной полимеризации:

- *чередующийся сополимер стирола и малеинового ангидрида* — стиромаль, обеспечивающий крупнотоннажное производство ряда полимеров (например, сополимера винилхлорида и винилацетата) методом суспензионной полимеризации;
- синтез волокна полиакрилонитрила *полимеризацией акрилонитрила в водном растворе роданида натрия* ($NaSCN$);
- синтез сверхвысокомолекулярного полиакриламида, используемого в качестве флокулянта, *радиационной полимеризацией акриламида в воде или в присутствии добавок воды*;

- синтез *чередующихся и композиционно-однородных сополимеров* (акрилонитрил/бутадиен, бутилакрилат/метакриловая кислота);
- синтез *физиологически активных сополимеров* (циклосополимер малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром состава 2:1 — дивем).

5.3.5. «Живая» ионная и псевдоживая радикальная полимеризация

«Живая» анионная полимеризация была открыта американским химиком М. Шварцем в середине 1950-х гг. Для нее характерно отсутствие реакций обрыва и передачи цепи, а активные центры сохраняют свою реакционную способность вплоть до полного исчерпания мономера. При этом если инициирование мгновенное, т.е. скорость инициирования *много больше* скорости роста, то образуются практически монодисперсные полимеры.

Основные признаки «живой» полимеризации:

- 1) возобновление роста цепи после добавления новой порции мономера;
- 2) линейный относительно конверсии рост среднечисловой степени полимеризации (см. п. 5.1.3.2);
- 3) узкое молекулярно-массовое распределение полимера;
- 4) кинетика полимеризации, характеризующаяся первым порядком скорости по концентрации мономера на всем протяжении процесса.

Инициаторы «живой» анионной полимеризации — щелочные или щелочноземельные металлы и их органические производные (главным образом алкилы и алкоксиды); полимеризацию проводят в неполярных и полярных апротонных растворителях. Именно этим методом впервые удалось получить градиентные (состав которых меняется от начала к концу цепи) и блочные (блок-сополимеры) макромолекулы.

Реализовать «живую» катионную полимеризацию оказалось сложнее из-за нестабильности карбокатионов и их высокой склонности к участию в реакции передачи цепи на мономер. Для реализации живой катионной полимеризации необходимы временная дезактивация активных центров (обратимый обрыв с противоионом) и подавление процессов передачи цепи. Для получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением необходим быстрый обмен между неактивными и активными формами растущих цепей.

Выделяют два типа «живых» катионных процессов:

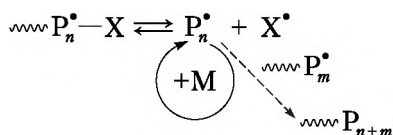
- 1) системы, в которых рост цепи происходит на поляризованных ковалентных связях $\sim C^{\delta+} \cdots X^{\delta-}$ (виниловые эфиры, стирол и его производные в неполярных растворителях с добавлением солей с таким же, что и у инициатора, противоионом: ацетилперхлорат (инициатор), $n-C_4H_9N^+ClO_4^-$ (соль) или под действием иницирующей системы $HI-I_2-CH_2Cl_2$);
- 2) системы (мономер (виниловые эфиры, изобутилен) — инициатор), в которых дополнительно вводят электронодоноры (комбинация протонных кислот и ряда кислот Льюиса: $HI-ZnI_2$ и $PhC(CH_3)_2OCOCH_3$).

Круг мономеров, способных полимеризоваться по ионному механизму, весьма узок, что привело к попыткам осуществить «живую» радикальную полимеризацию, которые удались в середине 1970-х гг. при проведении низкотемпературной (до 77 К) радиационной твердофазной постполимеризации. Мономер представляет собой застеклованную жидкость, и в таком состоянии после γ -облучения мономера протекание реакций роста и обрыва поли-

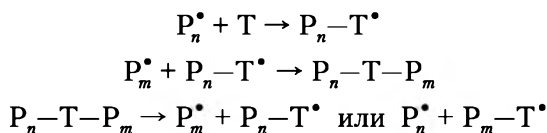
мерных цепей невозможно. Постполимеризация наблюдается, если затем разогревать мономер при более высоких температурах: часть активных центров гибнет, но затем основная часть полимера образуется в условиях безобрывной полимеризации. Практического развития этот метод не получил.

Вместо этого был развит другой подход, основанный на той же идее, что и «живая» катионная полимеризация, — временный перевод активных центров (радикалов роста) в неактивное состояние за счет обратимых реакций обрыва или передачи цепи. Эти процессы получили название «*радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи*», их также называют *контролируемой* или *псевдоживой радикальной полимеризацией*. В зависимости от механизма активации-деактивации «живых» цепей эти процессы можно классифицировать следующим образом.

Реакции обратимого обрыва (обратимого ингибирования). Радикал роста $\sim P_n^\bullet$ обратимо взаимодействует со стабильным или малоактивным радикалом X^\bullet , причем образующийся аддукт $\sim P_n^\bullet - X$ содержит лабильную концевую группу X , способную отщепляться от конца цепи под действием нагревания или облучения:



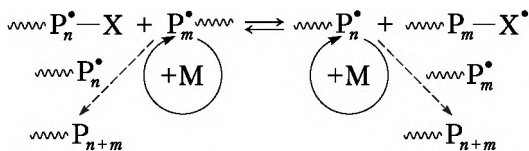
К процессам этого типа относят *инифертерную полимеризацию*, полимеризацию под действием стабильных радикалов, включая нитроксильные и другие стабильные радикалы. Уникальность иницифертеров заключается в том, что эти соединения, как следует из их названия (*initiator* — *transfer agent* — *terminator*, т.е. инициатор — агент передачи цепи — агент обрыва цепи), работают одновременно инициаторами, агентами обрыва и передачи цепи. К иницифертерам относят тиурамдисульфиды $(Alk_2NC(=S)S)_2$, ксантаты $AlkOC(=S)SAlk$, замещенные тетраарилэтаны $Ar_2C(X)-C(X)Ar_2$ и др. Хотя иницифертерная полимеризация не нашла широкого применения в контролируемом синтезе полимеров, она до сих пор с успехом используется для получения полимеров, привитых на неорганическую поверхность. В качестве стабильных радикалов обычно используют нитроксильные радикалы, такие как ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил) — традиционный ингибитор радикальной полимеризации, который при повышенных температурах способен к гомолитическому отщеплению от конца цепи. Интересный вариант осуществления этого механизма — использование спиновых ловушек (нитронов $PhCH=N(O)C(CH_3)_3$ или нитрозосоединений $(CH_3)_3CN=O$, которые образуют нитроксильные радикалы *in situ*). Вначале полимерный радикал P_n^\bullet взаимодействует со спиновой ловушкой T с образованием стабильного нитроксильного радикала, который затем захватывает еще один радикал роста и превращается в неактивную макромолекулу P_n-T-P_m , способную распадаться и регенерировать радикал роста и макронитроксильный радикал:



Этот процесс весьма удобен для получения триблок-сополимеров АВА: аддукт P_n-T-P_m добавляют к порции «чужого» мономера В и нагревают; в результате мономер В встраивается между концевым звеном радикала P_n или P_m и спиновой ловушкой Т, и образуется триблок-сополимер.

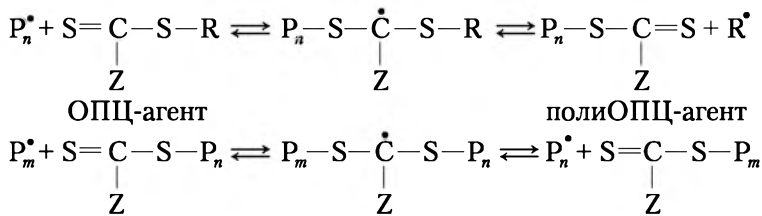
Недостатками этого метода являются узкий круг мономеров, способных полимеризоваться по механизму обратимого ингибирования, и относительно высокая температура синтеза (чаще выше 90–100°C).

Реакции вырожденной (обратимой) передачи цепи. Радикал обратимо взаимодействует с агентом передачи цепи, содержащим лабильный атом или группу атомов:



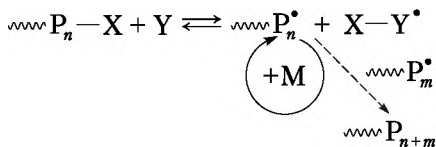
К этим процессам относят реакции под действием алкилиодидов, порфиринов кобальта (при полимеризации метакриловых мономеров) и органических соединений Te, Ti, As, Sb или Bi.

Однако основной прорыв в этом направлении связан с открытием австралийскими учеными в 1998 г. процесса, который в англоязычной литературе получил название RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer, т.е. обратимая передача цепи по механизму присоединения-фрагментации, или, для краткости, ОПЦ). Аббревиатура RAFT весьма символична, так как по-английски *raft* означает «плот». Можно представить себе, как агент передачи цепи (плот) переносит активный центр от одной макромолекулы к другой, приводя к «засыпанию» одной и к «оживлению» другой цепи. В качестве агентов ОПЦ используют серосодержащие соединения общей формулы $ZC(=S)SR$, где Z и R — обычно алкильные или арильные заместители. Механизм ОПЦ-полимеризации наряду со стадиями инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические стадии обратимой передачи цепи:



Этот процесс пригоден для проведения контролируемого синтеза полимеров разной архитектуры, не чувствителен к функциональности мономеров, не требует использования повышенных температур.

Реакции обратимого переноса атома или группы, в которых макрорадикал обратимо взаимодействует со специальной добавкой (катализатором) посредством окислительно-восстановительной реакции:



Примером этих процессов служит полимеризация с переносом атома, в зарубежной литературе получившая название ATRP (atom transfer radical polymerization). В этом случае в качестве катализатора используется соединение переходного металла (Cu, Ru и др.) с разнообразными лигандами (наиболее распространены бипиридин и его производные), а в качестве инициатора — обычно алкилгалогенид (чаще бромид), химическая структура которого близка к структуре полимеризующегося мономера. Полимеризация с переносом атома стала первым радикальным процессом, в котором удалось получить полимеры с такой же низкой полидисперсностью, что и в «живой» анионной полимеризации, синтезировать первые градиентные сополимеры, звездообразные полимеры и молекулярные щетки.

Независимо от способа активации макромолекул все варианты контролируемой радикальной полимеризации позволяют:

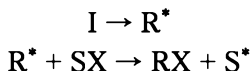
- подавить гель-эффект при полимеризации мономеров в массе;
- получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и заданной молекулярной массой;
- осуществлять синтез блок-сополимеров;
- получать композиционно-однородные сополимеры.

5.3.6. Теломеризация

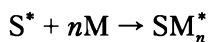
-
- **Теломеризация** — это цепная реакция мономера М с телогеном S—X, в результате которой образуется смесь гомологичных низкомолекулярных соединений (теломеров S—(M)_n—X).
-

Теломеризация — частный случай реакции полимеризации. Основные элементарные стадии теломеризации включают:

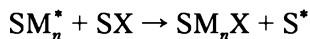
- *иницирование*



- *рост цепи*



- *передачу цепи*



Таким образом, теломеризация — это случай полимеризации, когда вероятность передачи цепи близка к единице. В зависимости от природы активного центра различают радикальную и ионную теломеризацию.

Теломеризация имеет важное практическое значение: она позволяет получать олигомерные продукты с заданными функциональными группами на концах цепи. Одним из примеров практического использования этого процесса является синтез теломеров на основе фторированных мономеров, которые обладают такими ценными свойствами, как сверхгидрофобность, антиадгезионность, антифрикционность, термостойкость, но гораздо удобнее в переработке, чем промышленный тетрафторэтилен.

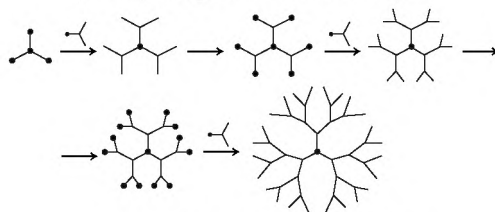
В *радикальной теломеризации* в качестве телогенов используют вещества, содержащие лабильные связи, способные к гомолитическому расщеплению (чаще C—H, C—галоген, S—H, N—галоген, Si—H): CCl₃H, CCl₄, CH₃COOCH₃,

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ и др. Инициирование осуществляют с использованием как традиционных инициаторов (азосоединений или перекисей), радиационного и УФ-излучения, которые обычно не влияют на ход реакции и распределение выхода теломеров, так и соединений переходных металлов (галогениды, карбонилы и др.) в сочетании с активными растворителями (спирты, амины, ДМФА, сложные эфиры), которые способны влиять на кинетику элементарных стадий роста и передачи цепи.

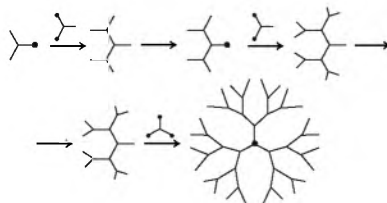
В *ионную теломеризацию* способны вступать все непредельные соединения, содержащие алифатические кратные связи. В качестве телогенов могут реагировать любые соединения, способные присоединяться к мономеру под действием катализатора в выбранных условиях. В катионной теломеризации с телогенами — органическими кислотами в качестве катализаторов используют сильные минеральные кислоты и BF_3 , а с телогенами-галогенпроизводными применяют апротонные кислоты (галогениды Al, Fe, B, Sn, Zn). Катализаторы анионной теломеризации — щелочные металлы, их гидриды, алкоголяты, амиды и алкилы; телогены — алкиларены, спирты, амины. Выбор катализатора определяется природой мономера и телогена.

5.3.7. Синтез дендримеров и сверхразветвленных полимеров

Макромолекулы дендримеров имеют специфическую (в основном шарообразную) плотноупакованную форму: каркас каждой молекулы представляет собой концентрические слои разветвляющихся элементарных звеньев. Для дендримеров, отличающихся меньшей упорядоченностью молекулярного каркаса, используют название «гиперразветвленные», «сверхразветвленные» и «высокоразветвленные полимеры». Одним из принципиальных различий между дендримерами и сверхразветвленными полимерами является метод их синтеза. Первые получают путем многократного повторения выбранной последовательности реакций, что позволяет ступенчато наращивать новые генерации элементарных фрагментов вокруг центрального ядра дендритной молекулы (*дивергентная схема*):



или используют обратный прием: формирование молекулы начинается с ее периферии и протекает с укрупнением на каждой стадии интермедиатов-дендронов, имеющих условную форму конуса, и лишь на последней стадии дендроны присоединяются к ядру, образуя законченную дендритную макромолекулу (*конвергентная схема*):



В обоих случаях формирование каждой генерации включает обычно не менее двух реакций: присоединение исходного мономера с защищенными функциональными группами (рост цепи) и снятие защиты с функциональных групп (активация).

Использование методов click-chemistry (простых в исполнении реакций, протекающих стереоспецифично и с высоким выходом в легко удаляемых растворителях, с образованием легко отделяемых побочных продуктов) дало возможность упростить технологию получения дендримеров дивергентным и конвергентным методами. В этом случае не требуется ни защиты групп, ни активации реакций, а наращивание генераций происходит в результате последовательного взаимодействия мономеров типа AB_2 , один из которых обладает, например, гидразинной и фосфиновыми группами, а второй — азидной и альдегидными группами. Для увеличения длины фрагмента цепи между узлами можно использовать «живую» ионную полимеризацию или контролируемую радикальную полимеризацию с переносом атома. По достижении заданной длины обрывают активный центр с помощью специальных соединений так, чтобы получить разветвление, и продолжают полимеризацию до формирования следующей генерации нужной длины.

В противоположность этому *сверх- и высокоразветвленные полимеры*, которые в отличие от дендримеров характеризуются древовидной топологией нерегулярного строения, получают в условиях одностадийного синтеза, используя разнообразные методы химии полимеров:

- поликонденсацию или полиприсоединение мономеров типа $A-R-B_x$ ($x \geq 2$), где A и B — функциональные группы;
- полициклотримеризацию (изоцианатов и алкинов);
- цепную поликонденсацию, сочетающую признаки «живой» ионной полимеризации и поликонденсации, или полимеризацию (радикальную полимеризацию моно- и бифункционального винилового мономера, анионную полимеризацию с переносом протона, самоконденсирующуюся виниловую полимеризацию).

Необычная геометрия макромолекул с очень высокой концентрацией концов цепей в периферическом слое макромолекул и с очень высокой концентрацией узлов разветвления в сердцевине обуславливает уникальные механические, оптические и гидродинамические свойства дендримеров и сверхразветвленных полимеров и их применение в микроэлектронике и волоконной оптике.

5.3.8. «Зеленая химия» в синтезе полимеров

5.3.8.1. Полимеризация в сверхкритических средах

Одно из актуальных направлений современной полимерной химии — замена традиционных органических растворителей экологически безопасными средами: водными, сверхкритическими и ионными жидкостями.

При повышении температуры выше критической при постоянном давлении выше критического жидкость переходит в *сверхкритическое состояние* (рис. 5.7) — промежуточное между жидкостью и паром: сверхкритическая жидкость характеризуется высокой плотностью, типичной для жидкости,

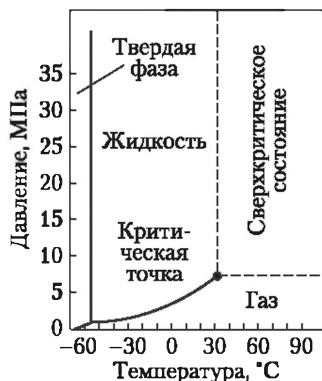


Рис. 5.7. Фазовая диаграмма CO_2

и составляют $T_c = 31 \text{ К}$ и $P_c = 7,4 \text{ МПа}$. Сверхкритический CO_2 обладает свойствами пластифицирующего агента, понижающего температуру стеклования полимеров. Большинство высокомолекулярных неполярных и малополярных полимеров, а также низкомолекулярных полярных полимеров легко растворимы в сверхкритическом CO_2 . При использовании сверхкритического CO_2 в качестве реакционной среды исходная система «мономер — растворитель (CO_2)» является обычно гомогенной, но по достижении критических условий фазовое состояние системы усложняется. В простейшем случае (полимеризация стирола или метилметакрилата) критические точки двухкомпонентной системы разного состава можно описать линией, связывающей критические точки индивидуальных компонентов; при повышении температуры система переходит из гомогенного жидкого состояния в двухфазную систему «жидкость — газ», затем в однофазовую газовую и, наконец, в гомогенное сверхкритическое состояние.

Чаще всего при образовании полимера в среде CO_2 наблюдается его выделение из реакционной среды, что приводит к образованию продукта с широким молекулярно-массовым распределением ($\overline{M}_w/\overline{M}_n > 3$). Осаждение полимера происходит по достижении критической степени полимеризации. Визуально переход системы из гомогенного в гетерофазное состояние при полимеризации в сверхкритических средах контролируют через специальное сапфировое окошко, расположенное в стенке реактора, и фиксируют момент появления мутности (рис. 5.8).

Такую осадительную полимеризацию удобно использовать на практике: поскольку после понижения давления и удаления CO_2 конечный продукт

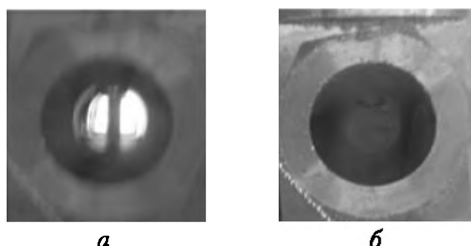


Рис. 5.8. Полимеризация стирола в сверхкритическом CO_2 :

а — гомогенные условия; б — осаждение полимера (появление мутности)

(в случае высокой конверсии мономера) представляет собой мелкодисперсный порошок, готовый к дальнейшему применению, соответственно понижаются затраты на выделение полимера по окончании полимеризации. В случае проведения дисперсионной полимеризации (в отличие от осадительной используют стабилизаторы для предотвращения слипания частиц) для стабилизации полимерных частиц часто используют диблок-сополимеры, один из блоков которых является CO_2 -фильным (полисилоксаны и фторированные углеводороды), а второй — CO_2 -фобным. Для акриловых и метакриловых мономеров в условиях сверхкритического CO_2 значение константы скорости роста понижается приблизительно на 40%, а константа скорости обрыва, наоборот, увеличивается.

Сверхкритические среды используют для проведения:

- контролируемой радикальной полимеризации (в присутствии стабильных радикалов, с обратимым переносом атома или с вырожденной (обратимой) передачей цепи);
- катионной полимеризации;
- метатезисной полимеризации;
- полимеризации с раскрытием цикла в условиях гомогенной, осадительной и дисперсионной полимеризации.

Некоторые из этих процессов применяют для синтеза блок-сополимеров. В случае конденсационных процессов сверхкритические среды применяют для проведения поликонденсации в расплаве (синтез поликарбоната из бисфенола А и дифенилкарбоната; синтез полиэтилентерефталата из бис(гидроксиэтил)терефталата; синтез полиамидов из солей гексаметиленамин и адипиновой кислоты).

Можно ожидать, что в недалеком будущем часть промышленных полимеров будут получать с использованием сверхкритических сред.

5.3.8.2. Синтез полимеров в ионных жидкостях

Наряду с полимеризацией в сверхкритических средах, полимеризация в ионных жидкостях является одним из активно развиваемых экологически безопасных методов синтеза полимеров.

-
- **Ионные жидкости** — это соли органических кислот, в состав которых входит объемистый органический катион (например, 1,3-диалкилимидазолий, алкиламмоний $[\text{NR}_x\text{H}_{4-x}]^+$, алкилфосфоний $[\text{PR}_x\text{H}_{4-x}]^+$, N-алкилпиридиний и др.) и неорганический (NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SbF_6^-) или органический анион (CF_3COO^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$).
-

Ионным жидкостям присущ ряд специфических свойств:

- 1) низкие температуры плавления и широкий интервал жидкого состояния;
- 2) высокая удельная электропроводность;
- 3) хорошая растворяющая способность;
- 4) нелетучесть, возможность многократного использования;
- 5) негорючесть, нетоксичность, невзрывоопасность;
- 6) каталитическая активность.

Общее для всех жидких органических солей свойство — нелетучесть является одним из основных преимуществ ионных жидкостей по сравнению с традиционными растворителями. Благодаря этому не представляют проблем их регенерация (очистка от летучих компонентов реакционной среды) и повторное использование. После проведения полимеризации для регенерации ионной жидкости вначале удаляют полимер (разбавлением раствора и осаждением полимера), а затем в вакууме отгоняют добавленный растворитель и остатки мономера. При необходимости регенерируют использованный для синтеза катализатор.

Ионные жидкости используют не только для синтеза полимеров, но и для направленной модификации свойств полимеров: они влияют на порообразование и электропроводность в процессе создания функциональных полимерных материалов.

Ионные жидкости применимы для любых типов полимеризационных процессов. В радикальной полимеризации они позволяют повысить и скорость процесса, и молекулярную массу полимеров на порядок по сравнению с полимеризацией в растворе. Это обусловлено высокой вязкостью ионных жидкостей и ограниченной растворимостью полимеров, что приводит к диффузионно-контролируемому обрыву цепи. В контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома при добавлении ионных жидкостей скорость полимеризации растет, но при этом сохраняется контроль молекулярно-массовых характеристик (узкое молекулярно-массовое распределение) полимера. Аналогичные результаты — ускорение процесса при сохранении «живого» механизма полимеризации — были получены и при применении ионных жидкостей в полимеризации с обратимой передачей цепи. Ионные жидкости использовали в метатезисной полимеризации циклоолефинов, в полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта, в синтезе блок-сополимеров. Ионные жидкости характеризуются высокой ионной проводимостью и широким электрохимическим «окном» стабильности, поэтому их можно использовать в качестве электролитов в электрохимической полимеризации замещенных тиофена, анилина и пиррола.

Недавно ионные жидкости начали применять и для получения конденсационных полимеров. Сами ионные жидкости могут оказывать влияние на кислотно-основные характеристики мономеров и способны активировать поликонденсацию (например, синтез полиимидов из ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов протекает с более высокой скоростью и приводит к образованию полимера с более высокой молекулярной массой, чем в растворе обычного органического растворителя).

Таким образом, перспективы для применения ионных жидкостей в синтезе полимеров связаны с ускорением и активацией процессов синтеза в ионных средах, а также возможностью их многократного повторного использования.

Примеры решения задач

Пример 5.1

Оцените среднечисловую молекулярную массу полибутадиена, полученного в присутствии натрий-нафталинового комплекса в растворе эфира, если исходная концентрация мономера — 3 моль/л, концентрация инициатора — 0,015 моль/л и реакцию остановили по достижении 80% превращения мономера.

Решение. При использовании в качестве инициатора натрий-нафталинового комплекса рост макромолекул происходит с обоих концов. Следовательно, для полимеризации на «живых» цепях выражение для степени полимеризации P_n выглядит как

$$P_n = 2q[M]/[I],$$

где q — конверсия; $[M]$ и $[I]$ — концентрации мономера и инициатора.

Молекулярная масса M_n связана с P_n выражением

$$M_n = P_n M,$$

где M — молекулярная масса мономера.

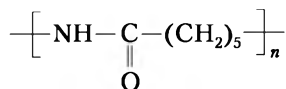
Таким образом, $M_n = 2q[M]M/[I] = 2 \cdot 0,8 \cdot 3 \cdot 54 / 0,015 = 17\,280$ г/моль.

Пример 5.2

Приведите примеры синтеза полимеров с одним и тем же повторяющимся звеном методами полимеризации и поликонденсации.

Решение. Полиэтиленоксид $[-CH_2CH_2O-]_n$ может быть получен поликонденсацией этиленгликоля $ОНCH_2CH_2ОН$ и анионной полимеризацией этиленоксида.

Полиамид-6 (капрон)



может быть получен поликонденсацией ϵ -аминокапроновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ и полимеризацией ϵ -капролактама.

Пример 5.3

Как изменится степень полимеризации полимера, получаемого на начальной стадии радикальной полимеризации метилметакрилата, при увеличении исходных концентраций мономера и инициатора в 4 раза? Реакцией передачи цепи пренебречь.

Решение. В радикальной полимеризации среднечисловая степень полимеризации $P_n \sim [M][I]^{-1/2}$ (см. уравнение (5.15)). Тогда

$$\frac{P_{n,2}}{P_{n,1}} = \frac{4[M][I]^{-1/2}}{[M](4[I]^{-1/2})} = \frac{4}{2} = 2.$$

Таким образом, степень полимеризации увеличится в 2 раза.

