

С 308

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Ю. Д. СЕМЧИКОВ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Допущено
Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 011000 «Химия»
и направлению 510500 «Химия»*

X 99
БІБЛІЯТЭКА
БЕЛДЗЯРЖ-
УНІВЕРСІТЭТА

1738633

УДК 541.64
ББК 24.7я73
С30

Рецензенты:

доктор хим. наук, профессор, засл. деятель науки РФ *В. П. Шibaев*,
доктор хим. наук, профессор, засл. деятель науки РФ *В. П. Зубов*,
академик РАН *Г. А. Абакумов*

Семчиков Ю. Д.

С30 Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов / Юрий Денисович Семчиков. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.

ISBN 5-7695-1432-9

В учебнике рассмотрены современные представления о строении, свойствах, синтезе и химических превращениях полимеров, приведены сведения о важнейших природных и синтетических полимерах. Книга содержит все основные разделы физики и химии полимеров включая сведения о последних достижениях в этих областях. Широкий охват материала, наряду с фундаментальностью, доступностью и иллюстративностью изложения, позволит читателю и, прежде всего, студенту, сформировать полную и ясную картину о физической природе и особенностях полимерного состояния вещества, не прибегая к разрозненным сведениям из отдельных учебных пособий.

Учебник предназначен для студентов и аспирантов химических факультетов университетов, а также для студентов и аспирантов химических специальностей других вузов, научных сотрудников и инженеров, работающих в области ВМС.

УДК 541.64
ББК 24.7я73

ISBN 5-7695-1432-9

© Семчиков Ю. Д., 2003
© Издательский центр «Академия», 2003

ОТ АВТОРА

Данный учебник предназначен для обучения студентов химических факультетов университетов по специальности 011000 «Химия» в рамках преобладающей в стране многоуровневой системы образования. Другими словами, он в равной степени может быть использован будущими бакалаврами, магистрами или студентами, выбравшими традиционную пятилетнюю форму обучения. Согласно сложившейся практике, в большинстве случаев они слушают один и тот же курс «Высокомолекулярные соединения» единым потоком. Для его усвоения в полном объеме необходимы предварительное знакомство с курсами «Органическая химия», «Физика», «Физическая химия» и элементарные знания в области высшей математики.

Учебник в целом соответствует новой программе «Высокомолекулярные соединения», разработанной на одноименной кафедре МГУ. Его основное содержание составляют так называемые базовые знания, при этом особое внимание уделено тем из них, которые раскрывают физическую природу уникальных свойств полимеров. Соответствующие разделы, касающиеся молекулярной физики, упругости и вязкоупругости полимеров, сведены в отдельную главу. В книге приводится также материал, отражающий последние достижения науки о полимерах. Во многих случаях он сопровождается постраничными ссылками, что позволит проявившим интерес студентам получить информацию «из первых рук».

Основной мотив, побудивший меня написать эту книгу, связан с отсутствием до настоящего времени современного учебника для университетов по высокомолекулярным соединениям. Это обстоятельство снижает качество преподавания и создает угрозу утраты бесценного опыта старшего поколения, внесшего значительный вклад в развитие науки о полимерах. Мой 30-летний опыт лектора свидетельствует о том, что полноценное преподавание курса возможно при наличии нескольких учебников, каждый из которых имеет свою сильную сторону.

В заключение я хотел бы выразить глубокую благодарность всем, кто помогал мне в создании книги: академику В. А. Кабанову – за поддержку и ценные советы, моим коллегам профессору Л. А. Смирновой, профессору Д. Н. Емельянову, доценту С. Д. Зайцеву, доценту Н. А. Копыловой, аспиранту Ю. Е. Беганцовой за помощь в подборе материала, оформлении и проверке рукописи.

ГЛАВА I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

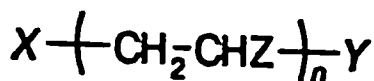
1.1. Особенности полимерного состояния вещества

1.1.1. Полимеры и наука о полимерах

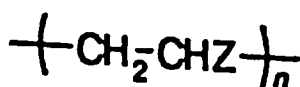
В зависимости от величины относительной молекулярной массы, далее называемой просто молекулярной массой, химические соединения подразделяют на три группы: низкомолекулярные соединения $M < 10^3$, смолы $10^3 < M < 10^4$, высокомолекулярные соединения $10^4 < M < 10^6$. Эти границы достаточно условны, они скорее отражают порядок величины, характерной для каждой группы. Молекулы высокомолекулярных соединений называются макромолекулами. Как правило, они состоят из большого количества повторяющихся звеньев, т. е. одинаковых групп атомов. Высокомолекулярные соединения называются полимерами, если их макромолекулы построены из повторяющихся звеньев одного типа, и сополимерами, если — из нескольких. Аналогично определяются смолы как олигомеры и соолигомеры. Соединения, из которых получают (со)полимеры и (со)олигомеры, называются мономерами. Корни этих названий взяты из греческого языка, в котором «мер» означает «часть», «поли» — «много», «олиго» — «мало», «моно» — «один».

Процесс образования макромолекул из мономеров называется полимеризацией. В зависимости от механизма этой реакции мономеры объединяются в макромолекулы без изменения химического состава или с незначительными изменениями. Мономеры или мономерные остатки, последовательно связанные в макромолекулу, называются мономерными звеньями. Число мономерных звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации.

Рассмотрим на примере виниловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CHZ}$, где Z — алкил, арил или любой другой заместитель, общую формулу полимера и олигомера:



где n — степень полимеризации, X и Y — концевые группы. Принципиальным отличием олигомеров от полимеров является зависимость физических свойств первых от n и природы X и Y. Поэтому приведенная выше формула применяется в основном к олигомерам, в случае полимеров используется упрощенный вариант:



Наука о полимерах стала развиваться как самостоятельная область знания к началу Второй мировой войны и сформировалась как единое целое в 50-х гг. XX столетия, когда была осознана роль полимеров в развитии технического прогресса и жизнедеятельности биологических объектов.

Она тесно связана с физикой, физической, коллоидной и органической химией и может рассматриваться как одна из базовых основ современной молекулярной биологии, объектами изучения которой являются биополимеры.

Невозможно перечислить всех ученых, внесших вклад в формирование новой науки. Мы можем лишь упомянуть некоторых из тех, чьи имена связаны с развитием ключевых представлений: Г. Штаудингер, Г. Маркштейн, П. Флори, Г. А. Александров, Ю. П. Лазуркин, В. А. Каргин, М. Ф. Волькенгибкости макромолекул, позволили установить цепной характер и механизм основные свойства полимеров и их растворов. Мы не можем также не упомянуть тех ученых, чьи работы привели к открытию полимеров, получивших широкое практическое применение. И в данном случае невозможно перечислить всех ученых и инженеров, трудами которых созданы наиболее распространенные материалы нашего времени. Упомянем лишь Л. Бакеланда, организовавшего в 1906 г. первое производство синтетического полимера – фенолформальдегидной смолы, а также У. Карозерса, К. Циглера и Д. Натта, открывших человечеству мир полиамидов и полиолефинов.

1.1.2. Различия в свойствах высоко- и низкомолекулярных соединений

Макромолекулы полимеров, в отличие от молекул низкомолекулярных веществ, являются нелетучими, для них характерны меньшие скорости диффузии, а для растворов полимеров характерны меньшие значения коллигативных свойств по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Однако наиболее значительные и принципиальные различия в свойствах высоко- и низкомолекулярных соединений возникают лишь при сочетании большой молекулярной массы с цепным строением макромолекул. Практически все полимеры, производимые промышленностью, и природные полимеры органического происхождения являются цепными. Это означает, что длина макромолекулы намного больше ее поперечного размера. Насколько больше? Это легко оценить, если допустить, что молекулы мономеров, из которых образуются макромолекулы, имеют форму, близкую к сферической. В этом случае поперечный размер макромолекулярной цепи равен диаметру молекулы мономера l , а длина вытянутой цепи L , называемой контурной, равна:

$$L = nl, \quad (1.1)$$

где n – число мономерных звеньев в цепи, равное отношению молекулярной массы полимера и мономера. Наиболее ценные свойства цепных полимеров в полной мере проявляются при $M > 10^5$. Типичные мономеры, из которых получают крупнотоннажные полимеры, имеют молекулярную массу порядка 10^2 . Отсюда следует, что характерным признаком макромолекул цепных полимеров является:

$$(L/l) \geq 10^3. \quad (1.2)$$

Цепное строение макромолекул приводит к анизотропии свойств кристаллических, жидкокристаллических и ориентированных аморфных полимеров. Это явление используется на практике, в частности, при получении прочных волокон и пленок полимеров. Способность к волокну- и пленкообразованию является одним из наиболее ценных потребительских свойств полимеров.

К уникальным фундаментальным свойствам полимеров относятся высокоэластичность и вязкоупругость. Первое проявляется в больших обратимых деформациях – до 800 % под действием малых нагрузок. Это свойство реализуется в таких полимерных материалах как каучук и резина. Второе подразумевает проявление полимерами свойств, присущих твердому телу и жидкости, т.е. сочетание обратимой и необратимой (течение) деформаций. Вязкоупругость приводит к пластичности и пониженной хрупкости полимерных материалов, называемых пластиками, поскольку необратимое перемещение макромолекул под нагрузкой вызывает релаксацию напряжения и предотвращает материал от разрушения.

Для растворов полимеров характерны набухание, при котором объем растворяемого полимера может увеличиваться на порядок и более, большая вязкость и способность к гелеобразованию. Часто достаточно 1–2 % растворенного вещества, например желатины, чтобы раствор потерял текучесть.

Особенности химического поведения макромолекул также связаны с их цепным строением. Это обстоятельство предопределяет повышенную вероятность протекания кооперативных процессов, например, при образовании интерполимерных комплексов, в том числе полиэлектролитных, в которых связаны макромолекулы разной химической природы, а также зависимость реакционной способности функциональных групп цепи от природы соседних звеньев.

Макромолекулы можно рассматривать как исключительно емкие ячейки для хранения информации, которая может быть зашифрована в виде определенной последовательности расположения различных атомных групп вдоль цепи. Этот принцип реализован в природе, где генетическая информация записывается в виде последовательности расположения звеньев, содержащих пуриновые и пиримидиновые основания в макромолекулах дезоксирибонуклеиновой кислоты.

Довольно часто макромолекулы могут быть разветвленными или «сшитыми» между собой химическими связями. Это обстоятельство не лишает полимеры их специфических свойств, отмеченных выше, если длина отрезков цепи, заключенных между сшивками и разветвлениями, намного превышает поперечный размер цепи. В качестве примера можно указать каучук и резину, отличающиеся тем, что в последнем случае макромолекулы являются «сшитыми» серой. Оба полимера проявляют высокоэластичность, причем на практике это свойство эксплуатируется большей частью в резине. Однако густо «сшитый» каучук теряет это свойство. Материал, получаемый добавкой к каучуку 50–60 % серы, известный как эбонит, проявляет свойства, присущие пластикам.

Наличие жесткого трехмерного каркаса химических связей придает полимерным телам исключительную твердость. Не случайно, вещества, построенные по этому принципу, – алмаз, бор, корунд (одна из полимерных форм оксида алюминия), карборунд SiC – возглавляют список материалов в шкале твердости.

Все изложенное выше свидетельствует о качественном различии свойств высоко- и низкомолекулярных соединений и дает основание рассматривать полимерное состояние как особое состояние вещества.

1.1.3. Образование, получение и распространение полимеров

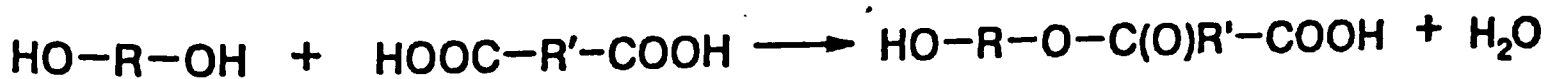
В соответствии с распространенностью в окружающем нас мире полимеры располагаются в ряд: природные неорганические полимеры >> природные органические полимеры > синтетические полимеры.

Синтетические полимеры. Искусственные полимерные материалы*. Человек давно использует природные полимерные материалы в своей жизни. Это кожа, меха, шерсть, шелк, хлопок и т.п., используемые для изготовления одежды, различные связующие (цемент, известь, глина), образующие при соответствующей обработке трехмерные полимерные тела, широко используемые как строительные материалы. Однако промышленное производство цепных полимеров началось в начале XX в., хотя предпосылки для этого создавались ранее.

Практически сразу же промышленное производство полимеров развивалось в двух направлениях – путем переработки природных органических полимеров в искусственные полимерные материалы и путем получения синтетических полимеров из органических низкомолекулярных соединений.

В первом случае крупнотоннажное производство базируется на целлюлозе. Первый полимерный материал из физически модифицированной целлюлозы – целлулоид – был получен еще в начале XX в. Крупномасштабное производство простых и сложных эфиров целлюлозы было организовано до и после Второй мировой войны и существует до настоящего времени. На их основе производят пленки, волокна, лакокрасочные материалы и загустители. Необходимо отметить, что развитие кино и фотографии оказалось возможным лишь благодаря появлению прозрачной пленки из нитроцеллюлозы.

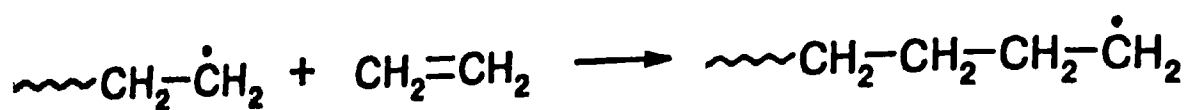
Синтетические полимеры получают путем ступенчатой или цепной полимеризации низкомолекулярных соединений – мономеров. Ступенчатая полимеризация, называемая также поликонденсацией, осуществляется путем реакции функциональных групп мономеров, соединение которых часто сопровождается отщеплением низкомолекулярного продукта, например:



В этом случае чаще употребляется термин поликонденсация. В ходе ступенчатой полимеризации сначала образуются димеры, затем тримеры, тетрамеры и т.д. Эти промежуточные продукты могут быть выделены на любой стадии полимеризации.

* Формулы полимеров, упомянутых в данном разделе, приведены в таблице 1.4.

Цепная полимеризация осуществляется путем последовательного присоединения к растущим цепям с активными центрами на конце мономеров в результате раскрытия содержащихся в них ненасыщенных связей или циклов. Характерным признаком цепной полимеризации является очень короткое время жизни (меньше секунды) растущей цепи, несущей активный центр, и невозможность выделить ее в неизменном состоянии. Активным центром в цепной полимеризации может быть радикал, катион или анион, в соответствии с чем различают радикальную, катионную и анионную полимеризации. Ниже приведена реакция присоединения этилена к растущей цепи, несущей на конце свободный радикал:



Из схемы видно, что присоединение мономера сопровождается регенерацией активного центра на конце цепи.

Производство синтетических полимеров началось в 1906 г., когда Л. Бакеланд запатентовал так называемую бакелитовую смолу – продукт конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в трехмерный полимер. В течение десятилетий он применялся для изготовления корпусов электротехнических приборов, аккумуляторов, телевизоров, розеток и т. п., а в настоящее время чаще используется как связующее и адгезив.