Пример 5.4

Оцените величины констант сополимеризации $r(A)$ и $r(B)$, если при сополимеризации мономеров А и В получен сополимер структуры



Решение. По определению: $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ и $r_B = k_{BB}/k_{BA}$. Если образуется строго чередующийся сополимер, это значит, что к макрорадикалу с концевым звеном А с большей вероятностью присоединяется мономер В, т.е. $k_{AA} \ll k_{AB}$, и наоборот, к макрорадикалу с концевым звеном В с большей вероятностью присоединяется мономер А, т.е. $k_{BB} \ll k_{BA}$. Отсюда следует, что $r_A \rightarrow 0$ и $r_B \rightarrow 0$.

Контрольные вопросы и задания

5.1. Каковы принципиальные различия между реакциями цепной полимеризации и ступенчатого синтеза? Приведите примеры полимеров, которые могут быть получены и цепной полимеризацией, и поликонденсацией.

5.2. Какие существуют основные типы реакций цепной полимеризации? Укажите достоинства и недостатки каждого из них.

5.3. Какими методами осуществляют инициирование радикальной полимеризации? Приведите возможные механизмы инициирования и напишите уравнение для скорости инициирования радикальной полимеризации.

5.4. Какие факторы определяют максимально достижимую степень полимеризации? Из кинетических данных выведите уравнение для степени полимеризации.

5.5. Какие факторы определяют скорость радикальной и катионной полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера?

5.6. Каким образом можно получить изотактический полипропилен с узким молекулярно-массовым распределением? Обоснуйте выбор механизма процесса и инициатора.

5.7. Каким образом можно получить 1,4-*цис*-полиизопрен?

5.8. Что такое полимеризационно-деполимеризационное равновесие и предельные температуры полимеризации? Выведите уравнение для константы равновесия.

5.9. Каковы различия кинетики радикальной полимеризации в блоке на малых (до 10–15%) и глубоких степенях превращения?

5.10. Каким образом влияет температура на скорость радикальной, катионной и анионной полимеризации и молекулярную массу полимеров?

5.11. Какие основные допущения используют при рассмотрении кинетики радикальной и катионной полимеризации? Выведите уравнение скорости для радикальной и катионной полимеризации.

5.12. Каковы особенности полимеризации на «живых» цепях? Приведите примеры полимеров, которые могут быть получены этим методом.

5.13. Что такое сополимеризация? Перечислите основные типы сополимеров и предложите методы их получения.

5.14. Какие допущения применяют при выводе уравнения состава сополимера?

5.15. Каковы количественные параметры реакционной способности мономеров в радикальной сополимеризации?

5.16. Какие существуют промышленные методы полимеризации? Укажите достоинства и недостатки каждого из них.

5.17. В чем заключаются сходства и различия процессов поликонденсации и полиприсоединения? Приведите примеры полимеров, полученных тем и другим методом.

5.18. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?

Глава 6

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- принципы классификации и основные типы химических реакций полимеров;
- особенности протекания химических реакций полимеров: эффект соседа, концентрационные и конформационные эффекты;
- принципы создания новых материалов за счет химической модификации известных полимеров;

уметь

- оценивать состав конечного полимера и распределение в нем прореагировавших звеньев с учетом эффекта соседа;
- рассчитывать степень сшивки полимерной сетки;
- оценивать состав продуктов термодеструкции полимеров;

владеть

- основами методов исследования кинетики химических реакций полимеров;
 - принципами направленной модификации химической структуры полимера для придания материалу требуемого комплекса свойств;
 - основами методов получения блок-сополимеров.
-

Химическая модификация полимеров — это направленное изменение свойств полимеров, например: придание негорючести, снижение растворимости, повышение смачиваемости, улучшение адгезии и др. Модификация чаще всего основана на химических превращениях уже синтезированных макромолекул, но она также может производиться на стадии их синтеза. В данной главе рассмотрен первый вариант модификации.

Исследования химических превращений макромолекул начались значительно раньше, чем изучение процессов синтеза полимеров. До конца XIX в. в основном развивались исследования по применению методов органической химии к модификации только природных полимеров, в первую очередь хлопковой целлюлозы и натурального каучука. Однако самого понятия «полимер» в то время еще не существовало, и описанные эксперименты не могли получить правильную интерпретацию. В начале XX в. были изучены многочисленные реакции синтетических и природных полимеров, что позволило накопить значительный опыт их целенаправленной химической модификации. В результате были выявлены специфические особенности химических реакций с участием макромолекул, которые обусловлены их цепной природой.

Химические превращения полимеров охватывают широкий круг реакций, которые приводят к изменению строения или степени полимеризации макромолекул. Эти процессы лежат в основе получения новых типов полимерных материалов и имеют важное практическое значение. В то же время

химические превращения полимеров, протекающие при их эксплуатации под действием тепла, света, кислорода воздуха, механических напряжений и др., часто ведут к ухудшению ряда физико-механических характеристик полимерных материалов.

Принятая к настоящему времени классификация химических реакций с участием макромолекул основана на характере изменения степени полимеризации макромолекул и может быть представлена следующим образом.

1. Реакции, протекающие без изменения степени полимеризации:

а) *полимераналогичные* (изменяются боковые функциональные группы макромолекулы без изменения строения скелетной цепи);

б) *внутримолекулярные* (изменяется химическая структура скелетной цепи).

2. Реакции, протекающие с уменьшением степени полимеризации: деструкция и деполимеризация.

3. Реакции, протекающие с увеличением степени полимеризации:

а) *сшивание* макромолекул;

б) *синтез блок- и привитых сополимеров.*

Рассмотрим закономерности и специфические черты перечисленных реакций.

6.1. Химические реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации

6.1.1. Полимераналогичные реакции

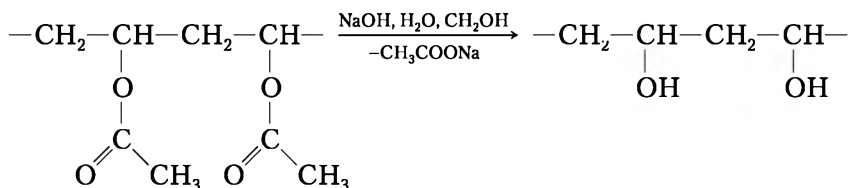
Термин «полимераналогичные реакции» введен в 1934 г. немецким химиком Г. Штаудингером для химических превращений полимера, протекающих без изменения степени полимеризации.

-
- **Полимераналогичные превращения** — это химические реакции с участием функциональных или боковых групп макромолекул, а также отдельных атомов основной цепи, протекающие без разрыва химических связей основной цепи с сохранением строения ее скелета.
-

Основные направления использования полимераналогичных реакций включают:

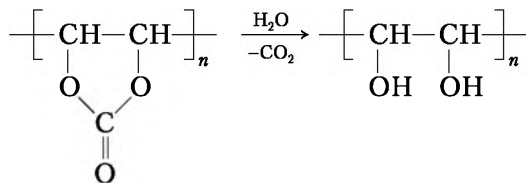
- синтез полимеров, которые не могут быть синтезированы непосредственно из мономеров;
- химическую модификацию полимеров с целью устранения нежелательных или придания им новых свойств (растворимость, способность к кристаллизации, адгезия, термомеханические характеристики и т.д.).

Например, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата:



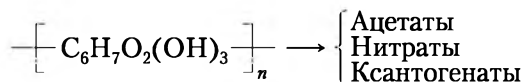
поскольку выделить соответствующий мономер (виниловый спирт) не представляется возможным. При его получении образуется изомерный ацетальдегид.

Полигидроксиметилен, использующийся в качестве добавок к волокнам для увеличения их гидрофильности, получают гидролизом поливинилена-карбоната:



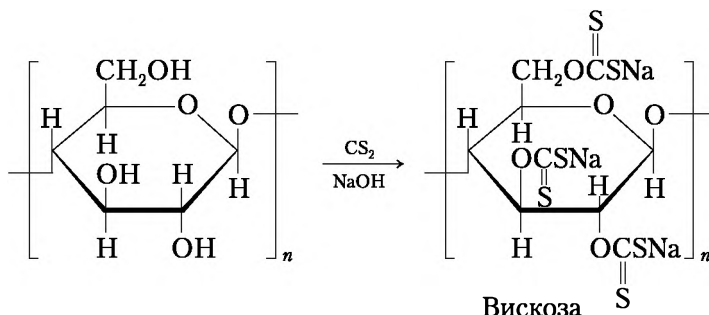
Химические превращения функциональных групп макромолекул приводят к существенному изменению химических и физико-механических свойств полимерных материалов.

Классическим примером является получение разнообразных производных целлюлозы (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и т.д.):



Целлюлоза — жесткоцепной, стереорегулярный высокоориентированный кристаллический полимер. Для модификации целлюлозы необходимо перевести ее в раствор. Для этого щепу древесины, содержащей лигнин (природный полимер) наряду с целлюлозой, варят с кислыми, щелочными или нейтральными водными растворами реагентов, обеспечивающих перевод лигнина в раствор и его удаление за счет гидролитической деструкции. Например, получение вискозы основано на следующем порядке операций:

- 1) обработка целлюлозы водным раствором щелочи (*мерсеризация*);
- 2) измельчение щелочной целлюлозы;
- 3) окислительная деструкция щелочной целлюлозы для уменьшения степени полимеризации;
- 4) обработка деструктированной щелочной целлюлозы сероуглеродом с образованием водорастворимого ксантогената целлюлозы — вискозы;
- 5) формование вискозы.

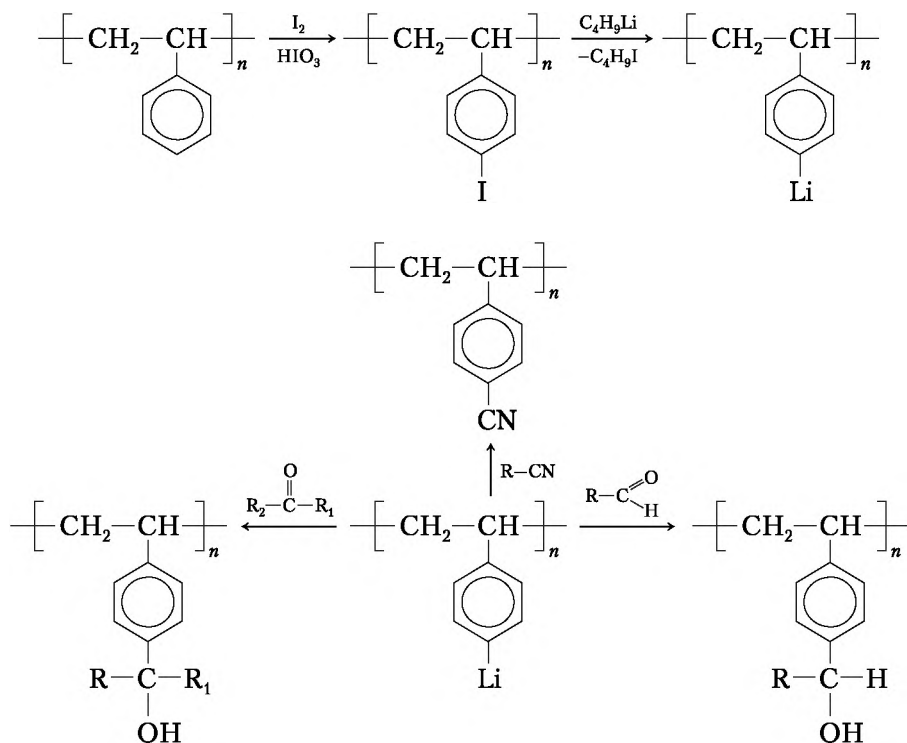


При получении простых эфиров целлюлозы исходную целлюлозу активируют водным раствором щелочи и подвергают обработке алкилсульфата-

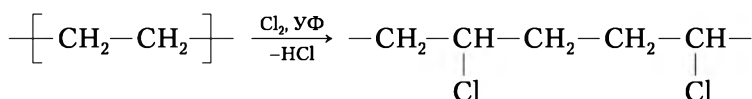
ми, алкилгалогенидами, диазоалканами, эфирами ароматических сульфокислот, гетероциклическими соединениями (оксиды этилена и пропилена, этиленимин и др.).

При получении сложных эфиров целлюлозы целлюлозу активируют разбавленными или концентрированными кислотами (ледяной уксусной или водной уксусной кислотой) и обрабатывают кислородсодержащими минеральными или карбоновыми кислотами (кислые сульфаты, нитраты, фосфорнокислые производные целлюлозы и др.).

Введение реакционноспособных функциональных групп, не содержащихся в исходном полимере, является весьма распространенным примером химической модификации. Так, например, металлизирование полистирола открывает возможности для дальнейших химических превращений, что следует из приведенных ниже реакций:



Хлорирование полиэтилена приводит к появлению нового комплекса свойств: повышаются смачиваемость и адгезия пленок к различным поверхностям, улучшается растворимость в органических растворителях, нарушается регулярность строения макромолекул исходного полиэтилена, понижается температура размягчения и прочность полимера, а также появляется возможность получать сшитый материал при обработке оксидом цинка (бессерная вулканизация, см. ниже).



При необходимости для химической модификации полимера можно использовать многие известные органические реакции. Однако полимерная природа реагента может оказывать влияние на кинетику и на механизм реакции, а также на строение конечного продукта. Важно отметить, что вплоть до полного завершения полимераналогичной реакции промежуточный продукт представляет собой сополимер, содержащий исходные непрореагировавшие и новые образовавшиеся группы, разделение которых не представляется возможным. Кроме того, при некоторой средней степени превращения различные макромолекулы будут иметь разный состав, что обуславливает так называемую *композиционную неоднородность* продукта. Меняя условия реакции, можно влиять и на характер распределения исходных и вновь образовавшихся звеньев в макромолекулах, которое может быть случайным, может иметь тенденцию к чередованию или к образованию блоков, что сказывается на свойствах продукта. Таким образом, в ходе реакции макромолекулы непрерывно изменяются как по составу, так и по строению. Ниже рассмотрены особенности химических превращений полимеров в сравнении с реакциями их низкомолекулярных аналогов. Специфика поведения макромолекул в химических реакциях может быть связана с проявлением одного или нескольких из перечисленных ниже эффектов:

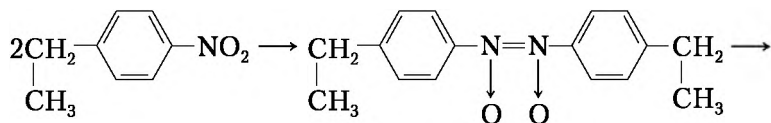
- эффект цепи;
- эффект соседних звеньев;
- конфигурационный эффект;
- конформационный эффект;
- надмолекулярный эффект;
- электростатический эффект;
- концентрационный эффект.

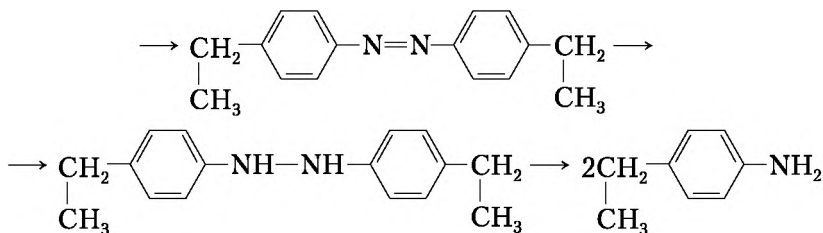
6.1.1.1. Эффект цепи

Химические свойства полимеров во многом сходны со свойствами их низкомолекулярных аналогов, поскольку в их основе лежат одни и те же химические превращения. При изучении реакций с участием полимеров было показано, что макромолекулярные вещества способны к целому ряду химических превращений, которые протекают по тому же механизму и с теми же скоростями, что и в случае малых органических молекул (гидролиз поли(N-винилкапролактама) и его низкомолекулярного аналога, полиэтерификация полиэтиленгликоля и диэтиленгликоля и др.).

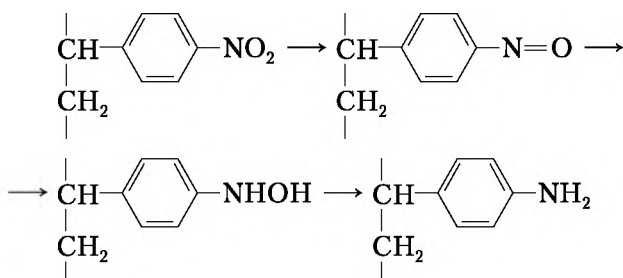
Однако на скорость и направление реакции конкретной группы могут влиять стерические факторы, обусловленные близостью этой группы к основной цепи и взаимодействием с соседними группами.

Примером может служить реакция восстановления нитрогрупп в низкомолекулярных и полимерных ароматических соединениях. В случае низкомолекулярных соединений восстановление протекает с последовательным образованием азокси-, азо-, гидразо- и аминогрупп:





Для полимера из-за стерических затруднений, создаваемых цепью, не реализуется необходимое для образования азокси-производного пространственное расположение двух боковых групп, причем не только для внутри-, но и для межмакромолекулярной реакции. В итоге реакция идет по другому механизму с образованием промежуточных нитрозо-, гидроксиламино- и аминопроизводных:



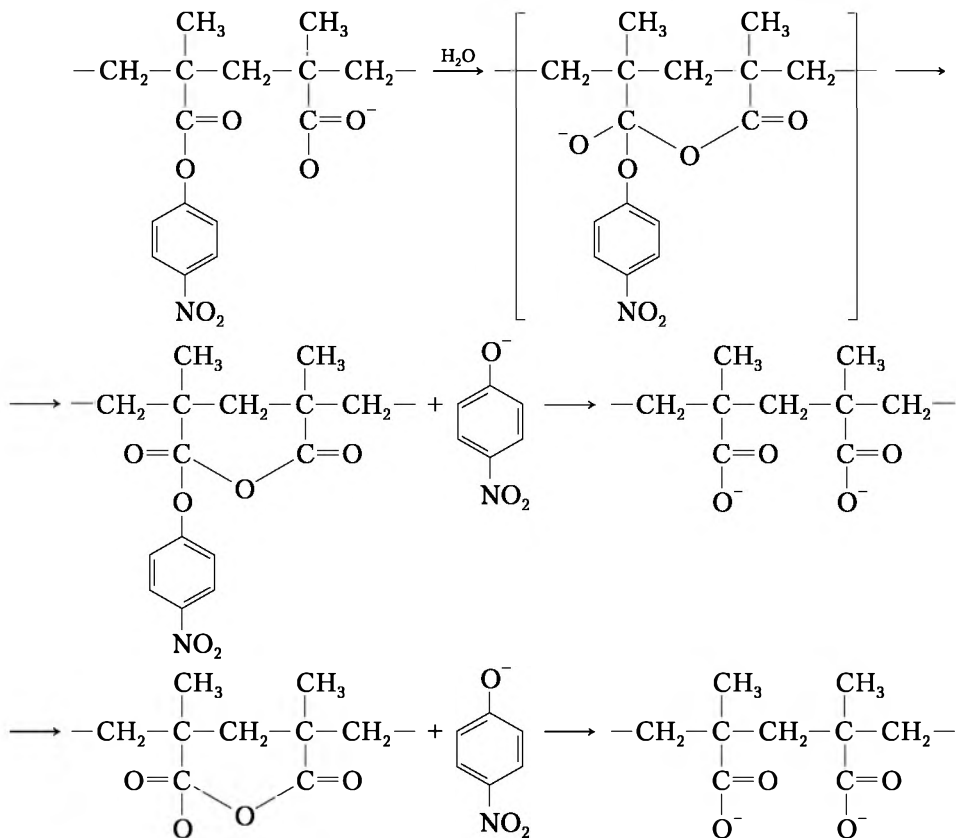
Важно отметить, что существует большое количество реакций, в которых функциональные группы в макромолекулах ведут себя совсем не так, как в малых молекулах.

Для полимеров возможны реакции, вообще не имеющие прямых аналогов с реакциями низкомолекулярных веществ. Эти реакции обусловлены наличием достаточно длинной цепочки однородных звеньев. К их числу относятся, например, процессы деполимеризации, межмакромолекулярные реакции, реакции внутримолекулярной циклизации и образования системы сопряженных связей вдоль цепи.

6.1.1.2. Эффект соседних звеньев

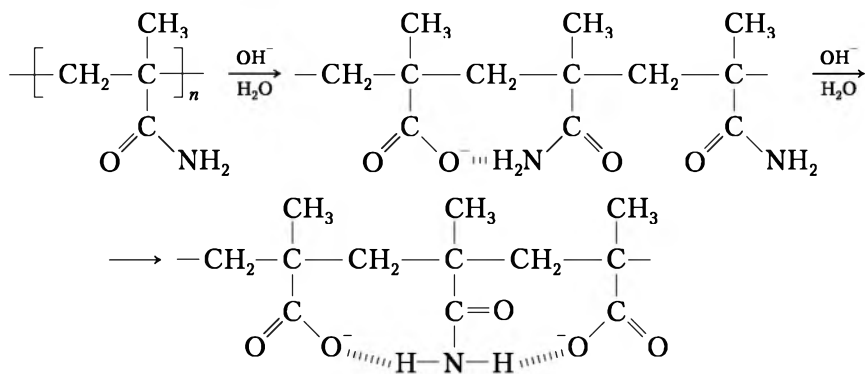
Эффект соседних звеньев проявляется в изменении реакционной способности функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей (новой образовавшейся) группы, расположенной по соседству с данной.

Эффект соседа впервые наблюдал в 1957 г. американский химик Г. Моравец при исследовании гидролиза сополимеров акриловой и метакриловой кислот с небольшим количеством (1%) *n*-нитрофенилметакрилата. Оказалось, что сополимеры гидролизуются со скоростью на несколько порядков большей, чем низкомолекулярный аналог — *пара*-нитрофениловый эфир изомасляной кислоты. Причина этого явления — изменение механизма реакции: гидролиз сложноэфирных групп протекает в основном не под действием внешних ионов OH^- , а под действием соседних ионизированных карбоксильных групп, атакующих карбонил эфирной группы.



Влияние именно соседней карбоксильной группы подтверждается тем, что при щелочном гидролизе полиэтилакрилата реализуется автокаталитическое ускорение реакции, а в случае сополимера этилакрилата с бутадиеном эффект ускорения отсутствует, так как звенья этилакрилата (а следовательно, и кислоты) отделены друг от друга инертными звеньями бутадиена.

Прореагировавшие (вновь образовавшиеся) соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на реакционную способность данной группы. Так, например, щелочной гидролиз полиметакриламида не проходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя соседними ионизованными карбоксильными группами.



Замедляющий эффект соседней прореагировавшей группы был обнаружен также при изучении хлорирования полиэтилена, кватернизации поливинилпиридина и ряда других реакций гидролиза, сольволиза и окисления.

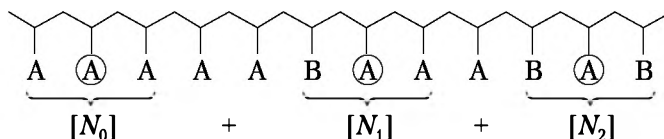
Важно отметить, что во многих случаях на реакционную способность ближайших соседей влияют одновременно разные эффекты (конфигурационные, конформационные и электростатические). Например, при щелочном гидролизе эфиров полиметакриловой и полиакриловой кислот в присутствии небольших добавок щелочи для изотактических полимеров наблюдали значительно большее ускорение реакции с конверсией, чем для синдио- или атактических полимеров. Однако при высокой концентрации щелочи гидролиз изотактических полимеров протекал с замедлением.

Таким образом, для количественного описания кинетики полимераналогичной реакции, протекающей с эффектом соседней группы, необходимо исключить или хотя бы свести к минимуму другие возможные эффекты. При изучении кинетики и механизма полимераналогичной реакции первичной задачей является определение параметров, характеризующих реакционную способность функциональных групп макромолекулы.

Примем следующую модель реакции. Пусть исходный полимер имеет некоторые функциональные группы А, способные превращаться в группы В по необратимой реакции первого порядка, протекающей в гомогенных условиях при достаточном избытке низкомолекулярного реагента по схеме



Будем считать, что реакционная способность группы А зависит только от природы ближайших соседних звеньев А или В. Пусть k_0 , k_1 и k_2 — константы скорости реакции звеньев А, имеющих нуль, один и два соседних звена В, не зависящие от концентрации реагентов и степени превращения.



Обозначим доли непрореагировавших звеньев А, имеющих нуль, один и два соседа В, как N_0 , N_1 и N_2 . Тогда общее кинетическое уравнение будет иметь вид

$$-\frac{d[N_A]}{dt} = k_0[N_0] + k_1[N_1] + k_2[N_2]. \quad (6.1)$$

Соотношение констант $k_0 : k_1 : k_2$ существенным образом влияет как на кинетику процесса, так и на характер образующихся продуктов.

Рассмотрим три предельных случая:

а) $k_0 = k_1 = k_2$ — эффект соседа отсутствует.

В этом случае кинетическое уравнение имеет обычную форму:

$$-\frac{d[N_A]}{dt} = k([N_0] + [N_1] + [N_2]) = k([N_A])$$

или

$$[N_A]_t = [N_A]_0 e^{-kt}.$$

Кинетическая кривая такой реакции спрямляется в полулогарифмических координатах (рис. 6.1, кривая 1).

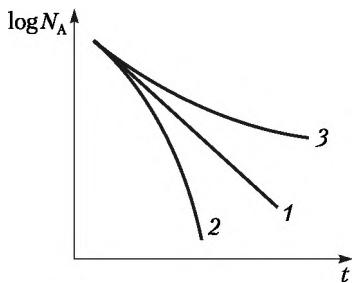


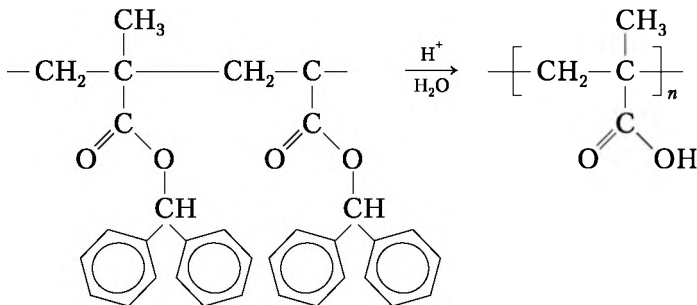
Рис. 6.1. Кинетические кривые реакций:

1 – при отсутствии эффекта соседа; 2 – с ускоряющим эффектом соседа;
3 – с замедляющим эффектом соседа

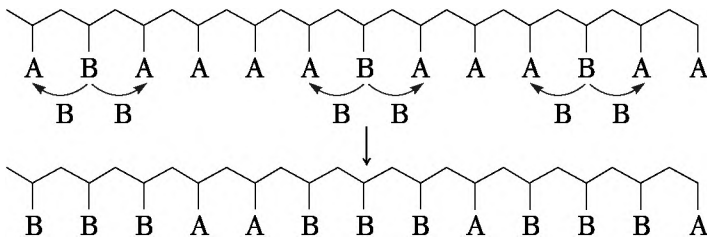
Распределение звеньев в продуктах такой реакции носит случайный характер:

...ABAAABABBAABAA...

Примером реакции, протекающей без эффекта соседних звеньев, может служить гидролиз полидифенилметилметакрилата



б) $k_0 < k_1 < k_2$ — ускоряющий эффект соседа.

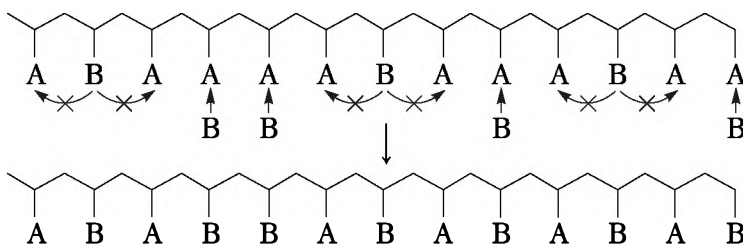


Общее аналитическое решение кинетического уравнения в этом случае невозможно. Графическая зависимость концентрации реагирующих групп от времени в полулогарифмических координатах имеет вид кривой 2 на рис. 6.1. Примером реакции, протекающей с ускорением, может служить уже упомянутый гидролиз поли-*n*-нитрофенилметакрилата.

Распределение звеньев в продуктах реакций, протекающих с ускорением, носит блочный характер (...AAAAABBBBAAAA...), и, при одной и той

же средней степени превращения, макромолекулы более неоднородны по составу, чем при отсутствии эффекта соседа;

в) $k_0 > k_1 > k_2$ — *замедляющий эффект соседа*.



В этом случае кинетика реакции описывается кривой 3 на рис. 6.1. С замедлением протекают реакции щелочного гидролиза полиметакриламида, хлорирования полиэтилена и т.д. Прореагировавшие и непрореагировавшие звенья в макромолекулах продуктов таких реакций при средней степени конверсии имеют тенденцию к чередованию.

Характер распределения звеньев в промежуточных продуктах макромолекулярных реакций, представляющих собой сополимеры, и их композиционная неоднородность существенным образом влияют на их химические и физико-механические свойства.

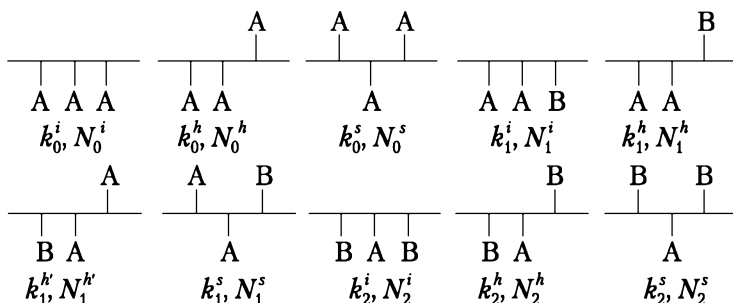
Зависимость свойств сополимеров от строения цепи придает кинетическим исследованиям макромолекулярных реакций большое практическое значение. С одной стороны, зная кинетические константы и рассчитывая по ним распределение звеньев, можно предсказать некоторые химические и физико-механические свойства продуктов реакции. С другой стороны, изменяя условия реакции, а вместе с ними и значения соответствующих кинетических констант, можно получать продукты, обладающие заданными свойствами.

Однако в случае реакций макромолекул, характеризующихся не одной, а тремя константами скорости, задача определения этих констант из экспериментальных данных существенно осложняется. Один из возможных подходов к решению задачи — экспериментальное определение значений k_0 , k_1 , k_2 . Зная суммарную скорость реакции и значения N_0 , N_1 , N_2 , т.е. мольные доли триад AAA, AAB и BAA не менее чем в трех точках кинетической кривой, можно рассчитать константы скорости реакции по уравнению (6.1). Такой путь нередко наталкивается на значительные экспериментальные трудности, так как определение концентрации триад, например, методом ЯМР-спектроскопии, пока практически возможно лишь для весьма ограниченного круга полимеров. Концентрации триад удается рассчитать в том случае, если получается подобрать такие условия реакции, при которых она протекает без эффекта соседа. Тогда при любой конверсии продукты представляют собой сополимеры со случайным распределением звеньев, для которых легко могут быть рассчитаны значения k_0 , k_1 , k_2 . Взяв три таких сополимера с разным относительным содержанием прореагировавших и непрореагировавших звеньев и подвергнув их той же реакции в условиях, когда эффект соседа проявляется, можно в соответствии с уравнением (6.1) по наклону начального участка кинетических кривых

и известным значениям N_0, N_1, N_2 найти константы k_0, k_1, k_2 (метод полимерных моделей).

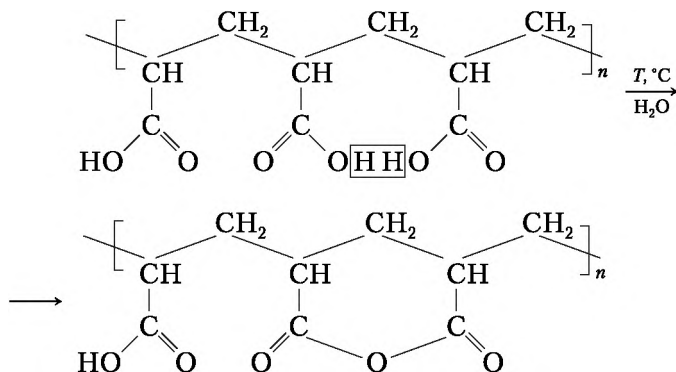
6.1.1.3. Конфигурационный эффект

В полимераналогичных реакциях, помимо эффекта ближайших соседних звеньев, стереоизомерия цепи может оказывать влияние на величины индивидуальных констант скорости реакции. Иными словами, реакционная способность группы А может зависеть от того, в центре какой триады — изо-, синдио- или гетеротактической (атактической) — эта группа находится. Рассмотрим полимераналогичную реакцию винилового гомополимера А, содержащего в цепи эти три типа триад, центральные звенья которых различаются по реакционной способности. Если бы такой конфигурационный эффект не сочетался с эффектом соседа, то модель реакции включала бы три константы скорости: k_i, k_s и k_h . Однако когда на реакционную способность влияют оба фактора — конфигурационный эффект и эффект соседа — приходится в общем случае рассматривать задачу с 10 параметрами, поскольку звено А может находиться в центре одной из 10 триад, а следовательно, превращаться в звено В с одной из 10 констант скорости. Определение констант скоростей этих реакций является очень сложной задачей.



Впервые влияние стереоизомерии на кинетику полимераналогичной реакции обнаружено при исследовании гидролиза сополимера метакриловой кислоты с *пара*-нитрофенилметакрилатом. Оказалось, что часть эфирных групп (~20% от их общего числа) способна гидролизироваться со скоростью почти в 10 раз большей, чем остальные. Аналогичные результаты были получены при исследовании сольволиза сополимеров замещенных феноловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Гидролиз изотактических сополимеров метакриловой кислоты протекает в 3—5 раз быстрее, чем гидролиз атактических сополимеров. Естественно, что подобное влияние микрорактивности проявляется и в реакциях гомополимеров: гетерофазный гидролиз изотактического полиметилметакрилата в щелочной среде протекает с большей скоростью и до более глубокой конверсии, чем у образцов с иной микроструктурой.

Наиболее ярко иллюстрирует влияние микроструктуры цепи на внутримолекулярную реакцию циклизации полиакриловой кислоты: при обработке синдиотактической полиакриловой кислоты тионилхлоридом ангидридные циклы не образуются, в то время как изотактическая полиакриловая кислота легко образует ангидридные циклы.

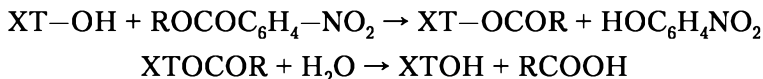


Скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида при термическом воздействии на полимер пропорциональна доле синдиотактических триад в полимере. В реакции поливинилового спирта с винилсульфоксидами и винилсульфонами реакционная способность ОН-групп уменьшается в ряду триад: *изо*- > *гетеро*- > *синдио*-.

6.1.1.4. Конформационные эффекты

На кинетику полимераналогичной реакции может влиять как конформация цепи, так и ее изменение с конверсией.

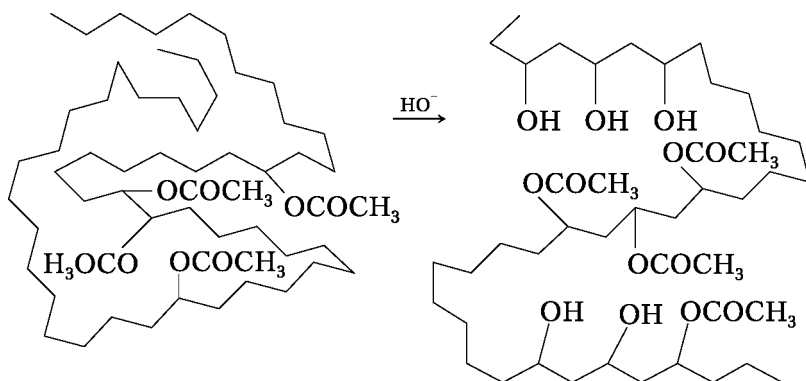
Существует два типа конформационных эффектов. Во-первых, от конформации цепи зависит вероятность сближения двух участвующих в реакции звеньев, которые удалены друг от друга. Если для осуществления какой-либо реакции необходимо сближение функциональных групп данной макромолекулы, разделенных большим числом звеньев, то вероятность реакции может зависеть от вероятности образования и времени жизни конформации, обеспечивающей такое сближение. Эффекты такого рода с изменением скоростей в 10^4 – 10^6 раз характерны для реакций с участием ферментов. Примером может служить гидролиз сложноэфирной связи в молекулах нитрофениловых эфиров под влиянием α -химотрипсина (ХТ):



Скорость гидролиза под действием ХТ, имеющего нативную конформацию, в 10^6 раз больше, чем под действием денатурированного ХТ, в котором химическая последовательность звеньев такая же, но конформация цепи иная.

Во-вторых, сворачивание или разворачивание полимерной цепи в ходе реакции уменьшает или увеличивает доступность функциональных групп полимера для атаки низкомолекулярного реагента. Процесс химического превращения звеньев макромолекулы почти всегда связан с изменением ее конформации, поскольку при этом меняются химический состав, энергия внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры внутреннего вращения звеньев в полимерной цепи и т.д. Конформация макромолекулы, обеспечивавшая доступность реагента ко всем звеньям в на-

чале процесса, например, может уже не реализоваться на более поздних стадиях, что приводит к замедлению реакции. Возможны и обратные случаи, когда реакция ускоряется за счет разворачивания цепи в данной среде по ходу превращения. Эффект такого типа проявляется в реакции гидролиза поливинилацетата, протекающей с замедлением по сравнению с низкомолекулярными моделями — этилацетатом и 1,3-диацетооксибутаном. Это замедление связывают с уменьшением доступности эфирных групп из-за сворачивания полимерного клубка:



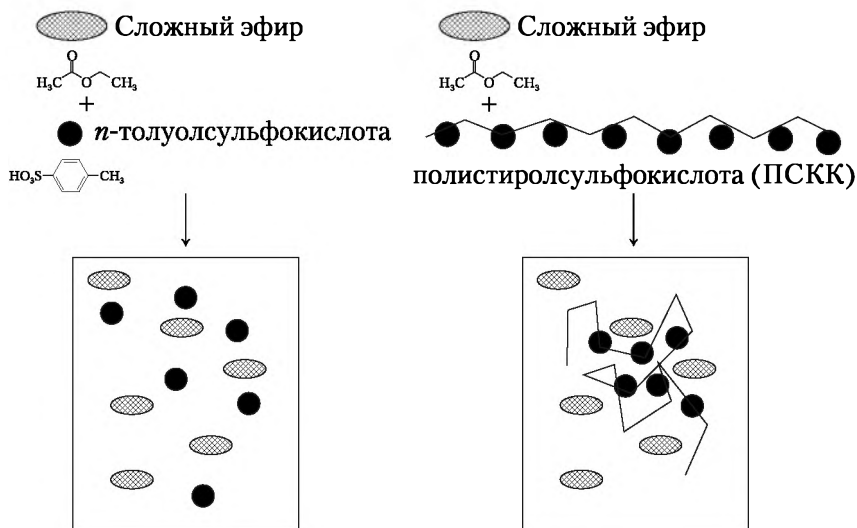
По мере накопления гидроксильных групп в цепи скорость реакции возрастает и при степени превращения около 20% становится равной скорости гидролиза низкомолекулярных эфиров. Очевидно, при такой конверсии клубки настолько сильно развернуты, что все функциональные группы становятся равнодоступными для гидролизующего агента.

Влияние степени свернутости полимерного клубка на кинетику гидролиза ацетатных групп подтверждается также данными по гидролизу сополимеров «винилацетат — виниловый спирт» разного состава: чем выше содержание ОН-групп в исходном сополимере, тем выше скорость гидролиза.

Аналогичное проявление конформационного эффекта наблюдали при кватернизации поли(4-винилпиридина). В ходе этой реакции из-за электростатического отталкивания вновь образовавшихся групп полимерная цепь разворачивается, но вместе с тем ухудшается термодинамическое качество растворителя, и в результате цепь сворачивается, что приводит к замедлению реакции.

6.1.1.5. Концентрационный эффект

Изменение скорости реакции с участием полимера может быть связано с изменением локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме. В этом случае макромолекула играет роль своеобразной микрофазы, концентрируя вокруг себя низкомолекулярный реагент, что приводит к увеличению скорости реакции. Этот эффект проявляется, например, в реакции гидролиза сложноэфирной связи в органических молекулах (этилацетат), катализируемой полистиролсульфокислотой.



Константа скорости гидролиза сложного эфира на полимерном катализаторе выше, чем на его низкомолекулярном аналоге — толуолсульфокислоте, за счет концентрирования кислых групп в клубках (микрофазе) полистиролсульфокислоты.

6.1.1.6. Надмолекулярные эффекты

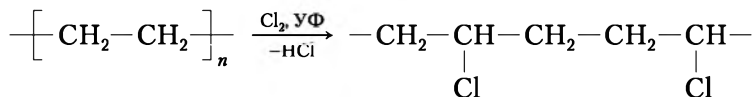
При рассмотрении реакций, протекающих в таких условиях, когда возможна ассоциация и агрегация макромолекул в растворе, и реакций, протекающих в твердой фазе, необходимо учитывать надмолекулярные эффекты. Наличие надмолекулярных образований приводит в первую очередь к уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера.

Примером могут служить многочисленные реакции функциональных групп целлюлозы, скорость и полнота прохождения которых зависят от характера предварительной обработки, «активации» целлюлозы (см. выше). Так, например, гидрообработка способствует увеличению максимальной глубины превращения в реакции ацетилирования, так как вода, вызывая набухание целлюлозы, повышает доступность гидроксильных групп. С другой стороны, наличие надмолекулярных образований в растворе может привести к неоднородности продуктов реакции.

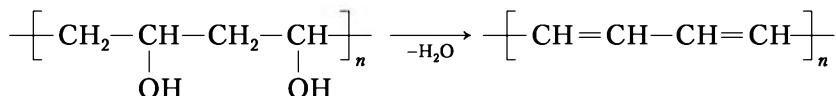
Другим примером является хлорирование полиэтилена в разбавленном растворе хлорбензола хлором. В этом случае при температуре ниже 130°C образуются неоднородные по составу продукты, а выше 130°C получают более однородный по составу продукт, что вызвано существованием ассоциатов полиэтилена в растворе. В результате макромолекулы на поверхности ассоциатов хлорируются до глубоких конверсий, а внутри ассоциатов — до низких конверсий.

Надмолекулярные эффекты ярко проявляются при модификации полимеров в твердом состоянии. С увеличением степени упорядоченности надмолекулярных структур затрудняется доступ внешнего реагента к функциональным группам макромолекул, что приводит к уменьшению скорости

реакции. Например, при хлорировании полиэтилена в твердой фазе аморфные участки хлорируются гораздо быстрее, чем кристаллические, поэтому полиэтилен высокой плотности (линейный полиэтилен) хлорируется медленнее, чем полиэтилен низкой плотности (разветвленный полиэтилен).

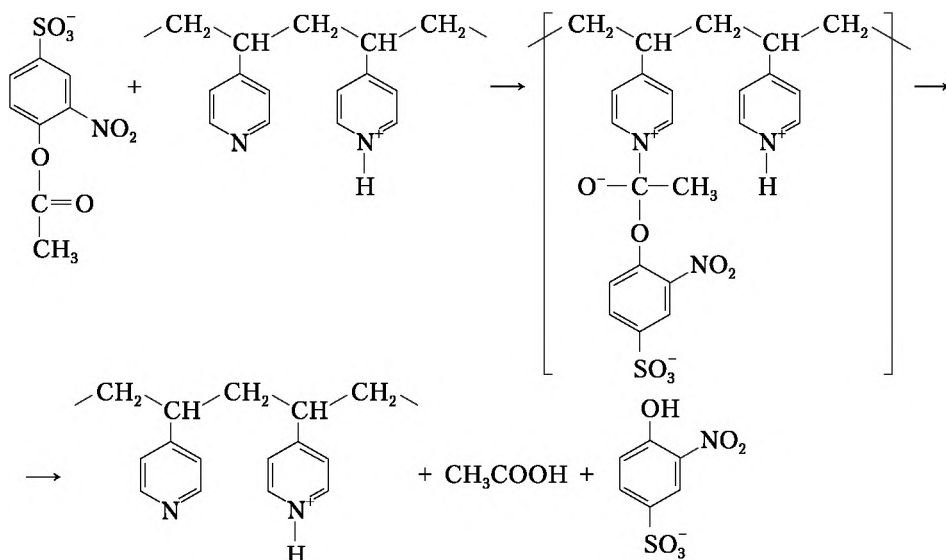


Кроме того, ориентация цепей может способствовать протеканию внутримолекулярной реакции. Например, глубина дегидратации поливинилового спирта увеличивается при повышении степени вытяжки (ориентировании) полимера:



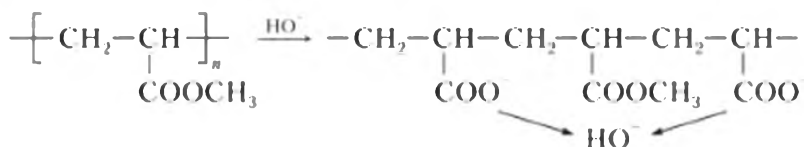
6.1.1.7. Электростатические эффекты

В случае взаимодействия заряженной макромолекулы с низкомолекулярным реагентом изменение реакционной способности может быть связано с электростатическими эффектами. Для удаления протонов от заряженного полианиона (или гидроксил-анионов от поликатиона) необходима значительная электростатическая свободная энергия. Это может привести к сдвигу ионизационного равновесия в реакции полимера с низкомолекулярным реагентом, который сопровождается возникновением зарядов на цепи. В результате скорость реакции изменяется по сравнению с низкомолекулярным аналогом при том же значении pH. Примером такого эффекта может служить гидролиз 3-нитро-4-ацетоксибензосульфоната, катализируемый поли(4-винилпиридином) и низкомолекулярным аналогом — 4-пиколином:



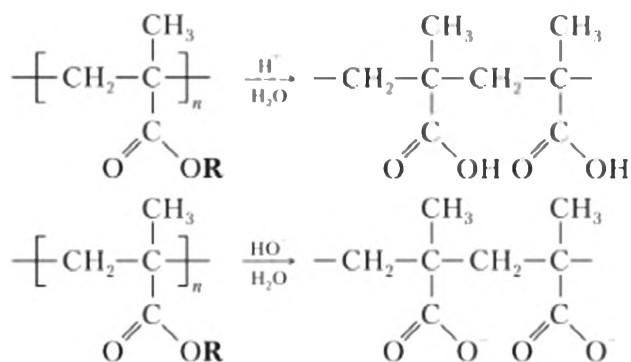
Каталитическую функцию выполняют неионизованные пиридиновые ядра, однако реакции способствует электростатическое притяжение отрицательно заряженного аниона субстрата к поликатиону частично ионизованного поливинилпиридина. Скорость реакции в зависимости от доли ионизованных звеньев пиридина проходит через максимум, соответствующий примерно 75% неионизованных групп. Низкомолекулярный аналог — 4-пи-колин «работает» с меньшей скоростью.

Другим примером является замедление щелочного гидролиза синдио-тактических поли(мет)акрилатов. В этом случае электростатическое отталкивание, создающееся карбоксилат-анионами, препятствует подходу гидроксил-анионов, катализирующих гидролиз:



Следует отметить, что все перечисленные «полимерные эффекты» редко проявляются в отдельности в чистом виде. Обычно макромолекулярная реакция сопровождается проявлением одновременно нескольких эффектов, так что выделение каждого из них не всегда представляется возможным, что значительно осложняет изучение механизма и кинетики химических превращений полимеров.

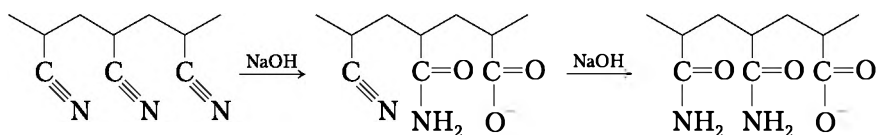
Гидролиз эфиров полиметакриловой кислоты интересен как объект исследования эффекта соседних звеньев. Во-первых, влияние карбоксильных групп на скорость гидролиза соседних эфирных звеньев зависит от условий эксперимента; во-вторых, скорость гидролиза зависит от конфигурации цепи.



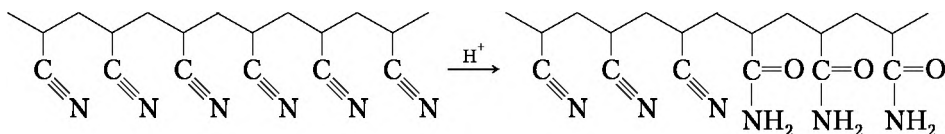
Например, скорость кислотного гидролиза полидифенилметилметакрилата не зависит от микроструктуры цепи, т.е. эфирные группы в изо- и синдиотактических триадах в равной степени доступны для атаки ионами гидроксония. Аналогично, скорость кислотного гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата не зависит от конверсии. В обоих случаях можно утверждать, что реакция протекает преимущественно под действием внешнего агента. Однако скорость кислотного гидролиза сополимера дифенилметилметакрилата и метакриловой кислоты зависит от микроструктуры

цепи. В случае синдиотактической структуры сополимера скорость реакции гидролиза оставалась постоянной, а для изотактического сополимера наблюдалось возрастание скорости с ростом конверсии, которое сопровождалось повышением вязкости раствора, т.е. увеличением размеров клубков, что может облегчать доступность непрореагировавших эфирных групп (конформационный эффект). При щелочном гидролизе изотактических полифенилметакрилата и полиметилметакрилата группы COO^- могут оказывать как замедляющее (электростатическое отталкивание внешнего агента — ионов HO^-), так и ускоряющее влияние на гидролиз соседних эфирных групп. Можно найти условия, когда эти факторы компенсируются и скорость гидролиза не меняется при увеличении конверсии.

Механизм гидролиза полиакрилонитрила и строение продуктов реакции зависят от условий ее проведения. *Щелочной гидролиз* полиакрилонитрила протекает с замедлением, которое можно объяснить электростатическим отталкиванием между появившимися в цепи карбоксилатными группами и гидроксильными ионами. Основным маршрутом гидролиза является формирование сопряженных последовательностей $(-\text{C}=\text{N}-)_n$, которые гидролизуются в звенья акрилата натрия и амидины, а последние — в амиды. Одновременно протекают простые превращения «нитрил → амид → акрилат натрия». Конечным продуктом реакции является сополимер акриламида и акрилата натрия.



Кислотный гидролиз протекает иначе: в концентрированных кислотах полиакрилонитрил превращается в сополимер акрилонитрила и акриламида, иногда содержащий небольшое количество звеньев акриловой кислоты. Микротаكتичность исходного полимера не оказывает влияния на скорость реакции; продукт реакции содержит достаточно длинные блоки звеньев акрилонитрила и акриламида, т.е. реакция протекает с ускорением.



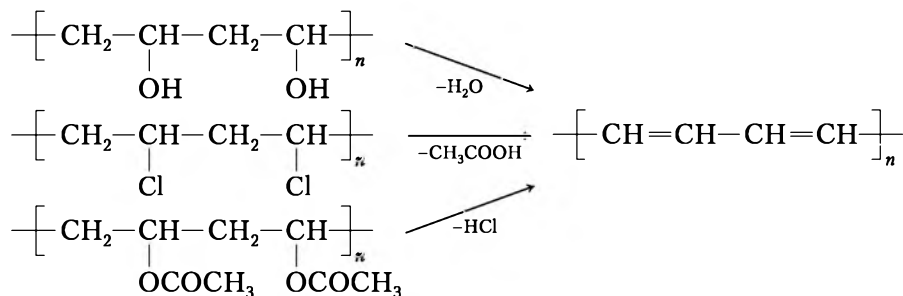
6.1.2. Внутримолекулярные превращения

- **Внутримолекулярные превращения** — это химические реакции с участием функциональных групп, принадлежащих одной и той же макромолекуле, приводящие к изменению строения скелета основной цепи.