Благодаря усилиям Генри Форда, перед Первой мировой войной началось бурное развитие автомобильной промышленности сначала на основе натурального, затем также и синтетического каучука. Производство последнего было освоено накануне Второй мировой войны в Советском Союзе, Англии, Германии и США. В эти же годы было освоено промышленное производство полистирола и поливинилхлорида, являющихся прекрасными электроизолирующими материалами, а также полиметилметакрилата – без органического стекла под названием «плексиглас» было бы невозможно массовое самолетостроение в годы войны.

После войны возобновилось производство полиамидного волокна и тканей (капрон, нейлон), начатое еще до войны. В течение войны все это производство было переориентировано на выпуск парашютов. В 50-х гг. XX в. было разработано полиэфирное волокно и освоено производство тканей на его основе под названием лавсан или полиэтилентерефталат. Полипропилен и нитрон – искусственная шерсть из полиакрилонитрила замыкают список синтетических волокон, которые использует современный человек для одежды и производственной деятельности. В первом случае эти волокна очень часто сочетаются с натуральными волокнами из целлюлозы или из белка (хлопок, шерсть, шелк).

Эпохальным событием в мире полимеров явилось открытие в середине 50-х годов XX столетия и быстрое промышленное освоение катализаторов Циглера – Натта, что привело к появлению полимерных материалов на основе полиолефинов и, прежде всего, полипропилена и полиэтилена низкого давления (до этого было освоено производство полиэтилена при давлении порядка 1000 атм), а также стереорегулярных полимеров, способных к кри-

сталлизации. Затем были внедрены в массовое производство полиуретаны – риалы (поролон), а также полисилоксаны – элементарноорганические полимеры, обладающие более высокими по сравнению с органическими полимерами термостойкостью и эластичностью.

Список замыкают так называемые уникальные полимеры, синтезированные в 60–70 гг. XX в. К ним относятся ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфиры, полиэфиркетоны и др.; непременным атрибутом этих полимеров является наличие у них ароматических циклов и (или) ароматических конденсированных структур. Для них характерно сочетание выдающихся значений прочности и термостойкости.

Период разработки и освоения производства основных полимерных материалов закончился в 70-х гг. К 90-м гг. XX в. ежегодное потребление полимерных материалов на душу населения (кг/год) достигло в развитых странах высокого уровня, который постоянно увеличивается на 2–3% в год:

Германия	США	Швеция	Япония	Италия	Франция
101,9	75,8	67,9	57,8	53,0	50,6

До настоящего времени массовое производство полимерных материалов базируется на цепных полимерах, объемы производства важнейших из которых в начале 90-х г. XX в. составляли (млн т в год):

полиэтилен.....	31,9	полиуретаны	5,2
поливинилхлорид.....	21,0	фенопласты	3,5
полистирол	12,0	аминопласты.....	1,0
полипропилен.....	12,0	эпоксидные смолы.....	0,7
полиамиды.....	4,5		

Природные органические полимеры. Природные органические полимеры образуются в растительных и животных организмах. Важнейшими из них являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты, из которых в значительной степени состоят тела растений и животных (табл. 1.1) и которые обеспечивают само функционирование жизни на Земле. Считается,

Таблица 1.1

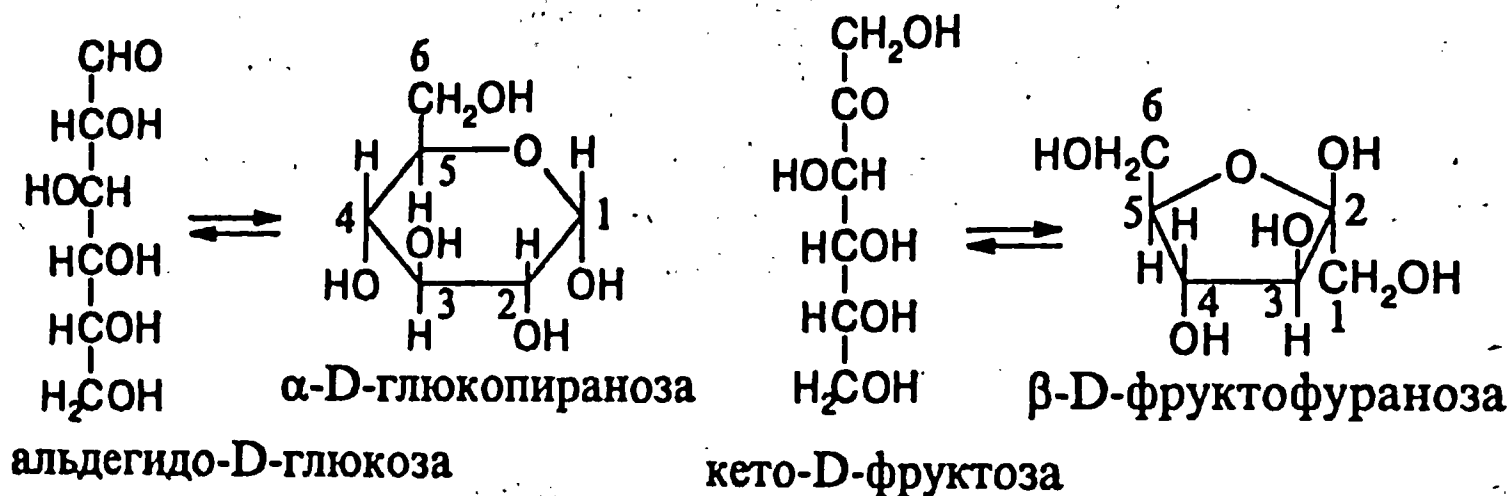
Содержание различных веществ в теле человека

Тип вещества	Массовый, %
Вода	60–80
Сухой остаток:	20–40
белки	15–20
жиры	3–20
полисахариды	1–15
низкомолекулярные соединения	< 2
нуклеиновые кислоты	< 0,1

что решающим этапом в возникновении жизни на Земле явилось образование из простых органических молекул более сложных – высокомолекулярных.

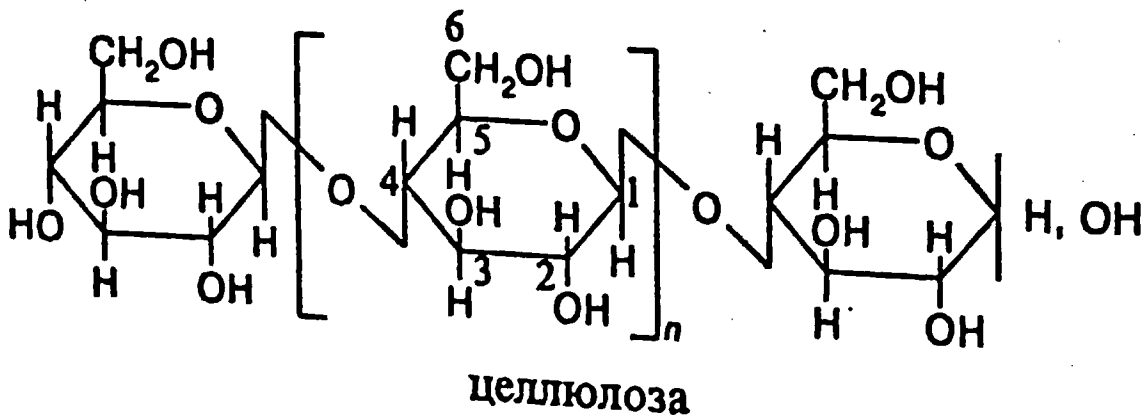
Полисахариды образуются из низкомолекулярных соединений общей формулы $C_nH_{2n}O_n$, называемых сахарами или углеводами. Для сахаров характерно наличие альдегидной или кетонной групп, в соответствии с этим первые называются альдозами, вторые – кетозами. Среди сахаров с $n = 6$, называемых гексозами, имеется 16 изомерных альдогексоз и 16 кетогексоз. Однако только четыре из них (α -галактоза, d -манноза, d -глюкоза, d -фруктоза) встречаются в живой клетке. Биологическая роль сахаров определяется тем, что они являются источником энергии, необходимой организму, которая выделяется при их окислении, и исходным материалом для синтеза макромолекул.

В последнем случае большое значение имеет способность сахаров образовывать циклические структуры, что иллюстрируется ниже на примере глюкозы и фруктозы:



В водном растворе глюкоза содержит 99,976% циклического изомера. У кетогексоз циклические изомеры пятичленные. Циклические молекулы моносахаридов могут связываться между собой с образованием так называемых гликозидных связей путем конденсации гидроксильных групп.

Наиболее распространены полисахариды, повторяющиеся звенья которых являются остатками α -D-глюкопиранозы или ее производных. Наиболее известна и широко применяема целлюлоза. В этом полисахариде кислородный мостик связывает 1- и 4-й атомы углерода в соседних звеньях, такая связь называется α -1,4-гликозидной:



Химический состав, аналогичный целлюлозе, имеют крахмал, состоящий из амилозы и аминопектина, гликоген и декстран. Отличие первых от цел-

люлозы состоит в разветвленности макромолекул, причем амилопектин и рам, т.е. дендримерам нерегулярного строения. Точкой ветвления обычно связан гликозидной связью с боковой цепью. Отличие декстрана от целлюлозы состоит в природе гликозидных связей – наряду с α -1,4-, декстран содержит также α -1,3- и α -1,6-гликозидные связи, причем последние являются доминирующими.

Химический состав, отличный от целлюлозы, имеют хитин и хитозан, но они близки к ней по структуре. Отличие заключается в том, что при втором атоме углерода α -D-глюкопиранозных звеньев, связанных α -1,4-гликозидными связями, ОН-группа заменена группами $-\text{NHCH}_2\text{COO}$ в хитине и группой $-\text{NH}_2$ в хитозане.

Целлюлоза содержится в коре и древесине деревьев, стеблях растений: хлопок содержит более 90 % целлюлозы, деревья хвойных пород – свыше 60 %, лиственных – около 40 %. Прочность волокон целлюлозы обусловлена тем, что они образованы монокристаллами, в которых макромолекулы упакованы параллельно одна другой. Целлюлоза составляет структурную основу представителей не только растительного мира, но и некоторых бактерий.

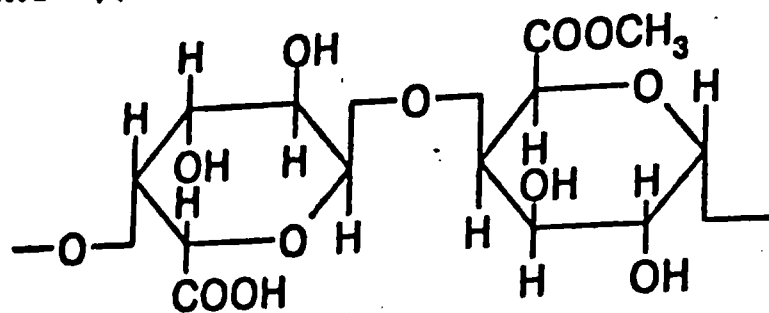
В животном мире в качестве опорных, структурообразующих полимеров полисахариды «используются» лишь насекомыми и членистоногими. Наиболее часто для этих целей применяется хитин, который служит для построения так называемого внешнего скелета у крабов, раков, креветок. Из хитина деацетилированием получается хитозан, который, в отличие от нерастворимого хитина, растворим в водных растворах муравьиной, уксусной и соляной кислот. В связи с этим, а также благодаря комплексу ценных свойств, сочетающихся с биосовместимостью, хитозан имеет большие перспективы широкого практического применения в ближайшем будущем.

Крахмал относится к числу полисахаридов, выполняющих роль резервного пищевого вещества в растениях. Клубни, плоды, семена содержат до 70 % крахмала. Запасаемым полисахаридом животных является гликоген, который содержится преимущественно в печени и мышцах.

Функцию запасаемого питательного продукта выполняет инулин, который содержится в спарже и артишоках, что придает им специфический вкус. Его мономерные звенья пятичленны, поскольку фруктоза относится к кетозам, в целом же этот полимер построен так же, как полимеры глюкозы.

Прочность стволов и стеблей растений, помимо скелета из целлюлозных волокон, определяется соединительной растительной тканью. Значительную ее часть в деревьях составляет лигнин – до 30 %. Его строение точно не установлено. Известно, что это относительно низкомолекулярный ($M \sim 10^4$) сверхразветвленный полимер, образованный в основном из остатков фенолов, замещенных в *орто*-положении группами $-\text{OSn}_3$, в *пара*-положении группами $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. В настоящее время накоплено громадное количество лигнинов как отходов целлюлозно-гидролизной промышленности, но проблема их утилизации не решена. К опорным элементам расти-

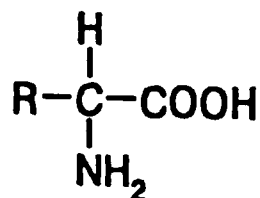
тельной ткани относятся пектиновые вещества и, в частности пектин, находящийся в основном в стенках клеток. Его содержание в кожуре яблок и белой части кожуры цитрусовых доходит до 30%. Пектин относится к гетерополисахаридам, т.е. сополимерам. Его макромолекулы в основном построены из остатков D-галактуроновой кислоты и ее метилового эфира, связанных α -1,4-гликозидными связями:



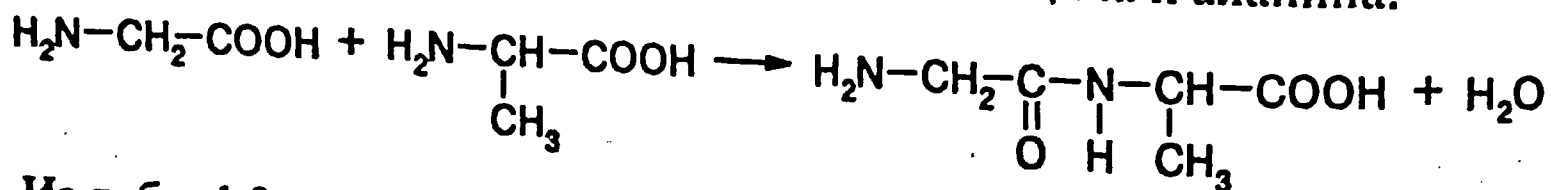
Из пентоз значение имеют полимеры арабинозы и ксилозы, которые образуют полисахариды, называемые арабинами и ксиланами. Они, наряду с целлюлозой, определяют типичные свойства древесины.

Упомянутый выше пектин относится к гетерополисахаридам. Помимо него, известны гетерополисахариды, входящие в состав животного организма. Гиалуроновая кислота входит в состав стекловидного тела глаза, а также жидкости, обеспечивающей скольжение в суставах (она находится в суставных сумках). Другой важный полисахарид животных – хондроитинсульфат – содержится в ткани и хрящах. Оба полисахарида часто образуют в организме животных сложные комплексы с белками и липидами.