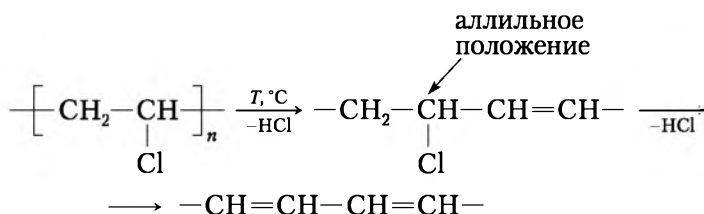
Внутримолекулярные реакции можно разделить на две группы: реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей, и реакции внутримолекулярной циклизации.

6.1.2.1. Реакции, приводящие к образованию макромолекул с системой ненасыщенных связей

При дегидратации поливинилового спирта, деструкции поливинилацетата и дегидрохлорировании поливинилхлорида образуется поливинилилен



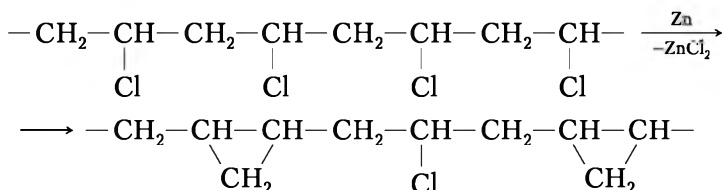
Он содержит длинные последовательности сопряженных связей и вследствие этого обладает окраской (в зависимости от степени сопряжения — от желтой до темно-коричневой), полупроводниковыми свойствами (10^{-15} — 10^{-2} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и высокой термостабильностью. Скорость реакции отщепления функциональной группы в этом случае возрастает с увеличением конверсии, что обусловлено облегчением отрыва атома Н из аллильного положения:



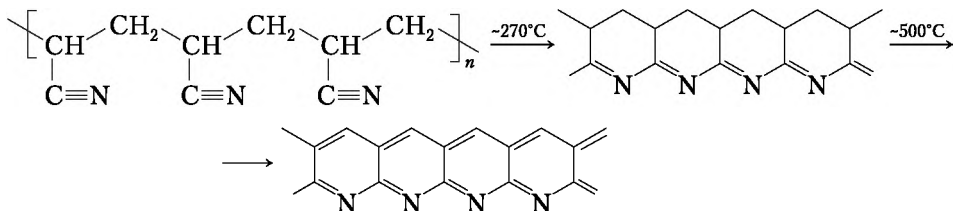
Нарушение регулярности строения (присоединения по типу «голова — хвост») приводит к тому, что реакция замедляется.

6.1.2.2. Реакции внутримолекулярной циклизации

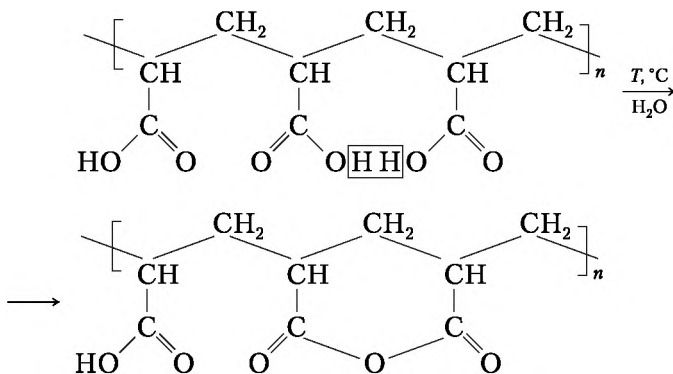
Такие реакции могут протекать как с участием низкомолекулярного реагента, так и без него. Например, цинк при повышенной температуре отщепляет хлор от поливинилхлорида с образованием трехчленных циклов в основной цепи:



Нагревание полиакрилонитрила в присутствии нуклеофильных реагентов приводит к образованию полициклического полимера, имеющего систему сопряженных связей, благодаря которой он обладает темной окраской, высокой термостойкостью и полупроводниковыми свойствами:



При нагревании изотактической полиакриловой кислоты образуются циклические полиангидридные звенья:



6.2. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации

Полимерные материалы в процессе эксплуатации и переработки подвергаются комбинированному воздействию различных факторов: тепла, света, кислорода воздуха, радиации, действию химических реагентов, механических сил, а также действию микроорганизмов. При этом осуществляются самые разнообразные физические и химические процессы, разрушающие исходный полимер и приводящие к ухудшению его физико-механических свойств. Наиболее часто ухудшение эксплуатационных характеристик полимеров бывает обусловлено разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и снижением молекулярной массы полимеров.

- **Деструкция полимеров** — это разрушение макромолекул под действием различных физических факторов и химических агентов.

В результате деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, изменяются его строение, физические и механические свойства, и, как результат, полимер становится непригодным для практического использования. Следовательно, этот процесс является нежелательной побочной реакцией при химических превращениях, переработке и эксплуатации полимеров. В то же время реакции деструкции в химии высокомолекулярных соединений играют и положительную роль. Эти реакции используют для получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (например, получение аминокислот из белков, глюкозы из крахмала), а также для частичного понижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки. Путем осуществления некоторых деструкционных про-

цессов можно определить строение исходных полимеров и сополимеров. Процессы, приводящие к разрыву химических связей в макромолекулах, как уже говорилось, используют для синтеза привитых и блок-сополимеров.

Таким образом, следует различать целенаправленную деструкцию и старение полимеров; в обоих случаях происходит понижение молекулярной массы полимера. Следовательно, знание механизма и основных закономерностей процессов деструкции необходимо для их регулирования, чтобы интенсифицировать их в тех случаях, когда деструкция желательна, и подавить или свести к минимуму, когда она нежелательна, в частности при переработке и эксплуатации полимеров.

Исследование механизма и кинетики деструкции полимеров показывает, что имеются две основные причины, обуславливающие специфическое поведение высокомолекулярных соединений в этих процессах. Во-первых, в макромолекулах нередко встречаются структурные нарушения, связанные с неоднородностью строения макромолекул и не учитываемые в химической формуле повторяющегося звена, которые на самом деле могут стать центрами инициирования процессов деструкции. Во-вторых, некоторые нецепные реакции, типичные для низкомолекулярных соединений, в полимерах, благодаря цепочечному строению макромолекул, протекают по цепному механизму.

В зависимости от природы воздействия, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают *физическую* и *химическую деструкцию*. Физическая деструкция осуществляется под действием физических факторов: тепла (*термическая деструкция*), света (*фотохимическая деструкция*), ионизирующего излучения (*радиационная деструкция*), в результате разрушения макромолекул при дроблении, истирании (*механическая деструкция*) и др. Химическая деструкция происходит под действием химических агентов (*окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз* и т.д.), а также под действием ферментов.

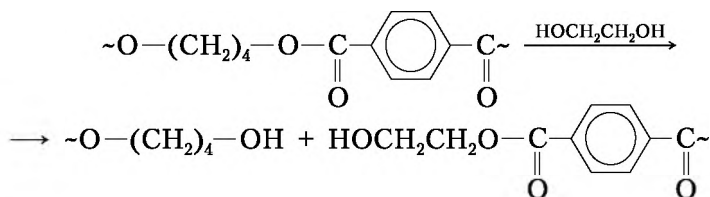
Поскольку в процессе переработки и эксплуатации полимер обычно подвергается совместному воздействию как физических, так и химических факторов (тепло, свет, кислород, влага, тепло и т.п.), это существенно осложняет строгую идентификацию исходного фактора или агента, вызывающего деструкцию. Поэтому целесообразнее классифицировать процессы деструкции, основываясь на существенных особенностях их механизма.

В зависимости от механизма различают два типа деструкции полимеров: это деструкция по закону случая и цепная деструкция. Можно провести аналогию между этой классификацией и классификацией процессов образования макромолекул. Там также различают два типа процессов: ступенчатые (поликонденсация и полиприсоединение) и цепные (полимеризация).

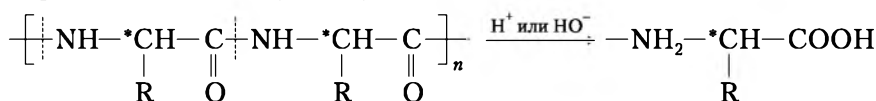
Деструкция по закону случая осуществляется путем независимых друг от друга разрывов связей в основной цепи (главным образом в гетероцепных полимерах: полиамидах, полисахаридах и др.) с образованием макромолекул все меньшей длины. В конечном счете деструкция может дойти до образования мономерных соединений. Как правило, деструкция по закону случая протекает под влиянием химических реагентов (кислот, щелочей, спиртов и воды) и характеризуется разрывом связей «углерод — гетероатом».

В качестве примеров приведем алкоголиз полиэтилентерефталата и гидролиз полиамидов и целлюлозы:

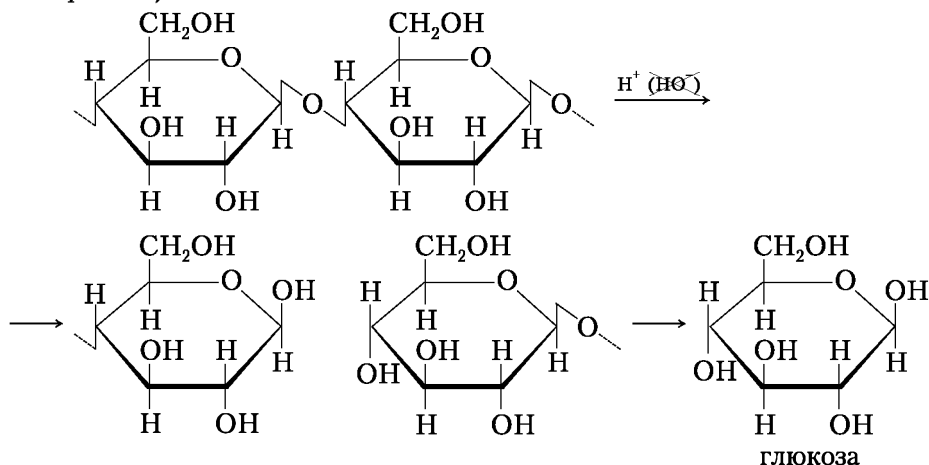
алкоголиз полиэтилентерефталата:



гидролиз полиамидов (белков):



гидролиз целлюлозы:

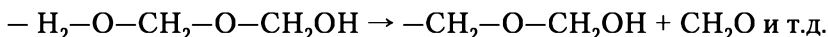


6.2.1. Цепная деструкция

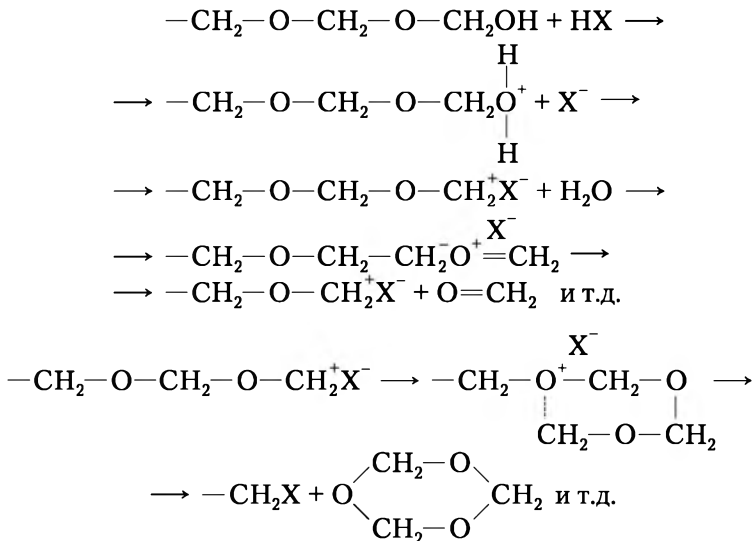
- Цепная деструкция** — это процесс распада полимерной цепи, в котором каждый активный центр радикального или ионного типа, образовавшийся в результате реакции инициирования деструкции, вызывает несколько актов разрыва связей в основной цепи.

Обычно инициирование цепной деструкции происходит под влиянием физических факторов: тепла, света, радиации, а также под действием свободных радикалов или ионов. При этом нередко в качестве продукта реакции образуется большое количество мономера, выход которого определяет химической природой полимера и условиями деструкции.

Так, например, при цепной термической деструкции полиоксиметилена реакция протекает путем последовательного отщепления звеньев формальдегида от полуацетального конца макромолекулы. Продуктом реакции является формальдегид:

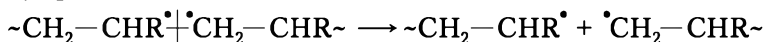


Однако при химическом инициировании деструкции полиоксиметилена кислотами наряду с формальдегидом образуются и различные циклические олигомеры. Реакция протекает по следующей схеме:

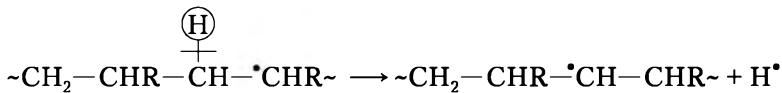


Цепная деструкция, как и любая цепная реакция, включает следующие стадии:

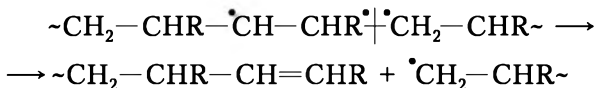
- *инициирование*



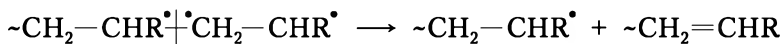
ИЛИ



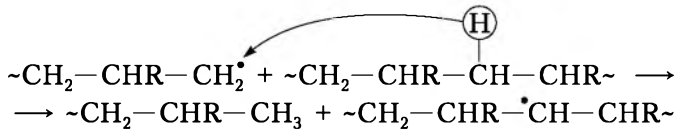
- *рост цен*



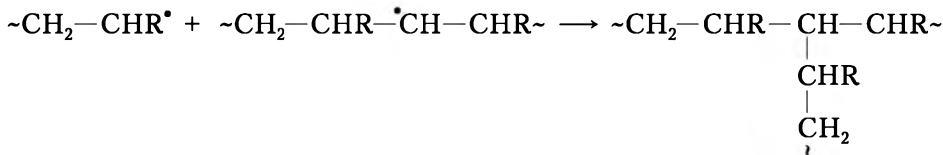
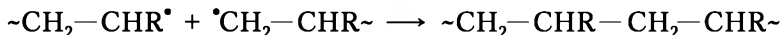
ИЛИ

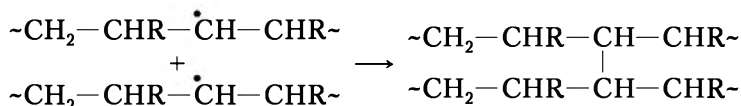


- *передача цети*



- обрыв цепи





Состав продуктов термической деструкции полимеров зависит от природы мономера, а условия синтеза полимеров будут определять положение в макромолекуле «слабых связей», разрыв которых инициирует процесс цепной деструкции, и, следовательно, определять температуру начала термодеструкции.

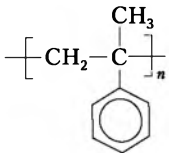
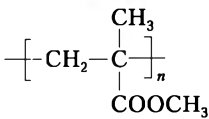
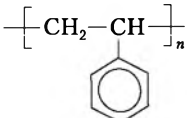
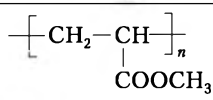
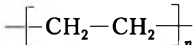
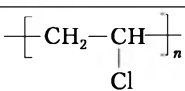
Если цепная деструкция протекает по механизму деполимеризации, т.е. с последовательным отщеплением мономерных звеньев от полимерной цепи, то температура начала деполимеризации определяется значением энтальпии полимеризации: чем оно меньше по абсолютной величине, т.е. чем стабильнее радикал роста, тем ниже температура, при которой происходит деполимеризация. В табл. 6.1 приведены значения энтальпии полимеризации некоторых мономеров и продукты термодеструкции.

Условия деполимеризации макромолекул до исходного мономера включают:

- низкую энтальпию полимеризации;
- наличие четвертичного атома углерода в основной цепи;
- наличие слабых связей.

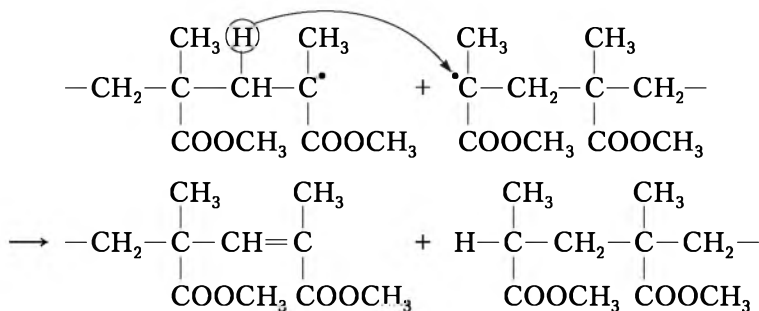
Таблица 6.1

Энтальпия полимеризации и состав продуктов термодеструкции некоторых полимеров

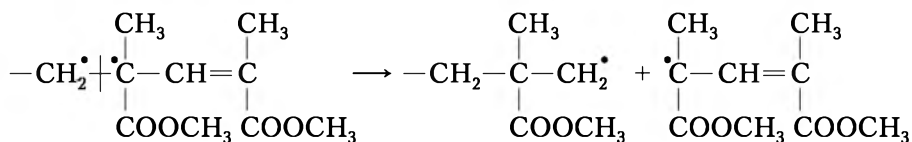
Полимер	Мономерное звено	Энтальпия полимеризации, кДж/моль	Продукты деструкции
Поли-α-метилстирол		-40	Мономер (> 99%)
Полиметилметакрилат		-42 ÷ -55	Мономер (> 99%)
Полистирол		-72	Мономер (~ 90%) + олигомеры
Полиметилакрилат		-84	Олигомеры + мономер
Полиэтилен		-95 ÷ -105	Олигомеры + разветвленный полимер
Поливинилхлорид		-60	HCl (> 95%) и поливинилен

Рассмотрим деструкцию полимеров, содержащих и не содержащих в основной цепи четвертичный атом углерода.

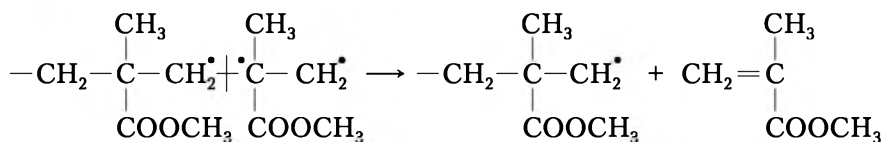
Полиметилметакрилат, содержащий в основной цепи четвертичный атом углерода, как известно, можно получать радикальной и анионной полимеризацией. В первом случае обрыв цепей, приводящий к образованию слабых связей в полиметилметакрилате, происходит главным образом путем реакции *диспропорционирования* макрорадикалов. При этом образуется два типа макромолекул — содержащих и не содержащих концевые двойные $C=C$ -связи:



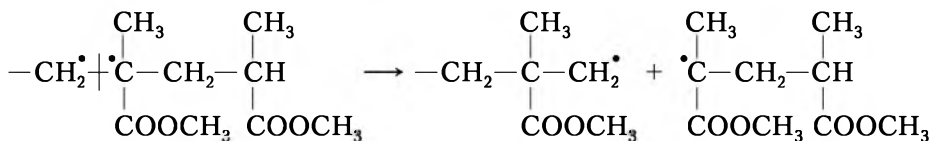
Макромолекулы, содержащие концевые двойные связи, легче подвергаются термодеструкции. При этом разрыв слабых связей происходит по аллильному атому углерода с образованием малоактивного аллильного радикала и активного первичного радикала:



Макрорадикал с высокой скоростью отщепляет мономер, при этом активный центр перемещается по цепи к ее началу:



Макромолекулы второго типа не содержат слабых связей, поэтому разрыв происходит случайным образом в любом месте цепи с образованием первичного и третичного радикалов:

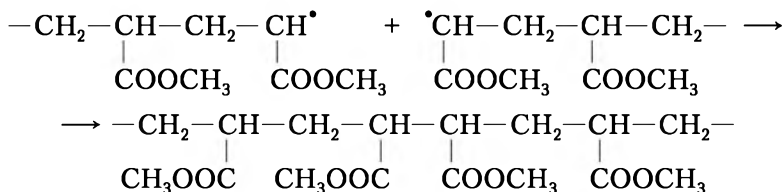


В этом случае термодеструкция начинается при более высокой температуре. Образовавшиеся макрорадикалы также активно отщепляют от своего конца мономер; их степень полимеризации последовательно уменьшается вплоть до единицы.

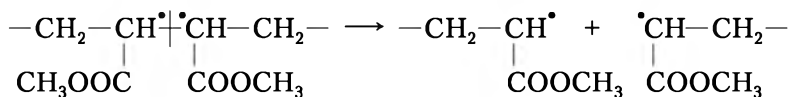
Таким образом, процесс термодеструкции полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией, происходит в две стадии, но приводит к почти 100%-ному выходу мономера.

Полиметилметакрилат, синтезированный анионной полимеризацией, не содержит слабых связей, поэтому разрыв происходит случайным образом в любом месте цепи с образованием первичного и третичного радикалов. Эти радикалы отщепляют последовательно мономер, как было описано выше. Таким образом, термодеструкция этого полимера протекает в одну стадию.

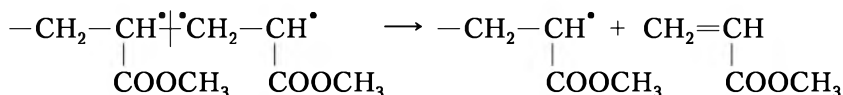
Полиметилакрилат не содержит в основной цепи четвертичного атома углерода. Образование в цепи слабых связей и в этом случае, естественно, складывается на стадии синтеза. Обрыв цепей, приводящий к образованию слабых связей в полиметилакрилате, происходит главным образом путем реакции рекомбинации макрорадикалов, при этом в месте соединения макрорадикалов звенья метилакрилата соединены по типу «голова — голова»:



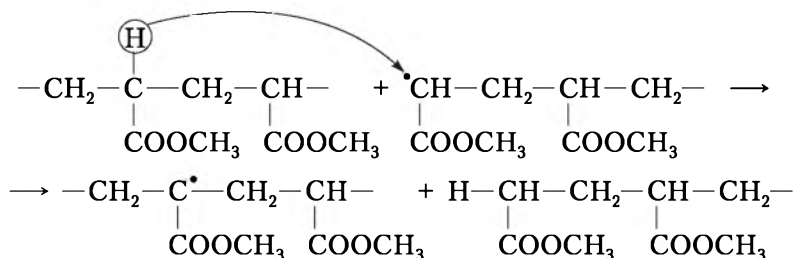
В таком случае при разрыве этой слабой связи возникают два вторичных радикала:



Как и при термодеструкции полиметилметакрилата, развитие процесса в случае полиметилакрилата происходит путем последовательного отщепления мономера (метилакрилата) от конца активного центра:



Однако макромолекулы полиметилакрилата содержат подвижный атом водорода у третичного атома углерода основной цепи, который способен легко гомолитически отрываться и переходить к активному центру:



Эта реакция может происходить как внутри-, так и межмолекулярно. Существенно, что одним из продуктов реакции передачи цепи является олигомер, не содержащий в своей структуре слабых связей и не способный к термораспаду. Реакция передачи цепи конкурирует с реакцией отщепле-

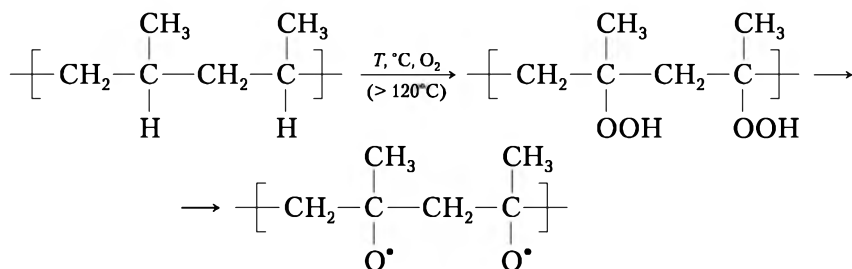
ния мономера от конца активного центра. В итоге чем более активен макро-радикал, тем выше вероятность передачи цепи и тем ниже выход мономера при деструкции полимера.

Следует отметить, что аналогичные процессы будут протекать в этом полимере не только при нагревании, но и при его УФ-облучении.

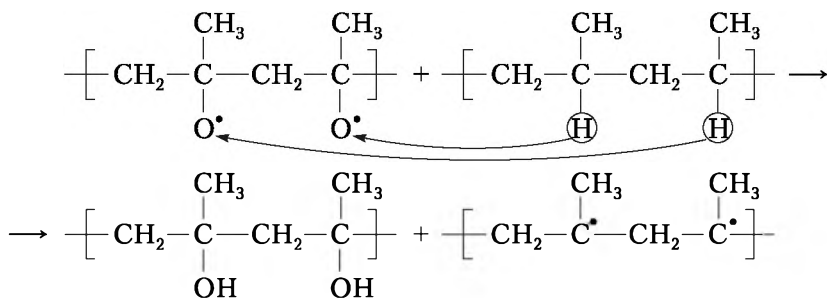
6.2.2. Окислительная деструкция

Как уже отмечалось, полимерные материалы в процессе эксплуатации обычно подвергаются одновременному воздействию различных факторов, инициирующих деструкцию. Наиболее часто встречающаяся *термоокислительная деструкция* протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением. Она также включает стадии инициирования (образование полимерных гидроперекисей и их распад), развития и обрыва цепи. Рассмотрим этот процесс на примере термоокислительной деструкции полипропилена.