Белки. В животном мире в качестве опорного, структурообразующего полимера обычно выступают белки. Эти полимеры построены из 20 типов так называемых α -аминокислот общей формулы:



В табл. 1.2 представлены важнейшие аминокислоты, образующие белки. Остатки аминокислот связаны в макромолекулы белка пептидными связями, возникающими в результате реакции карбоксильных и аминогрупп. Ниже эта реакция приведена для двух аминокислот – глицина и аланина:



Из табл. 1.2 видно, что большинство аминокислот, из остатков которых построен белок, имеют достаточно простое строение и алифатический радиценные циклы. Практически все аминокислоты содержат ароматические и насыщенные циклы. Практически все аминокислоты содержат атомы С, Н, О, N, и только цистеин содержит, наряду с ними, атом серы. Образование сульфидных мостиков играет важную роль в процессах структурообразования в белках. В результате соответствующей реакции, протекающей за счет сульфогидрильных групп цистеина, образуются меж- и внутримолекулярные «сшивки» макромолекул белка. Помимо карбоксильной и аминогрупп,

Некоторые аминокислоты, входящие в состав белков

Название	Формула
Аланин	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Аспарагиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Цистеин	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Глутамин	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Глицин	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Лейцин	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Пролин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\underset{\text{NH}}{\text{CH}}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Серин	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Треонин	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Тирозин	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

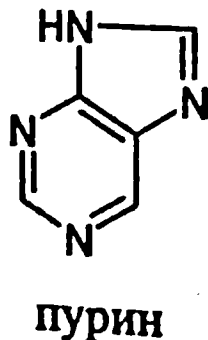
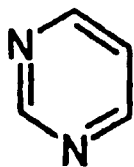
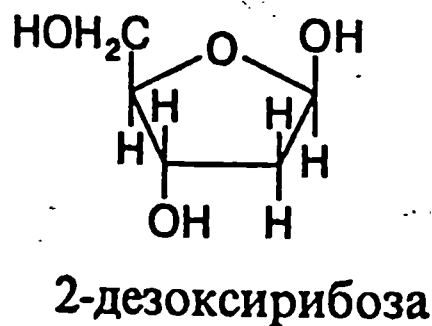
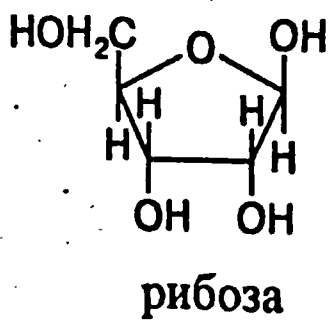
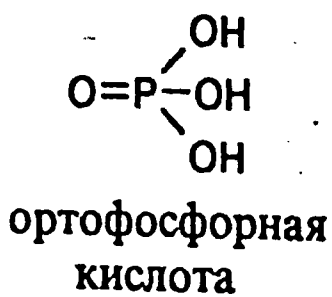
аминокислоты белка могут содержать также гидроксильные группы, как, например в серине и треонине.

Значение белков в живой природе трудно переоценить. Это строительный материал живых организмов, биокатализаторы – ферменты, обеспечивающие протекание реакций в клетках, и энзимы, стимулирующие определенные биохимические реакции, т. е. обеспечивающие избирательность биокатализа. Наши мышцы, волосы, кожа состоят из волокнистых белков. Белок крови, входящий в состав гемоглобина, способствует усвоению кислорода воздуха, другой белок – инсулин – ответственен за расщепление сахара в организме и, следовательно, за его обеспечение энергией. Молекулярная масса белков колеблется в широких пределах. Так, инсулин – первый из бел-

ков, строение которого удалось установить Ф. Сэнгеру в 1953 г., содержит около 60 аминокислотных звеньев, а его молекулярная масса составляет лишь 12000. К настоящему времени идентифицировано несколько тысяч молекул белков, молекулярная масса некоторых из них достигает 10^6 и более.

Следует подчеркнуть, что многообразие форм жизни обусловлено вероятно большим числом изомерных макромолекул, которые могут быть получены из аминокислот 20 типов. Согласно расчету биохимика Р. Синджа, белок, содержащий 288 аминокислотных остатков, может содержать 10^{300} изомеров. Каждая из жизненно важных функций, например катализ биохимических реакций, выполняется белком определенного строения и только им. Классическим примером является белок гемоглобина. Изменение порядка чередования около 300 аминокислотных остатков, входящих в его макромолекулу, путем перестановки местами хотя бы пары из них, приводит к тяжелому заболеванию животных – серповидной анемии.

Нуклеиновые кислоты. В 1868 г. швейцарский ученый Фридрих Мишер выделил из ядер клеток фосфорсодержащее вещество, которое он назвал нуклеином. Позднее это и подобные ему вещества получили название нуклеиновых кислот. Их молекулярная масса может достигать 10^9 , но чаще колеблется в пределах 10^5 – 10^6 . Исходными веществами, из которых построены нуклеотиды – звенья макромолекул нуклеиновых кислот, являются: сахар, фосфорная кислота, пуриновые и пиримидиновые основания. В одной группе кислот в качестве сахара выступает рибоза, в другой – дезоксирибоза:

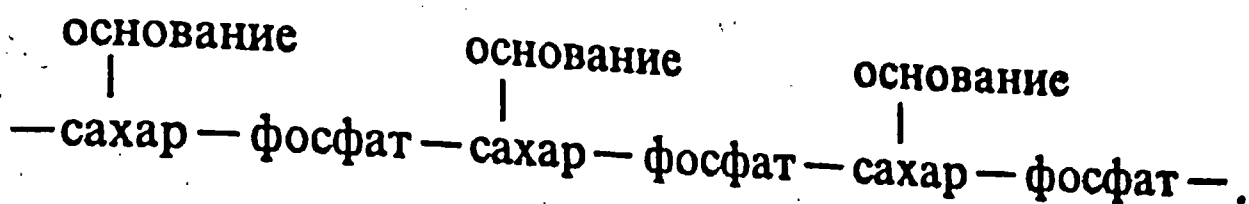


В соответствии с природой сахара, входящего в их состав, нуклеиновые кислоты называются рибонуклеиновой и дезоксирибонуклеиновой кислотами. Общеупотребительными сокращениями являются РНК и ДНК. Нуклеиновые кислоты встречаются во всех живых организмах. Последние делятся на две группы:

прокариоты, к которым относятся одноклеточные, т. е. древние и существующие ныне бактерии, их единственная клетка не имеет ядра и содержит одну двухнитевую спираль ДНК;

эукариоты, которые включают животных, растения, грибы и простейшие, их клетки содержат ядра, в которых сконцентрирована ДНК, тогда как РНК находится как внутри, так и вне ядра.

Как уже упоминалось выше, звенья нуклеиновых кислот, называемые нуклеотидами, содержат остатки фосфорной кислоты, сахара и оснований. Образование цепи из нуклеотидов происходит в результате катализируемой ферментами конденсации групп $-OH$ остатков сахара и фосфорной кислоты. В результате макромолекулы всех нуклеиновых кислот имеют цепи с регулярным чередованием остатков сахара и фосфорной кислоты, что схематически может быть представлено следующим образом:



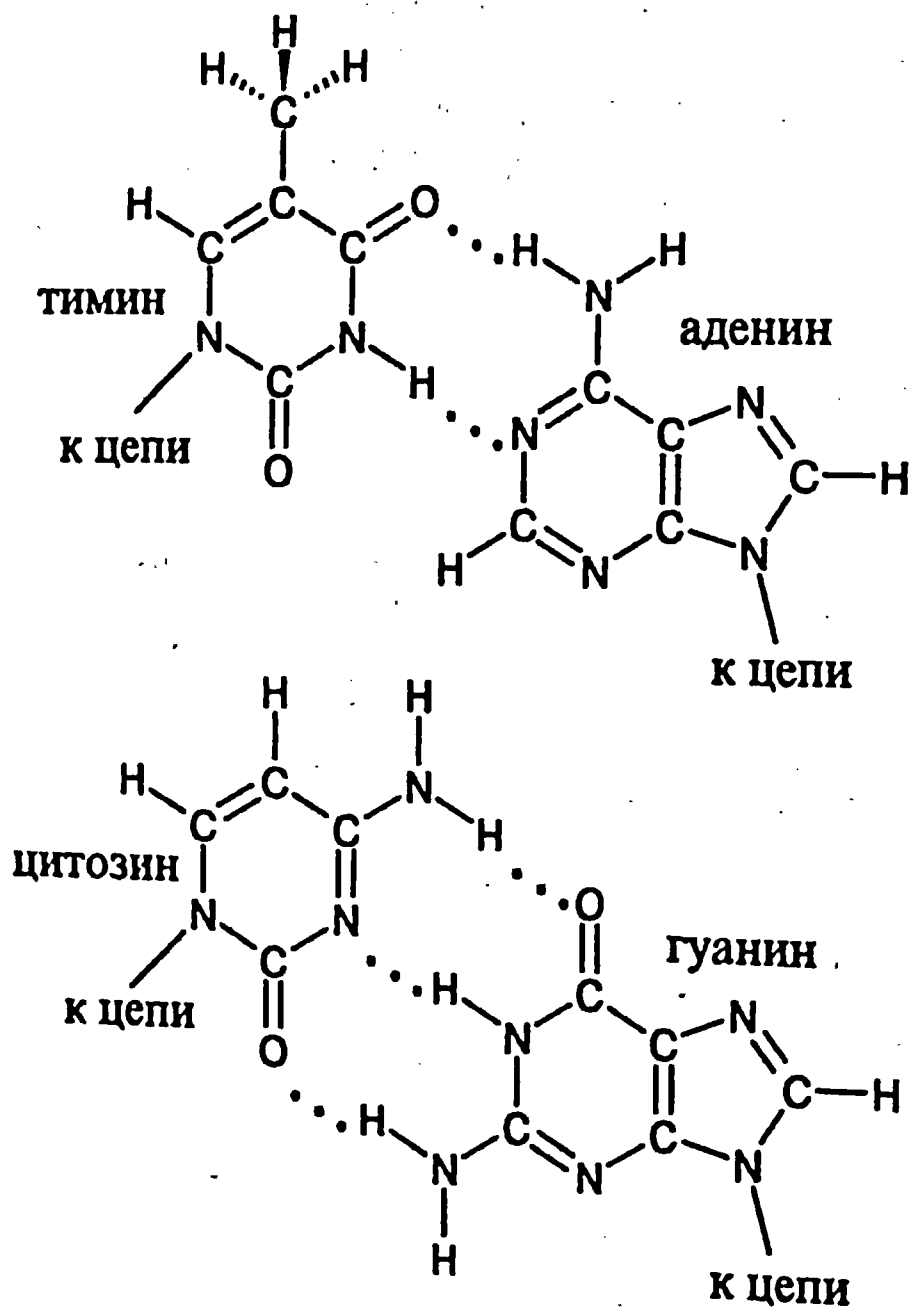
Сахара относятся к группе пентоз (см. полисахариды в этом же разделе), основания — к рядам пиримидина и пурина. Упомянутые соединения представлены на схеме. Каждая из нуклеиновых кислот построена из четырех типов нуклеотидов, которые отличаются химической природой основания. ДНК содержит два основания пуринового ряда — аденин и гуанин и два основания пиримидинового ряда — цитозин и тимин. В РНК пуриновые основания те же, пиримидиновые основания несколько отличаются, это цитозин и урацил. Все эти основания присутствуют на приведенных далее схемах, на первой из них изображен фрагмент макромолекулы РНК:



Из этого примера видно, что основная цепь нуклеиновых кислот образуется в результате конденсации гидроксильных групп, связанных с 3'- и 5'-атомами углерода сахара рибозы в РНК (представлено на схеме) и дезоксирибозы в ДНК — с группами OH фосфорной кислоты. Основание во всех случаях присоединено к 1'-атому сахара. Одна из групп OH фосфорной кислоты не участвует в реакции поликонденсации. Для дважды этерифициро-

ванной фосфорной группы найдено $pK = 1,5$, следовательно, нуклеиновые кислоты, содержащие несвязанные Р-ОН-группы, могут быть отнесены к достаточно сильным кислотам.

В 1953 г. Уотсон и Крик установили, что ДНК образует вторичную структуру в виде двойной спирали. Такая спираль образуется при скручивании двух макромолекул ДНК вокруг общей оси и фиксируется водородными связями между основаниями, связанными с разными цепями. Всегда парно связываются пуриновые и пиримидиновые основания, поскольку только при этом условии сечение двойной спирали остается неизменным по длине. Исходя из принципа достижения максимальной энергии водородных связей, всегда оказываются попарно связанными тимин с аденином и цитозин с гуанином. Из схемы видно, что только в этой комбинации образуется максимальное количество водородных связей из числа возможных, и их энергия близка к максимальной, поскольку три атома, связанные водородной связью, во всех случаях лежат на линии, близкой к прямой:



Нуклеиновые кислоты играют наиболее ответственную роль в процессах жизнедеятельности. С их помощью решаются две важнейшие задачи: хранения и передачи наследственной информации и матричный синтез макромолекул ДНК, РНК и белка. Наследственная информация зашифрована в макромолекулах ДНК в виде последовательности расположения четырех типов нуклеотидов, содержащих четыре разных основания. Такие последовательности называются генами. Они расположены в виде «отдельных островов»

вдоль всей цепи ДНК, их суммарная длина составляет 3–5 % от общей длины макромолекулы.

К важнейшим процессам матричного синтеза относятся:

- репликация, в ходе которой двойная спираль «расплетается» (сразу во многих местах) и на каждой материнской ДНК синтезируется дочерняя, комплементарная первой, таким образом, из исходной спирали образуются две идентичные ей; одна из них переносит в новую клетку, образующуюся при делении материнской, наследственную информацию;
- транскрипция или синтез на молекулах ДНК так называемой информационной м-РНК, при котором генетическая информация, заложенная в ДНК, «сбрасывается» на м-РНК и кодируется там в виде последовательности расположения нуклеотидов;
- трансляция или синтез белка на молекулах м-РНК, в данном случае используется трехбуквенный код, т. е. последовательность из трех нуклеотидов матричной м-РНК определяет тип очередной аминокислоты из 20 возможных, которая должна присоединиться к растущей полипептидной цепи белка.

Все перечисленные реакции катализируются ферментами – белками, а инициирование многих процессов осуществляется с помощью РНК.

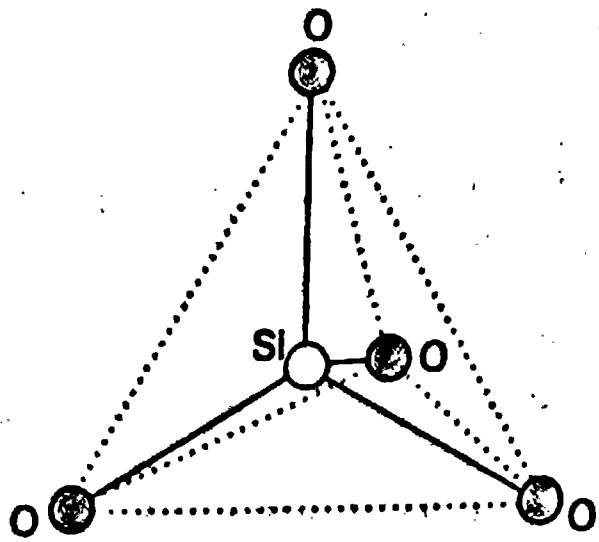
Природные неорганические полимеры. Природные неорганические полимеры составляют основу земной коры, толщина которой достигает 15 км (литосфера). Литосфера образовалась и образуется при выходе на поверхность Земли расплавленной магмы, в которой химические реакции протекают при высокой температуре и давлении. Основной горной породой являются базальты. В табл. 1.3 приведены данные по составу базальтовых горных пород, полученных из проб, взятых со дна океанов Земли и лунных морей. Видно, что состав базальтовых пород Земли и ее спутника весьма близок, он состоит в основном из оксида кремния и в значительно меньшей степени из оксидов железа и алюминия. Оксид кремния является типичным полимерным кристаллическим телом, т. е. трехмерным полимером. Наряду с этим, для него известны двухмерные (подобные графиту) и цепные полимеры (рис. 1.1).

Основной структурной единицей всех полисиликатов является тетраэдр SiO_4 , в вершинах которого расположены атомы кислорода, в центре – атом

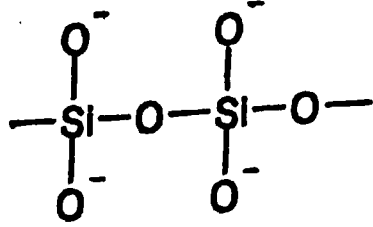
Таблица 1.3

Содержание различных оксидов в базальтовых породах, мас. %

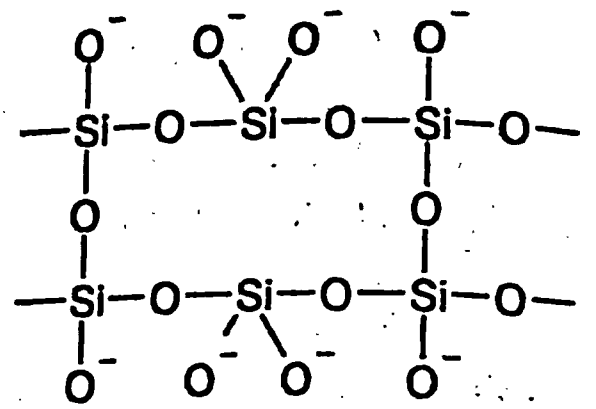
Оксид	Лунный грунт	Земная кора
SiO_2	41–46	44–53
Al_2O_3	7–14	13–19
FeO	18–22	7–14
TiO_2	1–12	0,9–3,3
MgO	7–16	4–10
CaO	8–12	8–12



Тетраэдр SiO_4 – структурная единица полисиликатов



Линейная пироксеновая цепь



Линейная амфиболовая цепь

Рис. 1.1. Строение макромолекул силикатов

кремния. Структура полимерного кристаллического тела с регулярной трехмерной структурой из SiO_2 аналогична структуре алмаза – трехмерного полимера углерода. В обоих случаях регулярная трехмерная структура может быть получена при совмещении граней структурных единиц – тетраэдров. Подобный полимер встречается в природе в виде прозрачного минерала кварца, известного также как горный хрусталь. Полимерное тело с регулярной трехмерной структурой под названием корунд образует также одна из модификаций Al_2O_3 . Окрашенные формы (за счет примесей) кварца и корунда встречаются в природе в виде драгоценных камней. К наиболее известным из них относятся аметист, топаз, опал (кварц), рубин, сапфир (корунд).

На рис. 1.1 представлены также фрагменты макромолекул линейных и двумерно сшитых линейных двухтяжевых полисиликатов. Такие структуры могут быть получены при сочетании тетраэдров SiO_2 вершинами, при этом, ионам кислорода должны соответствовать свободные вершины. Слоистые структуры SiO_4 образуются при сочетании тетраэдров ребрами, при этом один атом кислорода должен оставаться свободным. Линейные макромолекулы SiO_2 входят в состав минералов пироксен, энстатит, диопсид, споду-волокнистого неорганического материала, известного как асбест. В состав многих минералов входят слоистые полимерные структуры SiO_2 , например в состав талька и каолинита (белой глины), где они чередуются со слоями полимера гидроксида магния – в первом случае и гидроксида алюминия – во втором.

Помимо полисиликатов в природе широко распространены полимеры алюмосиликатов – линейные, двумерно и трехмерно сшитые. Среди последних наиболее известны цеолиты с общей формулой $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где М – металл I или II групп. Цеолиты являются прекрасными сорбентами, их удельная поверхность выше, чем угля. Благодаря этому цеолиты широко используются на практике в качестве так называемых молекулярных сит.

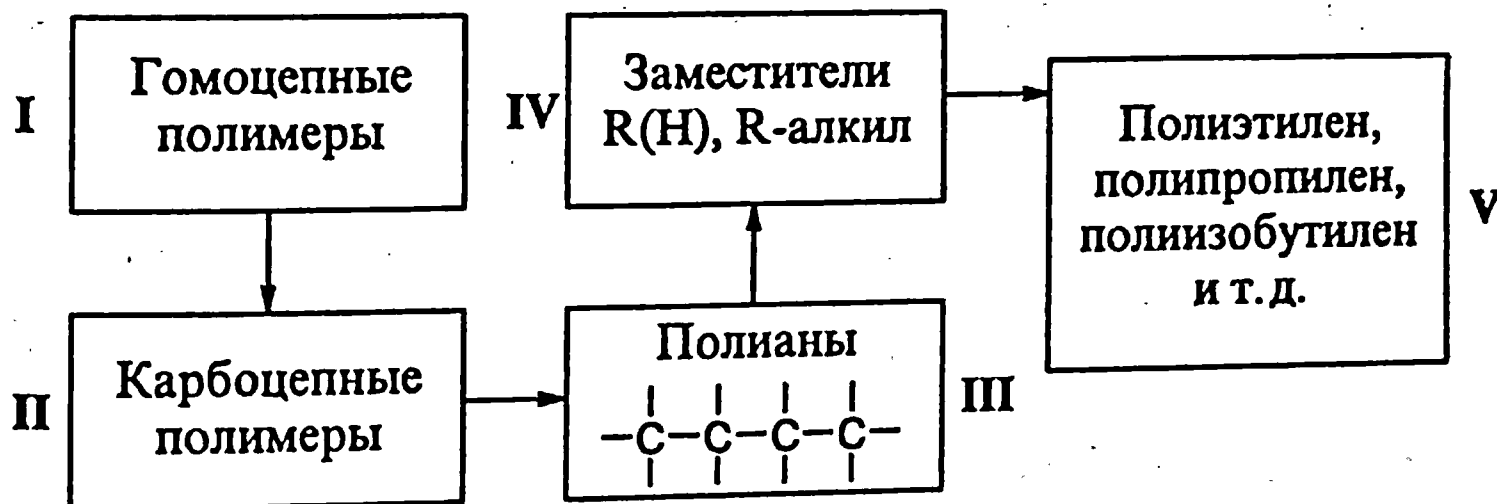
1.2. Классификация и номенклатура полимеров

1.2.1. Принципы классификации полимеров

Наиболее развита классификация, основанная на химическом строении полимера*. Последовательность деления полимеров на классы, подклассы, группы, подгруппы и виды основана на следующих классификационных признаках, соответствующих пяти ступеням детализации:

I	Класс	наличие одинаковых или разных атомов в основной цепи
II	Подкласс	природа элементов основной цепи
III	Группа	тип связей и структур основной цепи
IV	Подгруппа	природа заместителей в основной цепи
V	Вид	строение повторяющегося звена

В соответствии с этой классификацией полимеры «разделяют» на два больших класса – гомоцепные и гетероцепные полимеры. Первый из них делится на несколько подклассов – карбоцепные, кремнийцепные (полисиланы), полимеры серы, олова и некоторые другие. Во всех случаях основная цепь построена из одинаковых молекул. Класс гетероцепных полимеров разделяется на значительно большее число подклассов – оксикарбоцепные, азоткарбоцепные, оксиалюминийцепные, оксикарбозотцепные и др. В соответствии с природой связей и структур основной цепи подклассы делятся на группы, содержащие в основной цепи одинарные (полианы), двойные (полиены) и тройные (полиины) связи, ароматические (поликарбарилены) и гетероциклы и т. д. По природе заместителя группы делятся на подгруппы, например, полиолефины, галоидсодержащие полианы и т. п. Строение повторяющегося звена подгруппы является пятой конечной ступенью данной классификации, которая приводит к конкретному полимеру. Ниже приведены все ступени классификации карбоцепных полимеров вплоть до конкретных полимеров – полиолефинов:



Данная система позволяет систематизировать накопленную информацию по полимерам и проводить их автоматизированный поиск.