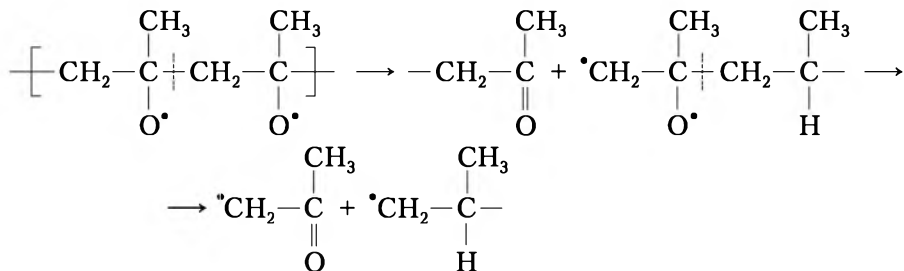
1. Иницирование:



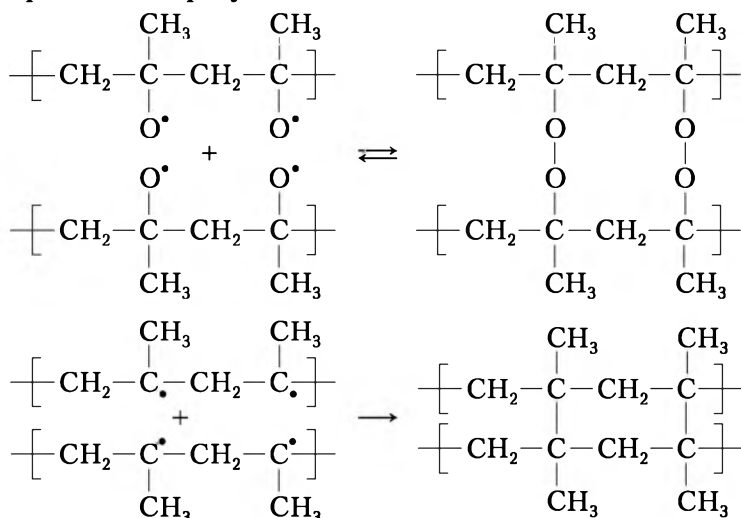
2. Развитие цепи. Распад гидроперекисей, сопровождающийся образованием активных радикалов, инициирует новые реакционные цепи, так что процесс окисления постепенно ускоряется:



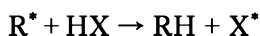
3. Обрыв цепи:



Результатом деструкции является появление межмакромолекулярных сшивок и различных продуктов окисления:

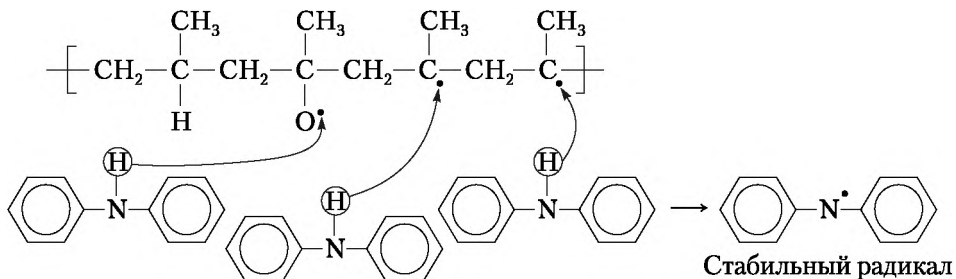


Главная причина старения полимеров — окисление их молекулярным кислородом, протекающее особенно быстро при повышенных температурах; часто инициируется светом, остатками инициаторов, примесями металлов переменной валентности. С целью повышения устойчивости полимера или полимерного материала к действию различных факторов в условиях переработки, хранения и эксплуатации применяют совокупность методов, направленных на *стабилизацию полимеров*. Основной способ стабилизации полимеров с целью предупреждения нежелательных процессов деструкции — это введение в полимер специальных добавок, называемых *стабилизаторами*. Роль стабилизаторов сводится либо к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимодействию молекул стабилизатора (НХ) с радикалами роста и переводу их в неактивную форму, например, по реакции



где X^\bullet — неактивный радикал. В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют органические соединения, содержащие подвижные атомы водорода: вторичные ароматические амины и замещенные фенолы.

Механизм стабилизации полимеров при термоокислительной деструкции предполагает захват активного радикала молекулой стабилизатора (антиоксиданта). При этом образуется малоактивный радикал:



Введение в полимер стабилизатора увеличивает период индукции (τ), определяющий время работоспособности антиоксиданта (рис. 6.2).

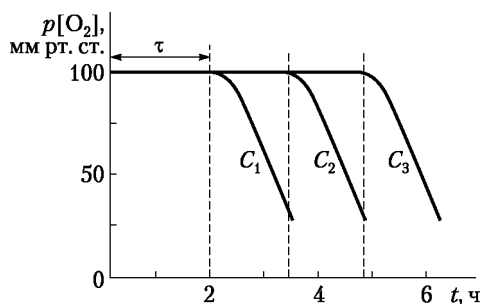
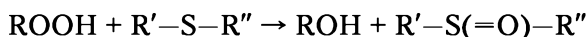


Рис. 6.2. Кинетические кривые окисления полипропилена в присутствии антиоксиданта:

$p[\text{O}_2]$ — давление кислорода в процессе окисления; $C_1 < C_2 < C_3$ — концентрация стабилизатора

Кроме стабилизаторов широко применяют также антиоксиданты — вещества, способные разрушать гидропероксиды, сульфиды, сульфоксиды, фосфиты или металлы, оксиды переходных металлов в низшей валентной форме, например, по реакции



6.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации

Реакции, сопровождающиеся увеличением степени полимеризации, или межмакромолекулярные реакции, — это реакции с участием двух или нескольких макромолекул, приводящие к их соединению друг с другом в линейную (блок-сополимеры), разветвленную (привитые сополимеры) или сшитую структуру (сшитые полимеры).

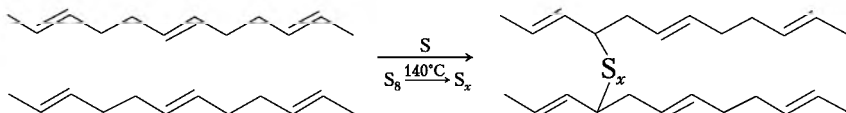
6.3.1. Реакции сшивания

В результате химических превращений макромолекул между ними могут образовываться поперечные ковалентные связи и формируется трехмерная полимерная сетка, не способная к растворению и течению. Реакции сшивания можно разделить на следующие типы:

- взаимодействие функциональных групп макромолекул различных полимеров;
- реакции функциональных групп одного полимера;
- реакции функциональных групп макромолекул с полифункциональным низкомолекулярным соединением (сшивающим агентом).

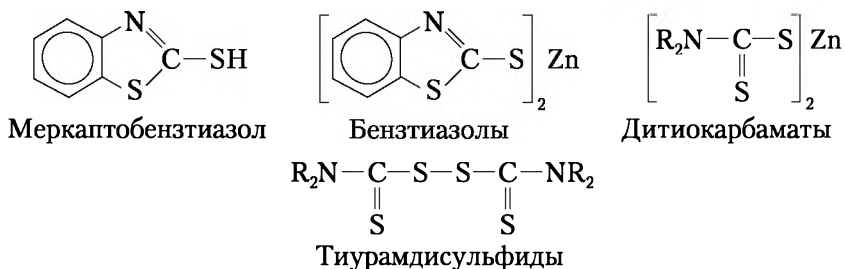
Классическим примером *межмолекулярной реакции* является *вулканизация* каучуков, т.е. образование сшитых трехмерных продуктов из линейных эластомеров. Различают серную и бессерную вулканизацию, а также вулканизацию под действием излучений.

Серная вулканизация была открыта в 1839 г. американским изобретателем Ч. Гудьиром. Этот метод, основанный на нагревании смеси серы с каучуком, содержащим двойные связи, при температуре 130—160°C, в различных модификациях до сих пор широко используют в промышленности для производства эластомеров (резины):

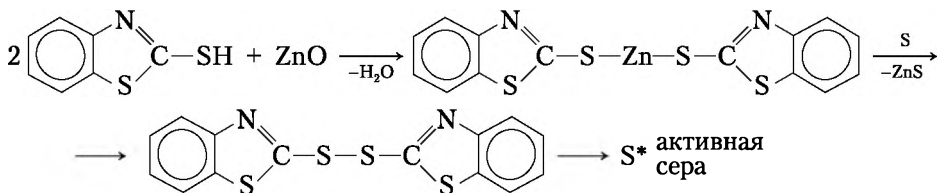


Многочисленными исследованиями было показано, что на скорость этой реакции не влияют радикальные ингибиторы, а также методом электронного парамагнитного резонанса свободные радикалы в ходе этой реакции не обнаруживаются, поэтому для описания этого процесса был предложен ионный механизм, включающий первоначальное образование сульфониевого катиона при взаимодействии серы и полидиена.

Эффективность вулканизации диеновых каучуков серой существенно повышается в присутствии *активаторов* и *ускорителей*. К активаторам относятся оксиды металлов (Al_2O_3 , ZnO , PbO , MgO) и органические кислоты (стеариновая кислота); к ускорителям — меркаптобензтиазол, бензтиазолы, дитиокарбаматы, тиурамдисульфиды.

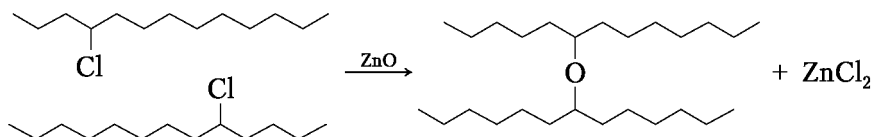


В присутствии ускорителей этот процесс приобретает радикальный характер (источником первичных радикалов являются дисульфиды):



Дополнительное повышение скорости вулканизации и ее эффективности достигают благодаря использованию активаторов.

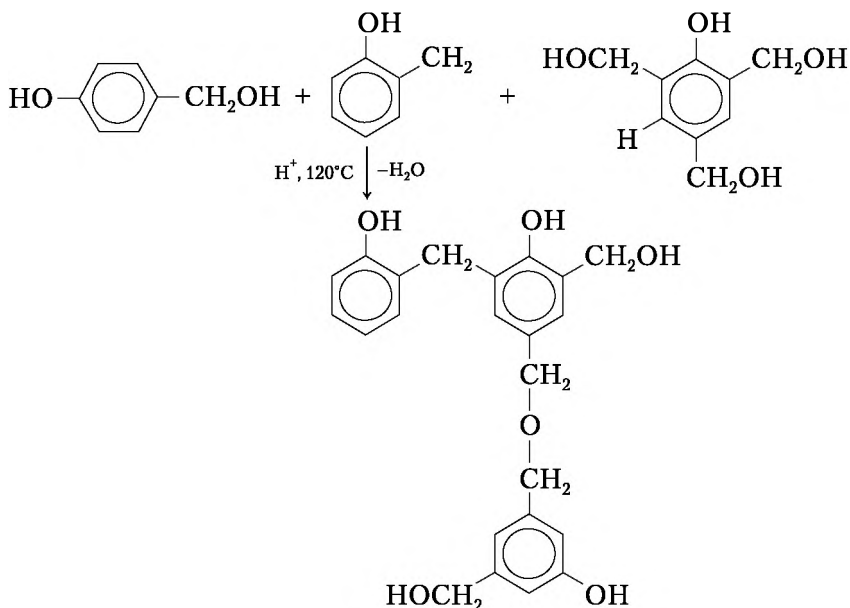
Бессерная вулканизация используется для сшивания насыщенных полимеров (сополимеров этилена с пропиленом или изобутиленом, полидиметилсилоксанов и др.). Например, вулканизацию эластомеров на основе частично хлорированного полиэтилена можно проводить под действием оксидов металлов:



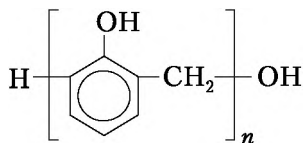
Вулканизацию можно осуществить действием свободнорадикальных инициаторов (например, пероксидов) или действием излучений высокой энергии (например, γ -излучения):

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ // & & // \\ \text{C} & & \text{C} \\ / & \backslash & / & \backslash \\ \text{O} & & \text{R} & & \text{O} \\ \backslash & / & \backslash & / \\ \text{C} & & \text{C} \\ // & & // \\ \text{O} & & \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
Oc1ccccc1.C=O>>Oc1ccccc1CO.Oc1ccc(O)cc1CO>>Oc1c(O)cc(O)cc1CO

303



В случае реакции избытка фенола с формальдегидом при кислотном катализе вначале образуются и выпадают в осадок из водного раствора линейные метилефенольные олигомеры (степень полимеризации — 5–10), называемые *новолаками*.



Отверждение новолаков проводят нагреванием их смеси с донорами формальдегида: гексаметиленetetрамин (уротропином) или олигомерным полиформальдегидом. При плавлении твердой смеси новолака и отвердителя происходят образование и последующая поликонденсация метильных производных олигометилефенолов с образованием трехмерной структуры, приведенной выше.

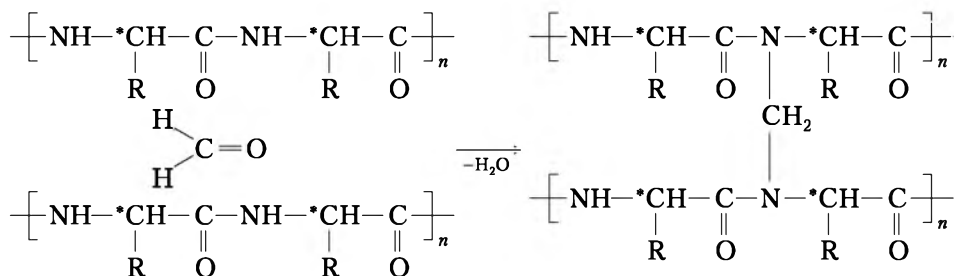
При наличии в макромолекулах функциональных групп: карбоксильных, гидроксильных, аминных, изоцианатных и др. — сшивание может быть произведено любым полифункциональным агентом, способным взаимодействовать с этими функциональными группами. На этом основан процесс, имеющий важное практическое значение, — *дубление кожи и меха*.

- **Дубление** — обработка дубильными веществами с фиксацией структуры дермы путем придания ей пластичности, прочности, износостойчивости.

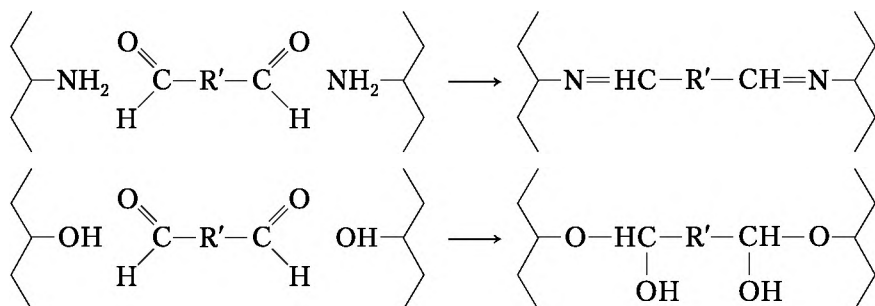
В результате между молекулами коллагена или кератина и молекулами дубильного вещества образуются химические связи. Используют как неорганические, так и органические дубильные вещества. К неорганическим дубильным веществам относятся соединения хрома, алюминия, железа, циркония, титана. Дубящее действие определяется способностью иона ме-

талла образовывать стабильные комплексы с функциональными группами белковых молекул. К органическим дубильным веществам относят альдегиды, жиры морских животных и рыб, растительные вещества (таннины), полимеры.

При обработке коллагена формалином (раствор формальдегида в воде) поперечные связи образуются в результате взаимодействия формальдегида с амидной группой цепей коллагена:

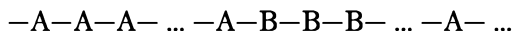


При обработке диальдегидами поперечные связи образуются вследствие взаимодействия диальдегидов с боковыми амино- и гидроксильными группами:

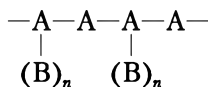


6.3.2. Синтез блок- и привитых сополимеров

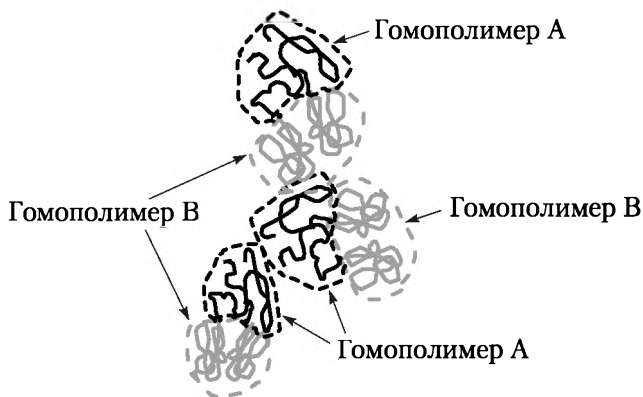
Методы блок- и привитой сополимеризации широко используются для химической модификации полимеров. В отличие от чередующихся и статистических сополимеров блок- и привитые сополимеры включают длинные последовательности (блоки) одинаковых звеньев. В *блок-сополимерах* эти последовательности образуют линейные цепи:



Макромолекулы *привитых сополимеров* имеют разветвленное строение. При этом основная цепь построена, например, только из звеньев А, а боковые цепи, образующие разветвления, — только из звеньев В:



Поскольку отрезки разнородных по химическому составу цепей, составляющих макромолекулы блок- и привитых сополимеров, достаточно велики, они могут сегрегироваться с образованием отдельных микрофаз.



Поэтому если свойства статистических сополимеров, как правило, усредняются по сравнению со свойствами составляющих их компонентов, то блок- и привитые сополимеры обычно объединяют в себе свойства отдельных исходных полимерных компонентов, т.е. соответствующих гомополимеров. В зависимости от числа компонентов они могут иметь, например, несколько температур стеклования, а температура текучести определяется наивысшей температурой течения одного из компонентов, благодаря чему возможно расширение интервала высокоэластического состояния. В частности, практически важный термоэластопласт — блоксополимер бутадиена и стирола имеет две температуры стеклования: 0°C (полибутадиен) и 100°C (полистирол).

Именно поэтому реакции привитой сополимеризации широко используются для увеличения деформируемости ряда природных жесткоцепных полимеров, например целлюлозы или крахмала, для которых высокоэластическое состояние не реализуется, поскольку температура стеклования этих полимеров лежит выше температуры их химического разложения. Привитой сополимер полистирола и целлюлозы имеет температуру стеклования, соответствующую полистиролу, однако вязкотекучее состояние для него не может быть реализовано.

Прививка поливинилацетата $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)-)_n$ к политетрафторэтилену $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ придает последнему повышенные адгезионные свойства и способность к окрашиванию (свойства, характерные для поливинилацетата). При этом высокая температура плавления исходного полимера сохраняется.

Подбирая определенные исходные вещества и изменяя длину и частоту расположения блоков и боковых ветвей, можно получать привитые сополимеры различного строения, обладающие свойствами, меняющимися в очень широких пределах, что широко используется на практике.

Растворимость блок- и привитых сополимеров определяется растворимостью составляющих их компонентов, и при значительном различии их свойств такие сополимеры растворяются, как правило, хуже, чем составляющие их гомополимеры. Блок- и привитые сополимеры, состоящие из дифильных компонентов, легко образуют чрезвычайно устойчивые эмульсии, особенно в органических соединениях, растворяющих только один компонент, поскольку растворитель для одного из блоков является в этом случае осадителем для компонента, образующего второй блок. Используя это

свойство, можно легко менять конформацию цепей полимерных блоков и после удаления растворителей получать из одного и того же сополимера различные по свойствам материалы.

Так, например, действуя различными осадителями и растворителями на привитой сополимер натурального каучука и полиметилметакрилата, можно получать либо жесткий пластик в виде так называемой *твердой формы* (цепи натурального каучука свернуты, а боковые ветви полиметилметакрилата развернуты), либо эластичный каучукоподобный продукт — *мягкая форма* (развернуты цепи натурального каучука и глобулизованы цепи полиметилметакрилата).

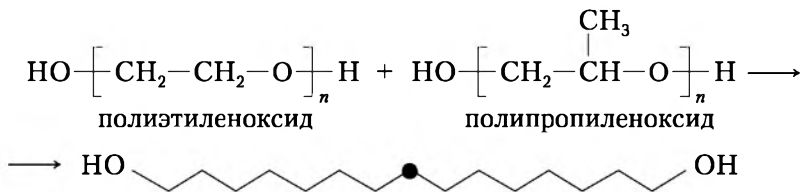


Способность блок- и привитых сополимеров к образованию коллоидных растворов используют для получения на их основе неионогенных детергентов и эмульгаторов. Привитая сополимеризация широко используется для модификации поверхностных свойств полимерных (натуральные и синтетические волокна, пленки) и неполимерных материалов (глины, стекловолна). Прививка приводит к изменению физико-механических свойств: термостойкости, химической стабильности, окрашиваемости, водопоглощения, погодостойкости, адгезии, стойкости к воздействию микроорганизмов, смачиваемости и электрических свойств модифицируемых поверхностей. С помощью реакции прививки можно регулировать газо- и паропроницаемость полимерных пленок и волокон, получать ионообменные мембраны.

Синтез блок-сополимеров можно осуществить тремя основными способами:

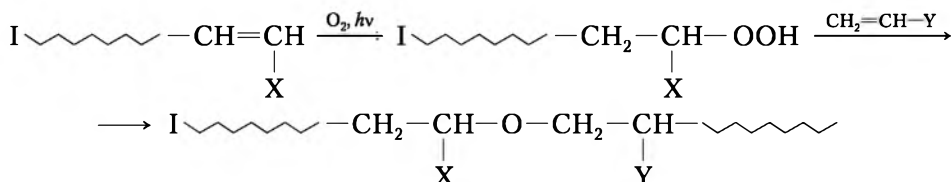
- конденсацией по концевым функциональным группам в макромолекулах;
- модификацией концевых функциональных групп в макромолекулах;
- «живой» ионной и псевдоживой радикальной полимеризацией и их сочетанием.

Конденсация по концевым функциональным группам ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$ и др.) производится в основном для получения блок-сополимеров на основе конденсационных полимеров. Например, блок-сополимер можно получить взаимодействием полиэтиленоксида и полипропиленоксида в условиях кислотного катализа:



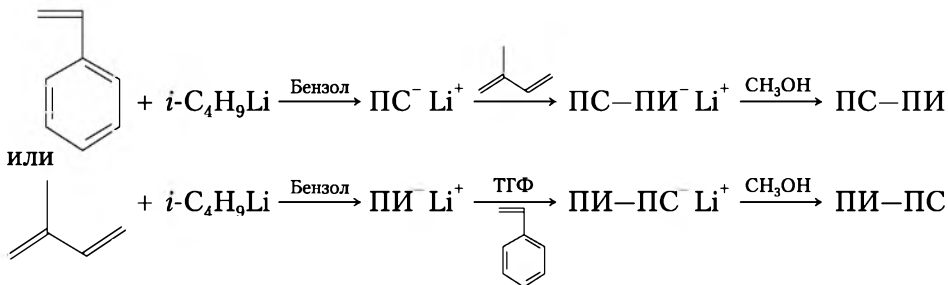
Необходимо отметить, что если макромолекулы содержат более одной функциональной группы, способной к взаимодействию, то структуру продукта блок-сополимеризации сложно контролировать.

Полимеризация. Макромолекулы, получаемые по радикальному механизму, зачастую содержат на конце цепи двойную С=С-связь, которую можно модифицировать путем превращения в гидроперекисную группу, способную распадаться с образованием активного центра I на конце полимерной цепи. В присутствии мономера это будет приводить к получению блок-сополимера. Если выделяющийся гидроксильный радикал не деактивировать, то он будет инициировать гомополимеризацию мономера и препятствовать количественному выходу блок-сополимера.

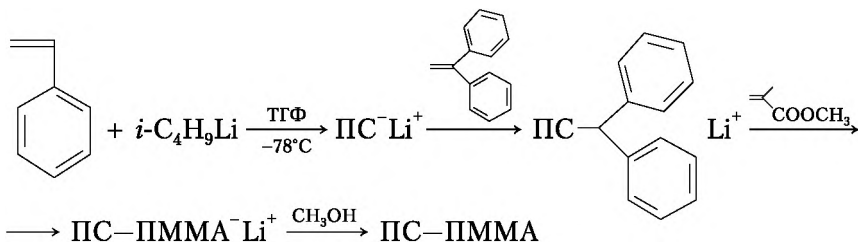


Управляемый синтез блок-сополимеров заданного состава и строения (при отсутствии гомополимеров) возможен при использовании «живой» анионной и катионной полимеризации и контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации.

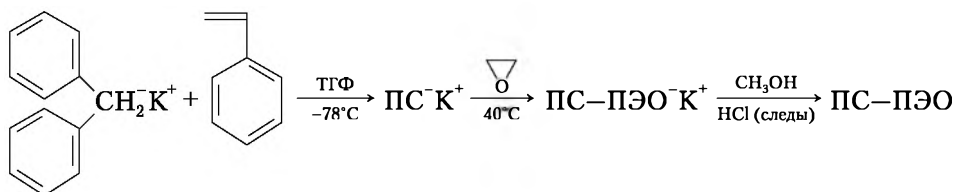
Анионная полимеризация. Основными условиями образования блок-сополимеров при анионной полимеризации являются высокая скорость инициирования по сравнению со скоростью роста цепи и отсутствие реакций обрыва и передачи цепи. Для инициирования по связи С=С используют соединения лития; процесс проводят в неполярном растворителе (бензол); для активации макроинициатора используют малые добавки полярного растворителя (ТГФ) или электронодонорных агентов (тетраметилэтилендиамин). В случае синтеза блок-сополимеров на основе полистирола (ПС) и полиизопрена (ПИ) порядок введения мономеров в полимеризацию не играет заметной роли — в обоих случаях образуется блок-сополимер:



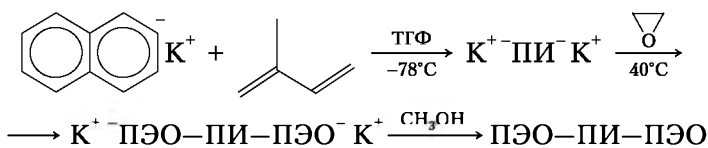
Для синтеза блок-сополимеров, содержащих блок поли(мет)акрилата, например полиметилметакрилата (ПММА), и блок менее активного в анионной полимеризации мономера, сначала получают гомополимер на основе менее активного мономера, модифицируют его концевое звено, чтобы образовавшийся макроанион был способен инициировать полимеризацию активного мономера, и добавляют в систему акрилат или метакрилат:



При анионной блок-сополимеризации циклических мономеров, содержащих гетероатом, в качестве инициаторов используют соединения калия, так как катион лития образует с кислородом прочную ионную пару, а эти мономеры добавляют в полимеризацию на второй стадии синтеза. Ниже в качестве примера приведена схема получения блок-сополимера на основе полистирола и полиэтиленоксида (ПЭО).