* Коршак В. В., Платэ Н. А., Ренард Т. Л. и др. Общая классификация полимеров и ее применение для поиска информации о полимерах // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 4. С. 393–397.

Помимо рассмотренной классификации существуют и другие – менее детализированные. Так, по происхождению полимеры делятся на *синтетические* и *природные*, последние, в свою очередь, делятся на *неорганические* и *органические*, называемые также *биополимерами*. В соответствии с химической природой полимеры делятся на *органические*, *неорганические* и *элементорганические*.

Органические полимеры содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, галогенов. Примером карбоцепных органических полимеров являются полиолефины и полимеры виниловых мономеров общей формулы $[-CH_2-CHX(H)-]_n$, где X – арил, галоген, эфирная, нитрильная или другая функциональная группа.

Неорганические полимеры не содержат связей C–H. К гомоцепным неорганическим полимерам относятся линейные модификации серы и селена, к гетероцепным – полифосфонитрилхлорид $[-PCl_2=N-]_n$.

Элементорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы. Примером гетероцепного элементорганического полимера является полидиметилсилоксан $[-Si(CH_3)_2O-]_n$. К элементорганическим полимерам можно также отнести полиорганофосфазены $[-PR_2=N-]_n$, которые получают при замене атомов хлора в полифосфонитрилхлориде на органические группы.

Помимо классификации, основанной на химической природе полимера, весьма распространена классификация, рассматривающая строение макромолекулы в целом. Для макромолекул цепных полимеров характерна большая или меньшая гибкость, поэтому пространственные формы макромолекул определяются как порядком расположения атомов, так и гибкостью макромолекулярной цепи. В связи с этим различают такие понятия, как конфигурация и конформация цепи.

Конфигурация цепи отражает химическую структуру макромолекулы. Под конфигурацией понимается взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей и валентных углов. Конфигурация цепи может быть изменена лишь путем разрыва химических связей, т.е. путем химической реакции. Вращение вокруг связей основной цепи не может ее изменить. Вследствие теплового движения отрезков гибкой цепи макромолекулы принимают различные, постоянно меняющиеся формы или конформации.

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

Строение макромолекулы цепного полимера определяет конфигурация основной цепи, т.е. хребта или скелета макромолекулы. Основные группы приведены на рис. 1.2, здесь же приведено условное изображение конфигурации дендримера – сверхразветвленного полимера с регулярным ветвле-

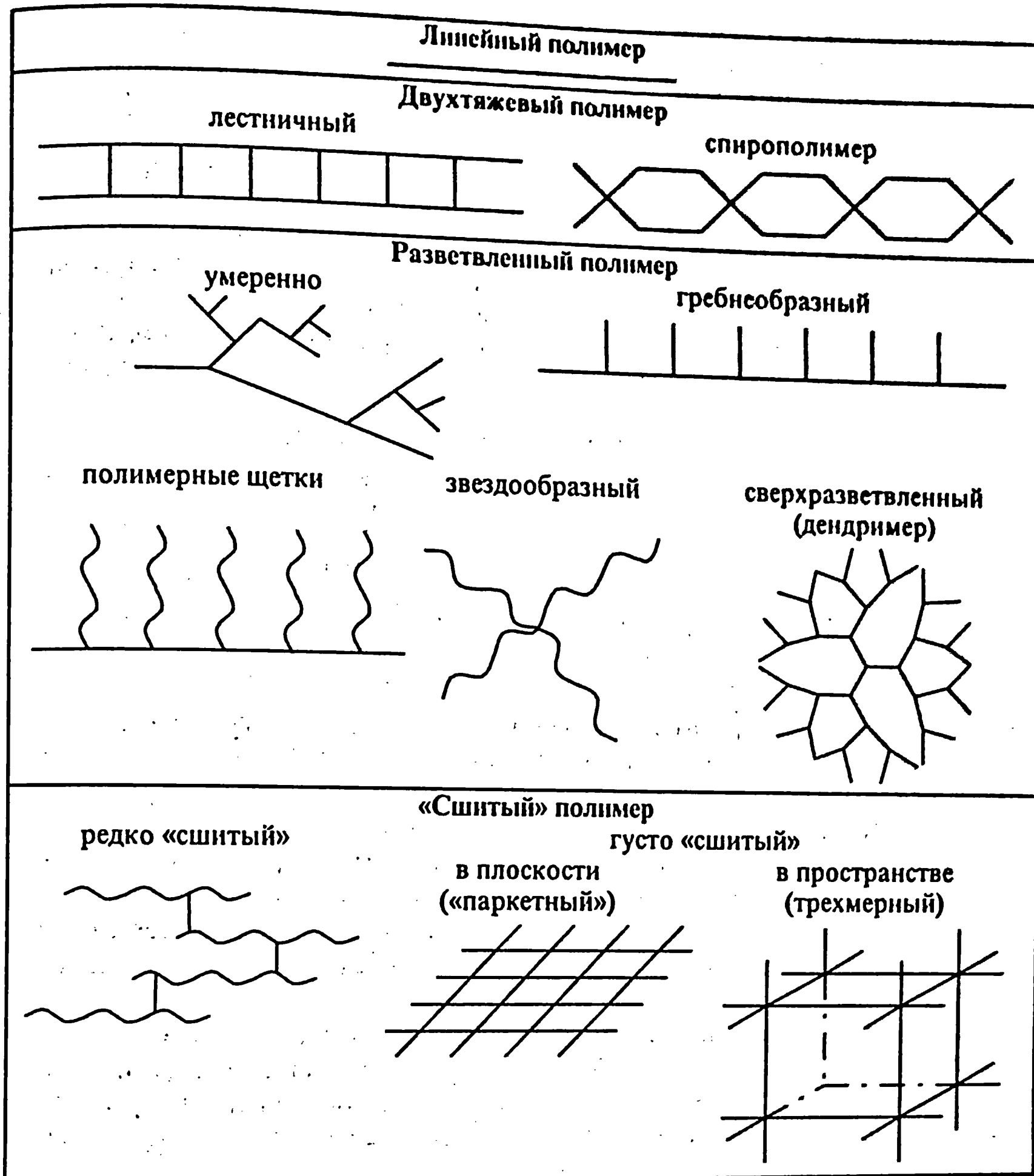
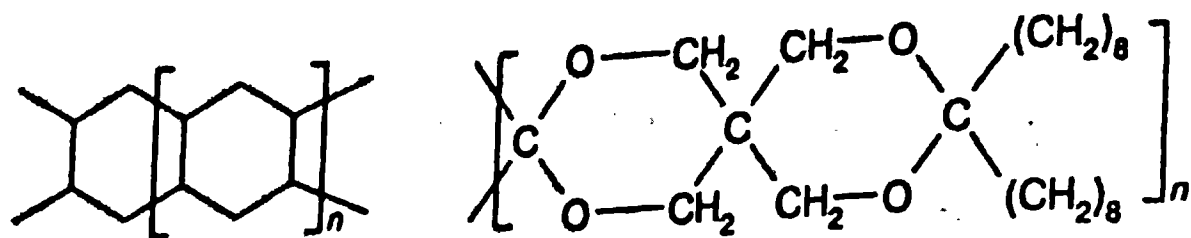


Рис. 1.2. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул