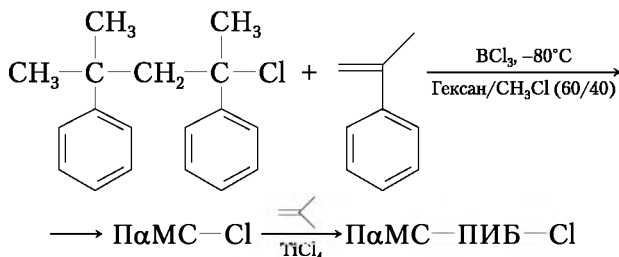


Для синтеза симметричных триблок-сополимеров АВА удобно использовать бифункциональные инициаторы. В этом случае рост цепи происходит в два конца (одна макромолекула содержит два активных центра) и триблок-сополимер образуется в две стадии:



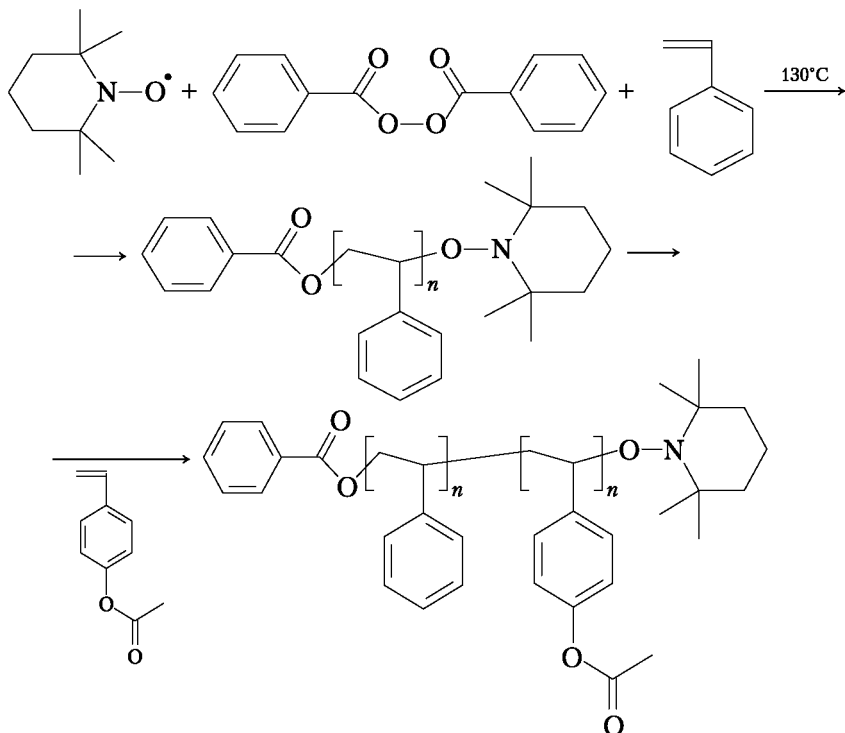
Для синтеза несимметричного триблок-сополимера АВС необходимо последовательно вводить в полимеризацию каждый мономер и учитывать порядок введения мономеров.

«Живая» катионная полимеризация используется для синтеза блок-сополимеров из мономеров, которые полимеризуются только по катионному механизму. В качестве примера приведем схему получения блок-сополимера на основе поли- α -метилстирола (ПМС) и полиизобутилена (ПИБ).

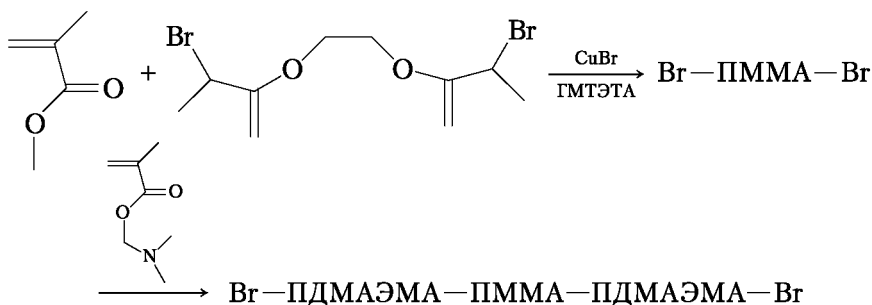


Псевдоживая радикальная полимеризация используется для синтеза блок-сополимеров из мономеров, которые легко полимеризуются по радикальному механизму, и включает:

1) полимеризацию в присутствии стабильных радикалов:

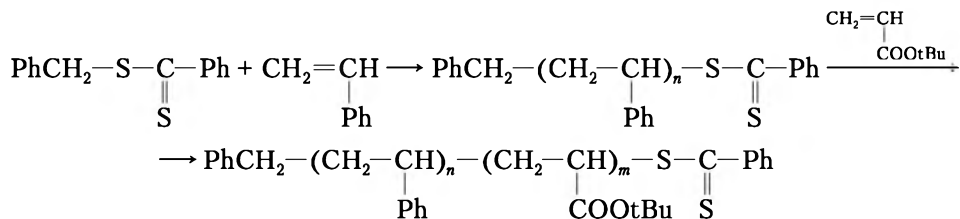


2) полимеризацию с переносом атома:



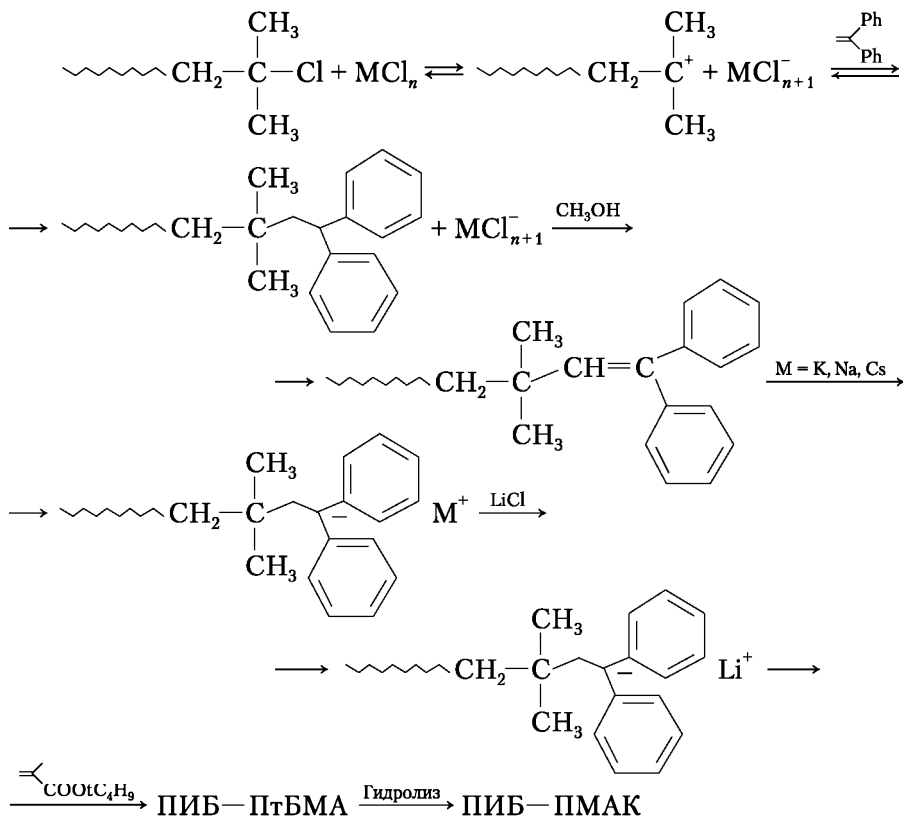
где ПДМАЭМА — полидиметиламиноэтилметакрилат; ГМТЭТА — гексаметилтриэтилентриамин;

3) полимеризацию с обратимой передачей цепи:



и некоторые другие варианты.

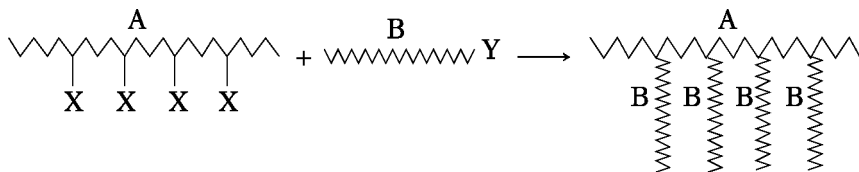
Сочетанием перечисленных выше методов можно получать блок-сополимеры разнообразной структуры. Например, при комбинации катионной и анионной полимеризации синтезируют блок-сополимеры, мономеры которых полимеризуются только по одному из ионных механизмов:



где ПтБМА – поли-*трет*-бутилметакрилат; ПМАК – полиметакриловая кислота.

Синтез привитых сополимеров осуществляют следующими способами, схематично изображенными ниже.

1. Реакция боковых функциональных групп X гомополимера А и концевых функциональных групп Y гомополимера В:



Примером таких реакция может служить реакция получения привитого сополимера на основе поливинилового спирта и полимера, имеющего концевую изоцианатную группу $-N=C=O$.

Y-B + A-мономер \longrightarrow Polymer chain (backbone of A units with B units attached)

Diagram illustrating the addition of monomer B to polymer A. Polymer A (a zigzag chain with four asterisks indicating reactive sites) reacts with monomer B (a single zigzag unit) to form a branched polymer structure where monomer B units are added to the reactive sites of polymer A.

Для получения привитых сополимеров широкое распространение получил метод *гамма-облучения* (γ -облучения) полимера в присутствии жидких

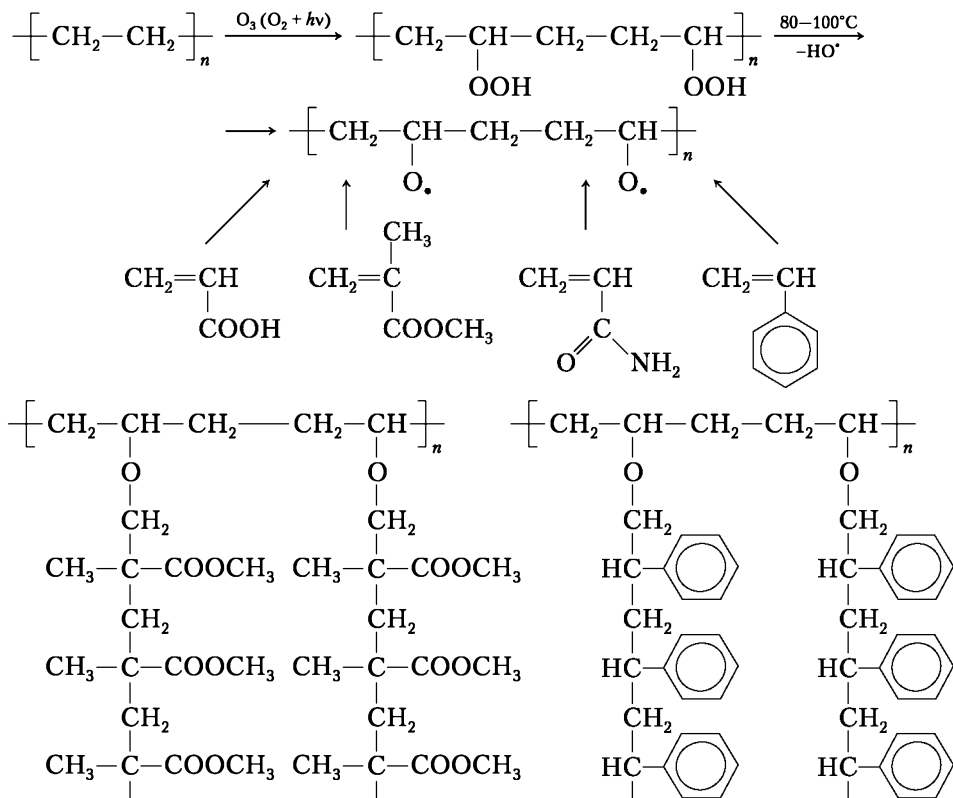


Рис. 6.3. Общая схема реакций полимеризации мономера, инициализируемой активными центрами гомополимера, содержащего пероксидные и гидропероксидные группы

или газообразных мономеров в инертной атмосфере. Привитая полимеризация иницируется радикалами, образующимися в полимерных цепях. Этот метод широко используется для химической модификации поверхностей волокон и пленок, например для повышения гидрофильности полиолефинов и полиамидов путем прививки водорастворимых полимеров (полиэтиленоксид, полиакриловая кислота, поливинилпирролидон).

При достаточно интенсивном механическом воздействии на полимеры (экструзия, вальцевание, облучение ультразвуком, электрогидравлический удар и др.) происходит разрыв макромолекул с образованием активных осколков цепей (преимущественно радикальной природы). Поэтому если таким воздействиям подвергаются смеси полимеров, то в результате, благодаря рекомбинации разнородных фрагментов макромолекул, образуются блок- и привитые сополимеры. Механохимический метод используют для получения таких продуктов на основе различного рода эластомеров с целью улучшения их физико-механических свойств (жесткости, прочности и т.д.), а также для повышения ударной прочности ряда жесткоцепных полимеров (эфиры целлюлозы и др.) за счет их модификации эластомерами.

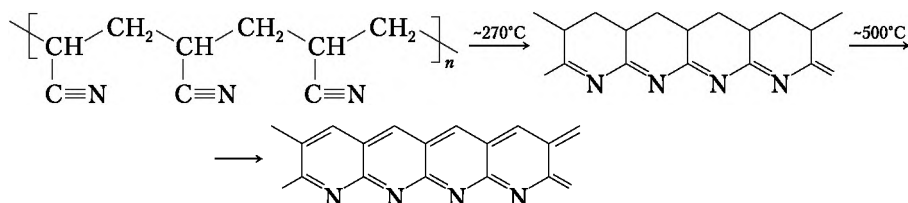
Рассмотренные методы синтеза позволяют сочетать друг с другом самые разные типы макромолекул и получать сополимеры разнообразного строения, свойства которых можно целенаправленно варьировать.

Примеры решения задач

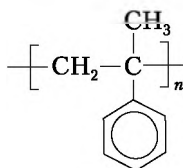
Пример 6.1

Объясните различия в поведении полиакрилонитрила, полистирола, поли- α -метилстирола и поливинилхлорида при действии высоких температур в инертной атмосфере.

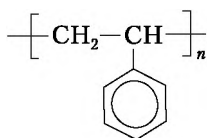
Решение. При действии высоких температур на полиакрилонитрил происходит реакция внутримолекулярной циклизации:



При термообработке полистирола и поли- α -метилстирола происходит термическая деструкция полимеров. Конечные продукты различаются. В случае поли- α -метилстирола, содержащего четвертичный атом углерода в основной цепи,

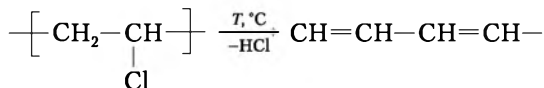


деструкция проходит по механизму деполимеризации с преимущественным образованием мономера (99%). В случае полистирола



продуктами деструкции являются мономер (90%) и олигомеры.

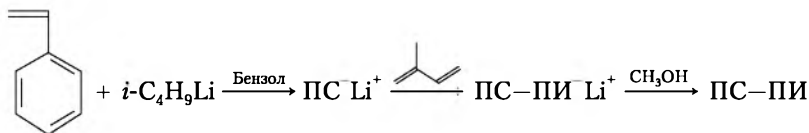
В случае поливинилхлорида при нагревании происходит его дегидрохлорирование с образованием поливинилена:



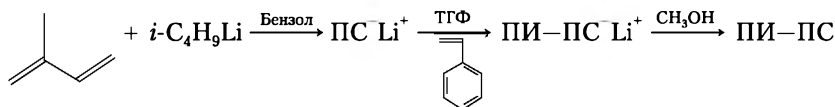
Пример 6.2

Используя стирол и изопрен в качестве мономеров, предложите способ получения блок-сополимера.

Решение. Такие блок-сополимеры получают с использованием «живой» анионной полимеризации, вводя второй мономер в реактор непосредственно после полного расходования первого. Можно начинать синтез как с полимеризации стирола, так и с полимеризации изопрена:



или

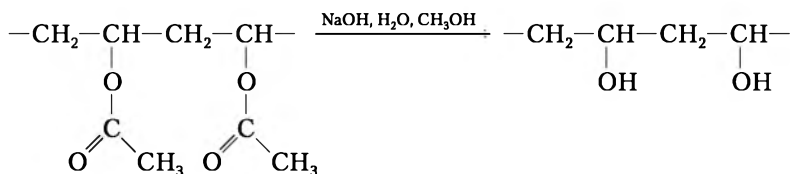


где ПИ – полиизопрен.

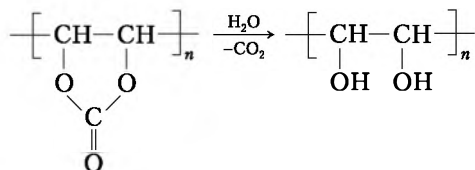
Пример 6.3

Приведите примеры использования полимераналогичных превращений для синтеза полимеров, которые не могут быть получены методами полимеризации или поликонденсации.

Решение. Поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата, поскольку соответствующий мономер (виниловый спирт) не может быть выделен в свободном виде:



Полигидроксиметилен можно получить гидролизом поливинилкарбоната:



Контрольные вопросы и задания

6.1. Каковы основные различия между химическими реакциями макромолекул и аналогичными реакциями низкомолекулярных соединений?

6.2. Какие существуют типы химических реакций с участием макромолекул?

6.3. Что такое полимераналогичные реакции и каковы основные направления их практического использования? Приведите примеры полимеров, которые могут быть получены только с использованием полимераналогичных реакций.

6.4. Что такое внутримолекулярные превращения и каковы основные направления их практического использования? Приведите примеры полимеров, которые могут быть получены только с использованием внутримолекулярных превращений.

6.5. Каким образом может быть получен поливинилден? Предложите, по крайней мере, три способа.

6.6. Каким образом можно получить сшитый эластомер на основе полиэтилена? Напишите соответствующие химические реакции.

6.7. Какие типы деструкционных процессов наблюдаются для полимеров?

6.8. В чем заключается механизм стабилизации полимеров? Приведите примеры используемых в промышленности стабилизаторов.

6.9. Каковы основные отличия цепной деполимеризации от деструкции по закону случая? Приведите примеры полимеров, деструкция которых протекает по тому или другому механизму.

6.10. В чем заключается механизм сшивания полимеров и каковы основные направления практического использования этого метода химической модификации?

6.11. Какие существуют способы получения блок- и привитых сополимеров? Приведите примеры и напишите соответствующие химические реакции.

6.12. Каким образом можно различить блок-сополимер и смесь соответствующих гомополимеров? Предложите, по крайней мере, два способа.

Глава 7

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- классификацию полимерных материалов по принципу их целевого использования;
- научно-технологические принципы создания каучуков, пластиков, волокон, смесей полимеров, композиционных материалов и нанокompозитов;
- химические и физико-химические основы создания конструкционных и функциональных полимерных материалов;

уметь

- оценивать изменение эксплуатационных параметров полимеров и материалов на их основе при химической, физической и физико-химической модификации, смешении и наполнении;
- прогнозировать влияние условий эксплуатации на комплекс физико-механических свойств полимерных материалов;
- обосновывать научно-технологические подходы для производства полимерных материалов заданного целевого назначения;

владеть

- методологией создания новых полимерных материалов на основе взаимосвязи «состав — структура — свойство»;
 - научно-технологическими основами придания полимерным материалам требуемых конструкционных и функциональных свойств;
 - основными принципами нанохимии и нанотехнологии.
-

С древнейших времен наряду с металлами и камнем человечество использует природные полимерные материалы, такие как хлопок, шерсть, шелк и древесина. Отметим, что такая градация материалов сохранилась и до наших дней. Современное материаловедение базируется на трех классах химических веществ: керамика, металлы и полимеры. Начиная с середины XX в. и по настоящее время, все большее значение приобретают композиционные и гибридные материалы, сочетающие указанные классы веществ.

Согласно общепринятым воззрениям современные материалы подразделяют на *конструкционные* и *функциональные*. Основное требование к конструкционным материалам — наличие требуемого комплекса физико-механических свойств, включающих заданные значения модуля упругости, прочности, пластичности и т.д. Функциональные материалы кроме необходимых деформационно-прочностных характеристик должны обладать разнообразными физико-химическими свойствами, например электропроводностью, магнито- и фоточувствительностью, оптическими свойствами и т.п. Примем эту классификацию для последующего обсуждения полимерных материалов и композитов на их основе.

7.1. Конструкционные полимерные материалы

По принципу целевого использования полимерные материалы подразделяют на следующие основные классы: каучуки, пластики, волокна, смеси полимеров и композиты. В табл. 7.1 приведен сравнительный анализ механических свойств полимерных материалов, кварца и металлов. Из табл. 7.1 следует, что величины модуля упругости и прочности пластиков и волокон сопоставимы с таковыми для кварца и металлов, а модуль упругости каучуков по порядку величины сравним с модулем упругости газов. Таким образом, полимерные материалы охватывают практически весь диапазон упругих и прочностных характеристик.

Таблица 7.1

Основные механические параметры различных материалов

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность, ГПа	Удельная прочность, (ГПа·см ³)/г
Сталь	200–250	2–4	0,25–0,5
Алюминий	≈ 70	≈ 2	≈ 0,7
Кварц	80–100	≤ 3,5	≤ 1,2
Газ	10 ⁻⁴	—	—
Полимеры: каучуки	(2–3)·10 ⁻⁴	—	—
пластики	15–20	≤ 1,0	≤ 0,8
волокна	≤ 200	≤ 4,5	≤ 3–3,5
Полиэтилен: каучук	≈ 2,5·10 ⁻⁴	—	—
пластик	8–12	0,6–0,8	0,6–0,8
волокно	≤ 170	≤ 3,0	≤ 2,8–3,0

Важным инженерным параметром является удельная прочность, т.е. прочность, нормированная на плотность материала. В условиях эксплуатации изделие испытывает нагрузки, вызванные его собственным весом. Это особенно актуально для крупномасштабных и длинномерных конструкций, таких как несущие балки, пролеты, тросы и т.д. В этом случае избежать или снизить риск разрушения под действием собственного веса можно, лишь уменьшая плотность (удельный вес) материала. Плотность полимеров лежит в пределах 0,95–1,45 г/см³, что в несколько раз меньше плотности неорганических материалов. В результате удельная прочность полимеров намного выше, чем удельная прочность металлов.

Перспективы развития производства полимерных материалов определяются увеличением их прочности до 10 ГПа, модуля упругости — до 450 ГПа и удельной прочности — до 6,5 (ГПа·см³)/г.

Отметим, что на базе одного полимера можно получить весь спектр полимерных материалов. Так, на основе полиэтилена возможно производство как каучуков, так и пластиков и волокон (см. табл. 7.1).

К основным достоинствам полимерных материалов следует отнести коррозионную стойкость, стойкость к агрессивным средам, атмосферным и радиационным воздействиям, а также низкую теплопроводность. Недостатки промышленных полимерных материалов связаны в первую очередь с их низкой термостойкостью (от 100 до 400°С). Кроме этого для многих

полимерных материалов затруднены процессы утилизации и повторного использования

Рассмотрим основные классы конструкционных полимерных материалов более подробно.

7.1.1. Каучуки

Основным эксплуатационным требованием к каучукам (резинам или эластомерам) является способность к обратимым высокоэластическим деформациям при полном отсутствии необратимых деформаций течения. Последнее достигается за счет вулканизации материала, т.е. редкой сшивки макромолекул (см. подпараграф 6.3.1). Это позволяет полностью исключить перемещение макромолекулярных клубков друг относительно друга, т.е. деформацию течения. В результате этого температурный интервал высокоэластичности расширяется в область высоких температур вплоть до температуры термического разложения материала (см. п. 4.2.4.3, рис. 4.11, а).

Очевидно, что нижний предел температурного интервала эксплуатации каучуков определяется их температурой стеклования, понижение которой является основной проблемой при производстве данного класса материалов. Для решения этой задачи используют гибкоцепные полимеры, такие как полидиены (1,4-*цис*-полибутадиен, 1,4-*цис*-полиизопрен, 1,4-*цис*-хлоропрен), полиолефины (полиэтилен, полипропилен), полиакрилаты, полиуретаны, полисилоксаны, полисульфиды, а также их сополимеры. Дальнейшее понижение температуры стеклования для конкретного полимера достигают за счет его пластификации (см. подпараграф 4.2.8). Как результат минимальная температура эксплуатации каучуков лежит в пределах от минус 50 до минус 100°С.

Комплекс физико-механических свойств каучуков (модуль упругости, прочность, твердость и пр.) определяется в первую очередь химической природой полимера и степенью сшивки (вулканизации), а также содержанием наполнителей и пластификаторов. Так, введение в каучук активных наполнителей, например высокодисперсных саж, SiO_2 и т.д., позволяет на порядок повысить их прочностные характеристики.

Циклическое деформирование каучуков сопровождается проявлением ярко выраженного гистерезиса (см. п. 4.2.4.5), в результате чего значительная часть механической работы рассеивается в виде тепла. Такое поведение обуславливает уникальные амортизационные свойства данных материалов.

Помимо отмеченных выше конструкционных свойств к каучукам предъявляют ряд других эксплуатационных требований, таких как износостойкость, высокие фрикционные, тепло- и звукоизоляционные свойства, масло- и бензостойкость, стойкость к действию химически агрессивных сред и пр.

Область применения каучуков чрезвычайно обширна. Эти материалы используют в технике, быту, медицине, строительстве, спортивной индустрии и сельском хозяйстве. В настоящее время ассортимент изделий на основе каучуков насчитывает десятки тысяч наименований. Однако более половины объема производимых каучуков служит для производства автомобильных шин.

Основной недостаток вулканизированных каучуков связан с тем, что формирование трехмерной химической сетки полностью исключает переработку материала методами экструзии и литья. Указанные методы, широко используемые при производстве пластиков, включают нагрев полимера выше температуры текучести, его переход в вязкотекучее состояние, формирование изделия и его отверждение при охлаждении. Однако вязкотекучее состояние для сшитых каучуков не наблюдается, что и определяет неприменимость данного подхода для переработки материала.

Для устранения этого недостатка используют особый класс термопластичных эластомеров — *термоэластопластов*. Эти материалы представляют собой линейные или разветвленные блок-сополимеры, включающие «жесткие» блоки, например, полистирола, полибутилентерефталата, изотактического полипропилена и т.д., и «эластичные» блоки, например, полибутадиена, полиизопрена, сополимеров этилена и пропилена и т.д.

Вследствие термодинамической несовместимости блоков различной химической природы в термоэластопласте сосуществуют две фазы. Способные к кристаллизации или стеклованию «жесткие» блоки формируют домены, играющие роль узлов сетки аналогично химическим связям в вулканизированном каучуке. Междоменные «эластичные» блоки обеспечивают развитие высокоэластических обратимых деформаций материала. Нагревание выше температуры плавления или стеклования «жестких» блоков сопровождается переходом термоэластопласта в вязкотекучее состояние, что позволяет перерабатывать материал методами экструзии и литья. При охлаждении изделия ниже указанных температур вновь формируется двухфазная доменная структура, определяющая комплекс свойств термоэластопласта.

Очевидно, что деформационно-прочностные характеристики таких материалов зависят от содержания «жестких» блоков в блок-сополимере: чем оно выше, тем больше модуль упругости и прочность термоэластопласта и ниже эластичность. Верхняя граница температуры эксплуатации термоэластопласта определяется температурой стеклования и температурой плавления «жестких» блоков, а нижняя — температурой стеклования «эластичных» блоков.

7.1.2. Пластики

Пластики, или пластические массы (пластмассы), широко используются практически во всех областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов. Термин «пластические массы» появился в конце XIX в., когда были впервые изготовлены материалы на основе нитроцеллюлозы (1862—1865) и казеина (1897). В настоящее время ассортимент пластиков чрезвычайно многообразен. По целевому назначению различают:

- *пластики общего назначения* (для малонагруженных деталей и температур эксплуатации не более 100°C на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата и т.д.);
- *инженерные пластики* (для нагруженных деталей и температур эксплуатации до 200°C на основе полибутилентерефталата, алифатических полиамидов и пр.);

- *суперинженерные пластики* (для температур эксплуатации более 250°C, на основе полисульфонов, полиимидов, ароматических полиамидов и т.д.).

По типу полимерного компонента и по способу получения и переработки пластические массы подразделяют на реактопласты и термопласты.

- **Реактопласты** — это пластические массы на основе реакционноспособных мономеров или олигомеров, которые при повышенных температурах и (или) в присутствии отвердителей образуют густосшитые стеклообразные полимеры.

По типу реакционноспособных исходных компонентов реактопласты делят на фенопласты на основе фенолоформальдегидных смол, аминопласты на основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол, эпоксипласты на основе эпоксидных смол, имидопласты на основе олигоимидов или смесей имидообразующих мономеров и пр. (см. подпараграф 6.3.1).

Конечные эксплуатационные свойства реактопластов определяются молекулярной массой исходных соединений, типом и количеством реакционноспособных групп, природой и концентрацией отвердителя, а также условиями их получения и переработки. Очевидно, что формирование густой сетки исключает переход реактопластов при нагревании в вязкотекучее состояние, в связи с чем данные материалы нельзя повторно переработать методами литья и экструзии.

Реактопласты сравнительно редко применяют как самостоятельные материалы. Как правило, их используют в качестве связующих при производстве армированных пластиков и композиционных материалов.

- **Термопласты** — это пластические массы, которые в отличие от реактопластов способны при нагревании обратимо переходить в вязкотекучее состояние.

Основой для производства термопластов служат аморфные (поликарбонаты, (мет)акрилаты, полистирол, полиуретаны и т.д.) и кристаллизующиеся полимеры (полиэтилентерефталат, алифатические и ароматические полиамиды, полиолефины и т.д.), а также широкий круг сополимеров, например сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик). Верхней предельной температурой эксплуатации термопластов является температура плавления для полукристаллических полимеров и температура стеклования для аморфных.

Основное требование к термопластам как к конструкционным материалам — сочетание высокой прочности и пластичности. Эта комбинация свойств обеспечивает уникальный параметр данного класса материалов, а именно высокую ударную прочность или ударную вязкость.

Ударная прочность характеризует способность материала поглощать и (или) рассеивать механическую энергию в процессе деформации и (или) разрушения при ударных, практически мгновенных механических воздействиях. Ударную прочность оценивают как работу до разрыва или разрушения материала при ударной нагрузке, отнесенной к площади сечения в ме-

сте приложения нагрузки, и выражают в джоулях на квадратный метр (Дж/м²).

Для термопластов на основе полукристаллических полимеров требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигают за счет сочетания кристаллической (прочной) и аморфной (эластичной) фаз в материале. Варьирование степени кристалличности, размеров кристаллитов и морфологии кристаллической фазы позволяет в широких пределах модифицировать прочностные характеристики пластика. Эластичность аморфной фазы зависит от того, в каком физическом состоянии (стеклообразном или высокоэластическом) она находится при температуре эксплуатации. Наиболее широкое применение термопласты находят при температурах выше температуры стеклования полимера, когда аморфная составляющая существует в высокоэластическом состоянии.

Термопласты на основе аморфных полимеров наряду с высокими конструкционными свойствами обладают и ценным функциональным свойством — прозрачностью. Ярким примером такого сочетания конструкционных и функциональных свойств служат поликарбонаты (ударная прочность — от 30 до 80 кДж/м² и светопропускание — до 85%) и полиметилметакрилат (ударная прочность — от 25 до 60 кДж/м² и светопропускание — до 92%). Эти материалы находят применение для остекления автомобильного, железнодорожного и авиатранспорта.

Термопласты перерабатывают методами экструзии, литья и пневмоформования при производстве широкого ассортимента изделий, таких как листы, трубы, различного вида профили и пр.

7.1.3. Волокна

Различают природные, искусственные и синтетические полимерные волокна. К природным относятся хлопковое, льняное, шерстяное волокно, а также шелк. Искусственные волокна получают путем химической модификации природных волокнообразующих полимеров, главным образом целлюлозы и ее эфиров, например вискозные и ацетатные волокна. Преобладающую роль играют синтетические волокна, получаемые из синтетических полимеров, например полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила и т.д.

В настоящее время существует два базовых метода производства синтетических волокон — формование из расплава и из раствора. Расплав или раствор полимера продавливают через узкие отверстия (*фильеры*) диаметром от десятков до сотен микрон, после чего проводят отверждение волокна либо за счет охлаждения (в случае формования из расплава), либо за счет испарения летучего растворителя или осаждения полимера (в случае формования из раствора).

Исходя из данных технологических приемов производства, волокнообразующие полимеры должны удовлетворять ряду требований, а именно:

- иметь молекулярную массу в пределах от 20 000 до 200 000, причем верхний предел определяется вязкостью расплава или раствора, нижний — требуемыми механическими свойствами материала;
- иметь сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение;
- плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях.

Основными эксплуатационными требованиями к волокнам являются высокий модуль упругости и высокая прочность. Увеличение обоих этих параметров может быть достигнуто за счет кристаллизации и ориентации материала (см. подпараграф 4.4.3). Ориентационная вытяжка является неотъемлемой стадией технологии производства волокон, причем ориентация полимера в значительной степени способствует его кристаллизации. Остановимся несколько подробнее на проблемах ориентации полимерного материала.

В п. 4.3.4.2 рассмотрена ориентация полукристаллических полимеров посредством «холодной» вытяжки, т.е. одноосной деформации при температурах ниже температуры плавления. Этот процесс сопровождается механически активированным разрушением исходной изотропной кристаллической структуры и формированием ориентированной фибриллярной структуры (см. рис. 4.38). Вдоль оси вытяжки прочностные параметры ориентированной структуры заметно выше, чем для исходной изотропной. Однако фибриллярная структура довольно дефектна, так как содержит «слабые» структурные элементы, в первую очередь внутри- и межфибриллярные аморфные прослойки. Этот фактор в значительной мере ограничивает использование «холодной» вытяжки в качестве эффективного метода ориентации полимеров.

Одноосная вытяжка полимерного волокна в процессе прядения из расплава и из раствора приводит к формированию более совершенной кристаллической, ориентированной структуры. Однако и в этом случае конечный материал характеризуется значительной долей дефектности, что, конечно же, приводит к снижению его прочности.

Причины появления дефектов в промышленных ориентированных волокнах сводятся к следующему. Расплавы или растворы полимеров, используемые при производстве волокон, со структурной точки зрения представляют собой систему перепутанных и переплетенных макромолекулярных клубков. Такую структуру трактуют с позиций сетки зацеплений (см. подпараграф 4.2.1, рис. 4.2, б). Ориентация подобной сетки неизбежно сопровождается разрывом макромолекул, образованием петель и узлов, что и определяет дефектность конечного материала.

Избежать указанных недостатков удастся при использовании так называемой *гель-технологии* производства полимерных волокон, разработанной в конце XX в. В качестве исходной системы (*прекурсора*) применяют растворы полимеров с концентрацией, соответствующей концентрации кроссовера C^* (см. параграф 2.1, рис. 2.2). В этом режиме удастся полностью избежать перекрывания макромолекулярных клубков и образования сетки зацеплений. При ориентации подобного прекурсора каждый изолированный макромолекулярный клубок разворачивается индивидуально, в результате чего структура конечного материала представляет собой систему максимально вытянутых и параллельно уложенных макроцепей. Гель-технология реализована для производства полиэтиленовых и полипропиленовых волокон, прочность которых приближается к теоретической.

В другом варианте этого технологического подхода в качестве прекурсора используют монокристаллические маты сверхвысокомолекулярного полиэтилена, построенные из единичных складчатых монокристаллов толщиной до нескольких десятков нанометров. Эти заготовки могут быть под-

вергнуты сверхвысокой ориентационной вытяжке с достижением величин модуля упругости 120–200 ГПа и прочности 2,5–5,0 ГПа.

Очевидно, что верхней температурой эксплуатации волокон является температура плавления полимера.

Ассортимент производимых в настоящее время промышленных волокон чрезвычайно широк. Приведем лишь несколько примеров.

Волокна на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) характеризуются высокими величинами модуля упругости (100–200 ГПа) и прочностью (2–4 ГПа), а также устойчивостью к химическим реагентам, УФ- и атмосферостойкостью. Основным их недостатком является низкая температура эксплуатации, не превышающая 90–110°C, что определяется низкими температурами плавления данных полимеров.

Волокна на основе ароматических полиамидов (например, торговой марки «Кевлар») имеют модуль упругости до 200 ГПа и прочность до 4,5 ГПа. Их можно использовать в температурном интервале 400–700°C. При этом такие волокна обладают хорошими текстильными свойствами, что позволяет получать на их основе ткани, жгуты, канаты, а также нетканые материалы.

По термостойкости «чемпионом» среди полимерных волокон являются *углеродные волокна*, получаемые карбонизацией полиакрилонитрила, пеков и вискозы. В присутствии кислорода они выдерживают нагревание до 1200–1500°C, а при отсутствии кислорода — до 2000–2500°C.

7.1.4. Смеси полимеров

Смеси полимеров широко используют в различных областях техники с целью придания конечному материалу требуемого комплекса эксплуатационных свойств. Физико-механическое поведение полимерных смесей в значительной степени определяется термодинамической совместимостью компонентов. В общем случае взаимная растворимость полимеров очень мала и не превышает нескольких процентов. Причина этого заключается в том, что при смешении большинства полимеров изменение энthalпии мало и положительно. При этом энтропия системы практически не меняется или наблюдается ее незначительное снижение. Эта ситуация коренным образом отличается от случая смешения низкомолекулярных веществ, когда энтропия заметно возрастает. В связи с этим полимеры, как правило, термодинамически несовместимы, что приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого. Размер частиц дисперсной фазы лежит в пределах от 0,1 до 5–10 микрон и зависит от химической природы полимерных компонентов, условий и режимов смешения.

На границе между дисперсной фазой и матрицей наблюдается взаимодиффузия сегментов макромолекул и возникает дефектный межфазный слой. При механическом воздействии именно в пределах межфазного слоя наблюдается концентрация напряжений (см. подпараграф 4.4.1), что приводит к развитию микротрещин и в конечном счете к разрушению материала. Для увеличения стабильности межфазного слоя в смеси вводят специальные компатибилизаторы, как правило, привитые и блок-сополимеры, увеличивающие прочность сцепления между фазами.

В промышленности смеси полимеров получают смешением расплавов или растворов полимеров. Более сложный вариант включает растворение

или набухание какого-либо полимера в подходящем мономере и последующую полимеризацию данного мономера.

Охватить весь ассортимент полимерных смесей, специфику их получения и комплекс свойств практически невозможно. Поэтому для пояснения достоинств этого технологического приема рассмотрим в качестве примера производство ударопрочного полистирола.

Полистирол характеризуется высокими величинами модуля упругости и прочности, но низкой ударной прочностью (см. подпараграф 7.1.2). Температура хрупкости полистирола близка к температуре стеклования, что определяет хрупкий характер его разрушения при обычных температурах эксплуатации и полное отсутствие пластичности. Поэтому насущной задачей является придание материалу требуемой ударной прочности и пластичности при сохранении присущих полимеру высоких значений модуля упругости и прочности.

Для получения ударопрочного полистирола измельченный бутадиен-стирольный каучук растворяют в стироле до концентрации 4–15%. Затем проводят полимеризацию стирола, которая сопровождается его прививкой на каучук. При степени превращения порядка 2–3% полимеризационная система расслаивается на стирольную фазу (раствор полистирола в стироле) и каучуковую (раствор каучука и привитого сополимера в стироле). При этом образование привитого сополимера протекает на границе раздела фаз. По завершении процесса получают материал, непрерывная фаза или матрица которого образована полистиролом, а дискретная — частицами каучука овальной формы размерами от 2 до 5 мкм. Привитой сополимер, сосредоточенный на поверхности каучуковых частиц, обеспечивает хорошую адгезию между фазами.

Прочностные свойства ударопрочного полистирола, а также теплостойкость, твердость, диэлектрические, реологические и другие характеристики задает полистирольная матрица. По этим показателям ударопрочный полистирол мало отличается от обычного полистирола. Высокую ударную прочность материала (от 35 до 70 кДж/м²) обеспечивают частицы каучука, которые эффективно «гасят» развитие трещин, возникающих в полистирольной матрице при ударных воздействиях. Ударопрочный полистирол применяют при изготовлении корпусов приборов и аппаратов, бамперов автомашин, различных емкостей и т.п.

7.1.5. Композиционные материалы

-
- **Композиционные материалы** — это многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлической, керамической, углеродной или другой матрицы, армированной волокнистыми (волокна, нитевидные кристаллы), слоистыми (пленки, ткани, пластины, войлок) и дисперсными элементами.
-

В последние два десятилетия в качестве армирующих наполнителей все чаще используют наночастицы. Подобный класс материалов обозначают как «наноккомпозиты». Подробнее о наноматериалах будет сказано в параграфе 7.3.

Требуемый комплекс эксплуатационных свойств достигается путем подбора состава и характеристик матрицы и армирующего компонента, их соотношения, а также размера, конфигурации, геометрии и ориентации армирующих элементов. Использование в одном материале нескольких матриц (*полиматричные композиты*) и (или) армирующих элементов (*гибридные композиты*) значительно расширяет возможность регулирования параметров конечного композиционного материала.

«Эра композитов» началась с середины XX в., когда были получены стеклянные волокна диаметром 2,5–5 мкм, обладающие небывалой прочностью. Эффект увеличения прочности волокна при уменьшении его диаметра связывают с тем, что при такой малой толщине эти волокна практически лишены дефектов. Позже такие же результаты были достигнуты для нитевидных кристаллов на основе Al_2O_3 , BeO, SiC, AlN, графита и т.д. Естественно, сразу же возникла проблема изготовления монолитного изделия с использованием подобных сверхвысокопрочных элементов. Для решения этой задачи волокна заливали в полимерную матрицу на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол.

Этот принцип приготовления композиционного материала используется и в настоящее время. Матрица обеспечивает монолитность композиционного материала, передачу и распределение механического напряжения в армирующем элементе, а также определяет теплопроводность, термо-, огне- и атмосферостойкость, стойкость к агрессивным средам и т.п. При этом нельзя исключать из рассмотрения и роль матрицы в формировании комплекса конструктивных свойств композита. Например, при использовании в качестве армирующих элементов однонаправленных волокон матрица отвечает за механический отклик композиционного материала при деформациях изгиба и сжатия, а высокопрочные волокна обеспечивают сопротивление механическому воздействию при деформации растяжения.

Таким образом, в композите реализуется своеобразное «разделение труда». Каждый элемент конструкции при определенных условиях эксплуатации выполняет конкретную функцию, в результате чего композиционный материал обладает комплексом свойств, недостижимым для индивидуальных компонентов. Остановимся более подробно на композиционных материалах, в которых матрицей служит полимер. Подобные композиты получили название «*армированные пластики*».

В качестве матрицы для армированного пластика используют практически весь ассортимент пластических масс: эпоксидные, фенолформальдегидные и полиэфирные смолы, кремнийорганические полимеры, (мет)акрилаты, полиамиды, полиимиды, фторопласты и т.п. В зависимости от химической природы армирующего элемента различают:

- *стеклопластики* (наполнитель — стекловолокно);
- *боропластики* (наполнитель — борное волокно);
- *асбобластики* (наполнитель — асбестовое волокно);
- *углепластики* (наполнитель — углеродное волокно) и др.

Армированные пластики, в которых армирующим элементом является волокно, называют *волокнистыми*, ткань — *текстолитами*, бумага — *гетинаксами*.

По характеру ориентации волокон различают *однаправленно*, *перекрестно* и *пространственно армированные пластики*.

Армированные пластики характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств, обусловленной заметными различиями в физико-механических характеристиках матрицы и армирующего элемента, а также характером распределения и геометрией последнего. Наиболее отчетливо анизотропия свойств проявляется в случае композитов, усиленных однонаправленными волокнами. Наблюдаемую анизотропию регулируют, меняя содержание волокон и их взаимное расположение в конечном изделии. Широкие возможности для такого регулирования предоставляет использование гибридных материалов, сочетающих армирующие компоненты различной природы, например стеклянные, борные и полимерные волокна, а также нитевидные монокристаллы.

В последние десятилетия все большее значение приобретают полимер-полимерные композиты, в которых и матрица, и усиливающий элемент имеют полимерную природу. Это позволяет в первую очередь значительно снизить вес конструкции без потери прочности, что чрезвычайно актуально для авиакосмической техники. Наиболее ярким примером воплощения этого подхода служат углерод-углеродные композиты, для которых в качестве матрицы используют углеродный пластик, а в качестве усиливающего компонента — углеродные волокна. Плотность таких композиционных материалов не превышает $1,6 \text{ г/см}^3$, а по прочности и термостойкости они способны конкурировать с лучшими сортами стали. Отметим, что углеродные композиты нашли применение и в медицине в качестве материала для протезирования, так как они обладают высокой совместимостью с кровью и тканями и не отторгаются организмом.

7.2. Функциональные полимерные материалы и полимеры специального назначения

До 1980-х гг. полимеры рассматривали, главным образом, как основу для производства конструкционных материалов с уникальным комплексом физико-механических характеристик, недостижимым при использовании низкомолекулярных химических соединений. В последние два десятилетия XX в. полимеры стали применять и как функциональные материалы в медицине, свето- и электротехнике, электронике, энергетике и т.д. На рубеже XX—XXI вв. была сформулирована концепция «умных» материалов (*smart materials*), способных обратимо менять свое поведение при изменении внешних условий, например температуры и влажности среды, или при воздействии механического, электрического, магнитного и других полей. Отсюда вытекает два основных направления использования «умных» материалов: в качестве *сенсоров*, чувствительных к какому-либо внешнему воздействию, и в качестве *актуаторов*, совершающих строго определенные действия при подаче контролирующего сигнала.

Спектр современных «умных» материалов довольно широк. К ним относят пьезоэлектрики, которые при деформации индуцируют электрический заряд на поверхности изделия (*прямой пьезоэффект*) или, наоборот, деформируются под действием внешнего электрического поля (*обратный пьезоэффект*); сплавы с памятью формы; магнито- и электрореологические жидкости и пр.

Главенствующую роль в развитии этого научно-технического направления играют полимеры, вследствие своей цепной макромолекулярной природы. Практически неограниченный набор конформаций, доступных для макромолекул, открывает широкие возможности для направленного регулирования механических и функциональных свойств конечного материала.

Каучук — самый простой пример «умного» полимерного материала. При растяжении каучука его прочность возрастает: иными словами, чем сильнее деформируют каучук, тем прочнее он становится (см. п. 4.2.4.4). Наблюдаемое упрочнение материала при увеличении механической нагрузки вытекает, естественно, из цепной химической природы каучука. Структура каучука представляет собой переплетенные, взаимопроникающие макромолекулярные клубки. На начальных стадиях растяжения сопротивление материала механическому воздействию определяется работой против межмолекулярных дисперсионных взаимодействий, энергия которых составляет величину порядка 5 кДж/моль. По мере увеличения деформации клубки разворачиваются, и макромолекулярные цепи ориентируются вдоль оси растяжения. В этом случае нагрузка практически полностью ложится на ковалентные связи основной цепи, энергия которых достигает 250 кДж/моль. Как результат сопротивление материала внешнему нагружению возрастает в несколько десятков раз. При разгрузке каучук обратимо возвращается в исходное состояние.

В настоящее время функциональные и «умные» полимерные материалы используют практически во всех областях техники. В качестве примеров рассмотрим лишь несколько научно-практических приложений подобных систем.

Электропроводящие полимерные материалы, производство которых получило бурное развитие начиная с 1970-х гг., находят широкое применение вследствие уникального сочетания высокой электропроводности, малого удельного веса, пластичности, прочности, способности к формовке и т.п.

Стратегия развития электропроводящих полимерных материалов включает:

1) разработку композитов, в которых традиционные электропроводящие соединения (графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) помещены в пластичную полимерную матрицу на основе термо- и реактопластов или каучуков;

2) синтез полисопряженных полимеров, таких как полифениленвинилен, полиацетилен, полианилин, полипирролы, политиофены и пр.

Путем соответствующей модификации (в первую очередь, допирования донорами или акцепторами электронов) электропроводность полисопряженных полимеров можно варьировать в пределах от уровня электропроводности полупроводников до уровня электропроводности металлов. Более того, некоторые сопряженные полимеры проявляют электролюминесцентные свойства: они светятся при прохождении электрического тока, и наоборот, поглощение света создает в них электрический заряд. Последнее, по сути дела, отражает принцип работы солнечных батарей. Например, полимерные листы из допированного полиацетилена преобразуют солнечную энергию в электрическую с коэффициентом полезного действия, сопоставимым с таковым кремниевых солнечных батарей.

Замена неорганических полупроводников и металлов полимерными материалами определила развитие новой области техники — молекулярной электроники. В рамках этого направления удается достичь высокой скорости действий в электронике и компьютерной технике, а также обеспечить возможность контроля электрических и оптических характеристик устройств и аппаратов.

Основным недостатком полисопряженных полимеров является хрупкость. Для придания конечному изделию необходимых механических свойств электропроводящие полисопряженные полимеры комбинируют с пластическими массами, получая в результате электропроводящие полимер-полимерные композиты. В простейшем варианте тонкие пленки хрупкого электропроводящего полимера наносят на пластичные полимерные носители из полиэтилена, (мет)акрилатов и т.д. Более сложные конструкции включают формирование перколированных электропроводящих слоев или каналов в объеме пластичных полимерных матриц.

Перспективы развития электропроводящих полимеров и композитов связаны с их использованием в конденсаторах, элементах памяти компьютеров, фотопреобразователях, аккумуляторах, упомянутых выше солнечных батареях и т.д.

Жидкокристаллические полимеры — быстро развивающийся класс современных полимерных материалов.

Жидкокристаллическое состояние — особое фазовое состояние вещества. Жидкие кристаллы сочетают текучесть жидкости с анизотропией оптических, электрических, магнитных и других свойств при отсутствии трехмерного дальнего порядка в расположении атомов и молекул. В связи с этим жидкокристаллическое состояние называют *мезоморфным состоянием* или *мезофазой*.

Различают *термотропные* и *лиотропные* жидкие кристаллы. Молекулы низкомолекулярных термотропных жидких кристаллов обладают стержне- или дискообразной формой. Примерами таких соединений служат производные ароматических соединений, в которых чередуются расположенные в *пара*-положении линейные структуры и бензолные кольца. Для этих веществ жидкокристаллическое состояние реализуется в температурном интервале между температурой плавления твердых кристаллов и *температурой просветления*, выше которой мутные жидкокристаллические образцы переходят в прозрачную изотропную жидкость вследствие плавления мезофазы.

Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении некоторых веществ (мыла, полипептиды, липиды, белки и др.) в определенных растворителях.

Особое место среди жидкокристаллических веществ занимают полимеры. Термотропные жидкокристаллические полимеры могут содержать мезогенные группы как в основной цепи (например, ароматические полиамиды), так и в качестве боковых групп (гребнеобразные полимеры). Использование лиотропного жидкокристаллического состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров является перспективным методом их ориентации с целью получения высокомодульных и высокопрочных полимерных материалов. Остановимся более подробно на функционировании гребнеобразных жидкокристаллических полимеров.

Эти полимеры содержат в каждом мономерном звене боковую мезогенную группу, ансамбль которых может образовывать жидкокристаллическую мезофазу. В отличие от низкомолекулярных жидкокристаллических веществ мезогенные группы в макромолекуле гребнеобразного полимера связаны между собой гибкой основной цепью, что облегчает их самоорганизацию с образованием жидкокристаллического состояния.

Химическую структуру гребнеобразного жидкокристаллического полимера можно усложнить, введя в качестве боковых заместителей хиральные, фотохромные, электроактивные и другие функциональные группы. Это достигается путем сополимеризации соответствующих мономеров и приводит к формированию уникального комплекса свойств, сочетающего оптическую активность, фото-, электро- и магниточувствительность, способность к образованию комплексов и т.д. В качестве примера приведем светоправляемые фотоактивные жидкокристаллические полимеры с фоторегулируемой надмолекулярной структурой. Падающий свет инициирует химические реакции в фотоактивных группах, которые выполняют роль «молекулярных переключателей», запускающих цикл структурно-химических превращений, таких как *цис-транс*-изомеризация, циклизация, димеризация и сшивание. Такие фотоактивные материалы используют для обратимой или необратимой черно-белой и цветной записи, хранения информации, для создания систем с оптической памятью, дисплейной технологии, оптоэлектроники, голографии, систем телекоммуникаций и т.д.

Полимерные гели. Яркими представителями функциональных и «умных» полимерных материалов являются *гели*. Полимерный гель представляет собой трехмерную сшитую сетку, способную поглощать объем жидкости, в сотни раз превышающий исходный объем полимера. В связи с этим на основе таких материалов выпускают суперабсорбенты, используемые в быту, например для производства памперсов, а также в сельском хозяйстве, строительстве, медицине и т.д. В качестве примера функционирования «умных» гелей рассмотрим их использование для ограничения водопритока при добыче нефти.

При бурении скважины вскрывают как нефте-, так и водоносные пласты. В результате на поверхность поступает смесь нефти с водой, причем объем воды может в три раза превышать объем добытой нефти. Возникает трудоемкая и дорогостоящая задача разделения указанных компонентов. Решение проблемы заключается в поиске системы, которая бы блокировала водоносные пласты, не препятствуя течению нефти.

С этой целью разработаны полимеры, основная цепь которых построена из гидрофильных звеньев, а боковые ответвления — из гидрофобных. Такие полимеры в водных средах способны формировать физический гель, узлами которого являются гидрофобные агрегаты. Для направленного регулирования процесса формирования геля в систему вводят водорастворимый ингибитор гелеобразования. При закачивании такой композиции в скважину при контакте с нефтью нерастворимый в ней ингибитор остается в системе и предотвращает образование геля, не препятствуя, таким образом, течению нефти. По достижении водоносного слоя водорастворимый ингибитор вымывается из композиции, в результате чего происходит гелеобразование, и образующийся гель блокирует место притока воды.

Использование функциональных полимеров и «умных» материалов на их основе, конечно, не ограничивается приведенными примерами. Это направление науки о полимерах непрерывно расширяется, охватывая всё новые и новые области практического применения.

7.3. Полимеры для нанотехнологии и индустрии наноматериалов

Появление в конце XX в. нового поколения методов исследования (электронная микроскопия высокого разрешения, зондовая сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.д.) сделало возможным изучение малых ансамблей атомов и молекул. В результате были сформулированы представления о том, что поведение и свойства таких малых ассоциатов коренным образом отличаются от поведения и свойств как индивидуальных частиц, так и макроскопических систем, образующих фазу. Исходя из размерности указанных ассоциатов (десятые доли нанометра — сотни нанометров), эти структурные образования называли *наноструктурами*, а соответствующий раздел химии — *нанохимией*.

Согласно устоявшейся терминологии для обозначения наноструктурных образований используют понятия «наночастица» и «нанореактор». Первое из них просто указывает на то, что данная структурная единица по размеру является нанометрическим объектом. Второе же определяет функцию наночастицы, т.е. комбинацию физических и химических свойств, специфических для наноразмерных структур. Отметим, что нанореакторами могут служить и пустоты нанометрового размера в пористых материалах.

В последнее десятилетие сложились довольно четкие представления о строении и функционировании наноструктур в металлических и неорганических системах, углеродных материалах и т.п. В этом параграфе обсудим особенности наноструктур в полимерных телах.

Основа полимерного состояния вещества — макромолекула характеризуется ярко выраженной структурной организацией. Мономерные звенья, связанные в единую цепную конструкцию, формируют статистический сегмент, длина которого для гибкоцепных полимеров составляет единицы нанометров. Совокупность сегментов формирует собственно макромолекулу, контурная длина которой для карбоцепного полимера, построенного из одианарных углерод-углеродных связей, со степенью полимеризации 10^4 равна 250 нм.

Вследствие взаимного вращения химических связей основной цепи макромолекула принимает широкий набор конформаций, например конформацию макромолекулярного клубка (см. параграф 1.4). Размеры макромолекулярного клубка гибкоцепного полимера, оцениваемые как среднеквадратичное расстояние между концами цепи, лежат в пределах от нескольких десятков до ста нанометров.

В твердом полимерном теле происходит формирование надмолекулярных структур: кластеров в случае аморфных полимеров и кристаллитов для кристаллизующихся полимеров. Согласно экспериментальным оценкам размер кластеров в аморфных полимерах (см. подпараграф 4.2.1, рис. 4.2) составляет величину порядка десятка нанометров. Тот же порядок величины (10—20 нм) характерен для толщин ламелярных кристаллитов в кристаллических полимерах (см. подпараграф 4.3.1, рис. 4.26).

Таким образом, структура полимерного тела представляет собой сложную иерархию структурных уровней нанометрического масштаба. В связи с этим в настоящее время полимеры трактуют как естественные наноструктурированные системы или как естественные нанообъекты.

Применение полимеров для нужд современной нанотехнологии развивается по нескольким направлениям. Так, полимеры могут быть использованы как инертные матрицы для стабилизации неорганических, керамических и металлических нанодисперсий с целью предотвращения агрегации наночастиц и сохранения уникальных свойств, присущих наносостоянию указанных химических соединений.

За последние два десятилетия проводилось много исследований, результаты которых свидетельствуют о том, что наночастицы могут служить эффективными модификаторами комплекса свойств полимеров. При этом для достижения требуемого эффекта необходимы чрезвычайно малые количества наномодификатора. Так, например, модификация полиметилметакрилата углеродными нанотрубками (0,04 масс. %) приводит к увеличению ударной прочности полимера в 1,8 раза. Аналогичные результаты наблюдаются при модификации полимеров наночастицами аэросила, талька, SiO_2 , каолина и т.п.

Процесс введения в полимер наномодификаторов на стадии синтеза или переработки значительно осложнен слипанием и агрегацией наночастиц, что в заметной мере снижает эффективность модификатора. Один из вариантов решения этой проблемы связан с поверхностной модификацией нанодисперсных неорганических систем за счет прививки на поверхность частиц полимерного нанослоя, что позволяет улучшить стабильность нанодисперсий, а также совместимость наномодификатора с полимерной матрицей. В другом варианте синтез наночастиц проводят непосредственно в полимерной матрице, например формирование наночастиц SiO_2 в полипропилене путем гидролиза предварительно введенного в полимер тетраалкоксисилана. Развитие этого направления ведет к созданию полимер-неорганических гибридных нанокompозитов.

Формирование в полимере нанореакторных зон возможно и путем физической модификации материала. Здесь одним из наиболее эффективных методов является вытяжка волокон или пленок в соответствующих жидких средах — *крейзинг*. В результате наряду с ориентацией полимера в нем возникает система дискретных или взаимопроникающих пор размерами от 1 до 15 нм. Общая пористость материала достигает 60%, а удельная поверхность пор — 100 м²/г. Такие пористые полимерные материалы используют как высокоэффективные сорбенты, нанопористые фильтры, мембраны и субстраты, дышащие и водонепроницаемые пленки и т.д.

Крейзинг позволяет вводить в поры полимерного материала низкомолекулярные целевые добавки (красители, антипирены, репелленты, биологически и физиологически активные вещества и пр.), а также их комбинации. Очевидно, что вследствие физического размера пор указанные ингредиенты диспергированы в конечном материале до наноразмеров.

Введение в пористую структуру различного рода прекурсоров (например, соли и оксиды металлов) определяет возможность проведения химических реакций непосредственно в наноразмерных зонах пористого мате-

риала для создания в конечном итоге металл-полимерных нанокомпозитов. Если ввести в поры данного полимера какой-либо мономер, то его последующая полимеризация приводит к формированию полимер-полимерных композиций с дисперсией компонентов на нанометрическом уровне.

Таким образом, полимеры представляют собой естественные наноструктурированные объекты, в которых тип, характер и размеры наноструктур можно варьировать в широких пределах, как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полимера, а также путем физической и физико-химической модификации конечного материала.

В настоящее время полимеры являются неотъемлемым компонентом широкого круга перспективных нанокомпозитов и гибридных наноматериалов. Дальнейшие разработки научно-технологических принципов нанохимии и нанотехнологии открывают неограниченные возможности расширения областей практического применения полимерных систем.

Список рекомендуемой литературы

1. *Киреев, В. В.* Высокомолекулярные соединения : учебник / В. В. Киреев. — М. : Юрайт, 2013. — 602 с.
2. *Семчиков, Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения : учебник / Ю. Д. Семчиков. — М. : Академия, 2005. — 612 с.
3. *Иржак, В. И.* Архитектура полимеров : монография / В. И. Иржак. — М. : Наука, 2012. — 368 с.
4. *Сергеев, Г. Б.* Нанохимия : монография / Г. Б. Сергеев. — М. : Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.
5. *Аскадский, А. А.* Введение в физикохимию полимеров : учебник / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. — М. : Научный мир, 2009. — 547 с.
6. *Кулезнев, В. Н.* Химия и физика полимеров : учебник / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. — М. : КолосС, 2014. — 368 с.
7. *Власов, С. В.* Основы технологии переработки пластмасс : учеб. пособие / С. В. Власов, В. Н. Кулезнев. — М. : Мир, 2006. — 600 с.
8. *Гуль, В. Е.* Структура и механические свойства полимеров : учебник / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. — М. : Лабиринт, 1994. — 367 с.
9. *Платэ, Н. А.* Основы химии и технологии мономеров : учебник / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. — М. : Наука, 2002. — 696 с.
10. *Sperling, L. H.* Introduction in Physical Polymer Science / L. H. Sperling. — New York : Wiley, 2006. — 866 p.
11. *Teraoke, I.* Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties / I. Teraoke. — New York : Wiley, 2002. — 360 p.
12. *Odian, G.* Principles of Polymerization / G. Odian. — New York : City University of New York, 2004. — 812 p.
13. *Stevens, M. P.* Polymer Chemistry. An Introduction / M. P. Stevens. — Oxford : Oxford University Press, 1999. — 551 p.
14. *Young, R. J.* Introduction to Polymers / R. J. Young, P. A. Lovell. — Boca Raton: CRC Press, 2011. — 688 p.
15. *Cowie, J. M. G.* Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials / J. M. G. Cowie, V. Arrighi. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 520 p.

Предметный указатель

- 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил 203
- Аддитивная полимеризация 259
- Азотсодержащие полимеры 21
- Активаторы 301
- Активность карбкатионов 215
- Активные центры 212, 215
- Алкоголиз 293
- Аллиловые мономеры 207
- Аморфизованные полимеры 180
- Аморфные полимеры 139
- Аналитическое фракционирование 87
- Аниониты 107
- Анионная полимеризация 199, 219, 308
- Анионная сополимеризация 231
- Анионная теломеризация 266
- Аномалия вязкости 169
- Антиоксиданты 300
- Армированные пластики 326
- Ароматические углеводороды 18
- Атактические полимеры 233
- Атактический изомер 28
- Бессерная вулканизация 301
- Биметаллический механизм 236
- Блок- и привитая сополимеризация 305
- Блок-сополимеры 24, 225, 305
- Верхняя критическая температура растворения 56
- Верхняя предельная температура полимеризации 201
- Виниленовые полимеры 19
- Винилиденные полимеры 19, 27
- Виниловые мономеры 205
- Виниловые полимеры 19, 27
- Вириальные коэффициенты 68
- Вириальные уравнения 68
- Внутримолекулярные превращения 289
- Волокна 24
- Волокнообразующие полимеры 24
- Время релаксации 151
- Вторичная структура 118
- Второй вириальный коэффициент 68
- Вулканизация 155, 300, 319
- Вынужденная эластичность 167
- Высокоэластическое состояние 14, 144, 146
- Вязкость 79
- Вязкотекучее состояние 168
- Вязкоупругость 137
- Газофазная полимеризация 239
- Гауссовы цепи 37
- Гели 53
- Гель-проникающая хроматография 91
- Гель-фильтрация 91
- Гель-эффект 212
- Гетерогенное зародышеобразование 177
- Гетерополиконденсация 241
- Гетерофазная сополимеризация 229
- Гетероцепные полимеры 20
- Гибкость 33
- Гидролиз 293
- Гиперразветвленные полимеры 22
- Гистерезис 156
- Гомогенное зародышеобразование 177
- Гомополиконденсация 241
- Гомополимеры 23
- Гомоцепные полимеры 20
- Гош-конформация 32
- Градиентные полимеры 24
- Градиентные сополимеры 225
- Гребнеобразные полимеры 22
- Двухтяжевые полимеры 23
- Деградационная передачи цепи 208
- Дендримеры 22, 266
- Деполимеризация 295
- Деструкция 291
- Деструкция по закону случая 292
- Деформация 136
- Диаграмма Зимма 98
- Дивергентная схема 266
- Диеновые полимеры 18, 30
- Диизотактические полимеры 28
- Динамическое светорассеяние 99
- Динамометрическая кривая 155

- Динамометрический метод исследования 155
Дисиндиотактические полимеры 29
Диспропорционирование 206, 211
Дитактические полимеры 28
Дифференциальные функции ММР 46
Дифференциальная числовая (весовая) функция ММР 46
Долговечность 193
Дублирование 304
- «Живая» анионная полимеризация 262
«Живая» катионная полимеризация 262, 309
«Живая» полимеризация 213
«Живая» радикальная полимеризация 262
«Живые» цепи 224
Жидкокристаллические полимеры 329
- Закалка 180
Закон Вант-Гоффа 63
Закон Гука 137
Закон Ньютона 80, 137
Закон Пуазейля 81
Закон Рауля 63
Замедляющий эффект соседа 282
Зародышеобразование 177
Заторможенное внутреннее вращение 33
Звездообразные полимеры 22
- Идеальный раствор 61
Изо-изомер 233
Изоионная точка 128
Изоионное набухание 124
Изотактический стереоизомер 28
Изотерма кристаллизации 179
Изотермическая кристаллизация 178
Изоэлектрическая точка 126
Ингибиторы 206
Индикатриса рассеяния 95, 97
Инифертерная полимеризация 263
Инифертеры 263
Инициаторы катионной полимеризации 213
Инициирование 203, 214
Интегральная весовая функция ММР 47
Интегральная числовая функция ММР 47
Интегральные функции ММР 46
Интербиополиконденсация 242
Интерполиэлектролитные реакции 130
Интерполиэлектролитный солевой комплекс 130
- Интерсополиконденсация 242
Иониты 107
Ионная полимеризация 199, 212
Ионная сила раствора 122
Ионная сополимеризация 230
Ионная теломеризация 266
Ионные жидкости 269
Ионообменные смолы 107
Исключенный объем макромолекулы 77
Искусственные полимеры 17
Истинно асимметрический атом углерода 26
- Катализаторы Циглера – Натта 235
Катиониты 107
Катионная полимеризация 199, 213
Катионная сополимеризация 231
Катионная теломеризация 266
Каучуки 24, 146
Кинетика полимеризации 223
Кинетика радикальной полимеризации 209
Кинетическая гибкость 34
Кинетическая единица 140
Кинетическая цепь 210
Кинетический сегмент 42
Кислородсодержащие полимеры 21
Кислотный гидролиз 289
Кислоты Льюиса 213, 261
Классы конденсационных полимеров 243
Коллаген 305
Кольцевые сферолиты 174
Комплексно-радикальная полимеризация 260
Композиционная неоднородность 227, 277
Конвергентная схема 266
Конверсионная композиционная неоднородность 227
Константа самопередачи 208
Константа Хаггинса 83
Конструкционные материалы 317
Контролируемая радикальная полимеризация 263
Конфигурационный эффект 283
Конфигурация 25
Конформационные эффекты 284
Конформация 31
Концентрационный эффект 285
Концентрация кроссовера 55
Концентрированные растворы 55, 85
Кооперативные реакции 129
Кооперативные системы 129

- Кооперативный конформационный переход 118
Координационно-ионная полимеризация 199
Координационно-ионный механизм 234
Коэффициент механических потерь 157
Коэффициент набухания макромолекул 77
Коэффициент полидисперсности 44, 45
Крейзинг 332
Кристаллизация 174
Кристаллиты 173
Кристаллическое фазовое состояние 171
- Ламели 173
Лестничные полимеры 22, 23
Линейная вязкоупругость 156
Линейная поликонденсация 243, 251
Линейные полимеры 22
Локальная изомерия 25
- Макроионы 104
Макромолекулы 12
Малоугловое рассеяние 98
Материальная цепь 211
Мгновенная композиционная неоднородность 227
Межмолекулярная реакция 300
Межфазная необратимая поликонденсация 252
Межфазная поликонденсация 252
(Мет)акрилаты 18
Металлорганические катализаторы 236
Металлоценовые катализаторы 255
Металлоцены 255
Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла 258
Метод изоионного разбавления 124
Механический сегмент 42
Механохимический метод 313
Модель атермического раствора 63
Модель концевой звена 226
Модель Максвелла 137, 151
Модель регулярного раствора 67
Модель свободно сочлененной цепи 36
Модель Фойгта — Кельвина 138
Модель Фойгта — Кельвина 154
Модель цепи с фиксированными валентными углами 39
Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением 39
Модуль накопления 160
Модуль потерь 160
Модуль упругости 160
Молекулярно-массовое распределение 44
Мономерное звено 12
Мономеры 219
Монометаллический механизм 237
Монотактический полимер 28
- Набухание 52
Надмолекулярные эффекты 286
Наибольшая ньютоновская вязкость 168
Наименьшая ньютоновская вязкость 169
Напряжение 136
Натуральный каучук 307
Невозмущенные размеры 76
Необратимая поликонденсация 246, 247
Неограниченное набухание 53
Неорганические полимеры 18, 20
Неравновесная поликонденсация 243, 246
Нижняя критическая температура растворения 57
Нижняя предельная температура полимеризации 201
Новолаки 304
- Обратимая гомополиконденсация 249
Обратимая поликонденсация 245, 246
Обрыв цепи 206
Ограниченное набухание 53
Органические полимеры 18
Ориентационное упрочнение 189
Ориентация 156
Осмоз 59
Осмотическое давление раствора 59
Отверждение 302
Отжиг 186
Относительная вязкость 81
Отношение Доннана 111
Отношения Рэлея 95
Отрицательное отклонение от идеального поведения 66
- Параметр Хаггинса 67, 73
Первый вириальный коэффициент 68
Передача цепи 207, 222
Периодические сополимеры 225
Персистентная длина 43
Пластики 24
Пластификатор 14
Пластификаторы 170
Пластификация 170, 319
Пластическая деформация 142
Пластические массы 320

- Плохой растворитель 70
Повторяющееся звено 12
Ползучесть 151, 152
Поли(4-винилпиридин) 285
Полиакриламид 261
Полиакриловая кислота 291
Полиакрилонитрил 261, 289, 290
Полиамиды 19, 243, 293, 313
Полиамфолиты 24, 106
Полиацетали 243
Поливинилацетат 290, 306
Поливинилен 290
Поливиниловый спирт 287
Поливинилхлорид 290
Полидисперсные соединения 44
Полидифенилметилметакрилат 281, 288
Полиимиды 244
Поликарбонаты 19
Поликислоты 104
Поликонденсация 198, 240
Поликонденсация в расплаве 251
Поликонденсация в растворе 252
Полимераналогичные превращения 274
Полимеризационно-деполимеризационное равновесие 202
Полимеризацию в растворе 238
Полимеризацию в суспензии 239
Полимеризация 198
Полимеризация в массе 238
Полимеризация в эмульсии 239
Полимеризация с раскрытием цикла 255
Полимерные гели 330
Полимерные кислоты 24
Полимерные основания 24
Полиметилакрилат 297
Полиметилметакрилат 296, 307
Полимочевины 20, 243
Полинитрилы 20
Полиоксиметилен 293
Полиолефины 18, 313
Полиоснования 106
Полипропилен 298
Полипропиленоксид 29, 307
Полисоли 106
Полистиролсульфокислота 286
Полисульфиды 21
Полисульфоны 21
Политетрафторэтилен 306
Полиуглеводороды 244
Полиуретаны 19, 243
Полишиффовые основания 243
Полиэлектролитное набухание 123
Полиэлектролиты 24, 104
Полиэтилен 257, 286
Полиэтиленоксид 307
Полиэтиленполиамины 302
Полиэтилентерефталат 293
Положительное отклонение от идеального поведения 66
Полукристаллические полимеры 173
Полуразбавленные растворы 55, 68, 85
Постметаллоцены 256
Постоянная Флори 84
Правило мольных долей 170
Правило объемных долей 170
Правило фаз Гиббса 55
Предел вынужденной эластичности 167
Предел рекристаллизации 189
Препаративное фракционирование 87
Приведенная вязкость 82
Приведенное осмотическое давление 63
Привитые сополимеры 24, 225, 305
Принцип квазистационарности 210
Принцип температурно-временной суперпозиции 162
Принцип Флори 210, 247
Природные полимеры 16
Пространственные полимеры 23
Простые и сложные полиэфиры 19
Простые полиэфиры 243
Проходные цепи 140, 173
Псевдоасимметрический атом углерода 26
Псевдоживая радикальная полимеризация 263, 309
Псевдоидеальное состояние 71
Равновесие Доннана 110
Равновесная концентрация мономера 202
Равновесная поликонденсация 243, 246
Равновесная температура плавления 176
Радиальные сферолиты 174
Радикальная полимеризация 199, 203, 233
Радикальная полимеризация с обратной деактивацией цепи 263
Радикальная сополимеризация 225
Радикальная теломеризация 265
Разбавленные растворы 68, 85
Разбавленный раствор 54
Разветвленная поликонденсация 243
Разветвленные полимеры 22
Реагенты Фриделя — Крафта 213
Реактопласты 24, 321
Реакции внутримолекулярной циклизации 290

- Реакции вырожденной (обратимой) передачи цепи 264
Реакции обратимого обрыва 263
Реакции обратимого переноса атома или группы 264
Реакции ограничения роста цепей 222
Реакции сшивания 300
Резиты 303
Резолы 303
Рекомбинация 211
Рекомбинация радикалов 206
Рекристаллизация 189
Релаксация 137
Релаксация деформации 151, 152
Релаксация напряжения 151
Решетчатая модель 61
Рост кристаллов 177
Рост цепи 205, 215, 220
- Сверх- и высокоразветвленные полимеры 267
Сверхкритический CO₂ 268
Сверхкритическое состояние 267
Свободный объем 164
Связанные (или сконденсированные) противоионы 108
Сегмент Куна 41
Серная вулканизация 300
Серосодержащие полимеры 21
Сетка зацеплений 139
Сетчатые полимеры 22, 23
Синдио-изомер 233
Синдиотактический стереоизомер 28
Синтетические полимеры 17
Сконденсированные на макроионе противоионы 125
Скорость инициирования 209
Скорость роста цепи 209
Сложные полиэфиры 243
Случайные полимеры 23
Случайные сополимеры 224
Сокализатор 214
Сополиконденсация 242
Сополимеризация 224
Сополимеры 23
Составные звенья 12
Средневесовая молекулярная масса 44, 46
Средневязкостная молекулярная масса 86
Среднечисловая молекулярная масса 44, 46
Средние молекулярные массы 44
Стабилизаторы 299
Стабилизация полимеров 299
- Статистические полимеры 23
Статистические сополимеры 224
Статистический сегмент 41
Статическое светорассеяние 95
Стеклование 163
Степень кристалличности 174
Степень набухания 53
Степень переохлаждения 175
Степень полимеризации 12, 44, 210, 274
Степень свернутости 38
Стереои́зомерия 26
Стереорегулярные макромолекулы 232
Стереоспецифическая полимеризация 232
Стирол 230
Стиромаль 261
Студни 53
Сферолиты 173
Схема $Q-e$ 230
Сшиватели 15
Сшитые полимеры 22
Сшитый каучук 155
- Тактичность 27
Тангенс угла механических потерь 160
Твердофазная полимеризация 239
Теломеризация 265
Температура плавления 182
Температура стеклования 144, 161, 163
Температура текучести 140, 144
Температура хрупкости 167
Теория Гриффита 192
Теория Журкова 193
Теория Рэлея 94
Теория Флори — Хаггинса 63
Термическая деструкция 295
Термодеструкция 295
Термодинамическая вероятность 148
Термодинамическая гибкость 34
Термодинамическое качество растворителя 69
Термомеханический метод исследования 143
Термоокислительная деструкция 298
Термопласты 24, 321
Термоэластопласты 320
Тета-растворитель 70
Тета-состояние 71
Тета-температура 71
Точка азеотропа 228
Транс-конформация 32
Трео-диизотактический полимер 28
Трехмерная поликонденсация 250, 253
Турбидиметрическое титрование 89

- Угол заторможенного внутреннего вращения 33
Ударная вязкость 321
Ударная прочность 321
Удельная вязкость 82
«Умные» материалы 327
Упругость 146
Уравнение Больцмана 148
Уравнение Вильямса — Ландела — Ферри 163
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха 114
Уравнение Дебая 96
Уравнение Колмогорова — Авраами 179
Уравнение Марка — Куна — Хаувинка 85
Уравнение состава сополимера 226
Уравнение состояния полимерного раствора 68
Уравнение состояния раствора 59
Уравнение Флори — Фокса 84
Уравнение Хаггинса 82
Уравнение Эйнштейна 83
Уравнение Эйнштейна — Стокса 100
Ускорители 301
Ускоряющий эффект соседа 281
Условие квазистационарности 209
Условно непротекаемые клубки 84
Усталость материала 193
- Фазовая диаграмма 55
Фенолформальдегидные смолы 303
Фибрилла 188
Фибриллярные кристаллы 173
Физическая деструкция 292
Флуктуационная сетка 139
Фракционирование 87
Фракционное осаждение 89
Фракционное растворение 89
Функции молекулярно-массового распределения 46
- Функциональные материалы 317
Характеристическая вязкость 83
Химическая деструкция 292
- Целлюлоза 275, 293
Цепная деструкция 293
Цепь с постоянной кривизной 43
Циклизация 246
Цис-транс-изомерия 26
- Чередующиеся полимеры 23
Чередующиеся сополимеры 225, 260
Число Деборы 142
- Широкоугловое рассеяние 98
- Щелочной гидролиз 289
- Эксклюзионная (ситовая) хроматография 91
Эластомеры 24, 146
Электрооакцепторные заместители 213, 219
Электронодонорные заместители 213
Электропроводящие полимерные материалы 328
Электростатические эффекты 287
Элементоорганические полимеры 18, 20
Эритро-диизотактический полимер 28
Эфиры полиметакриловой кислоты 288
Эффект Доннана 111
Эффект соседних звеньев 278
Эффект цепи 277
Эффективность инициирования 205
- \bar{z} -средняя молекулярная масса 46

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru

Учебное издание

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебник и практикум для академического бакалавриата

Под редакцией доктора химических наук, профессора,
члена-корреспондента РАН А. Б. Зезина

Формат 70×100 ¹/₁₆.
Гарнитура «PetersburgC». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 26,35. Заказ № 6318, 20 экз.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru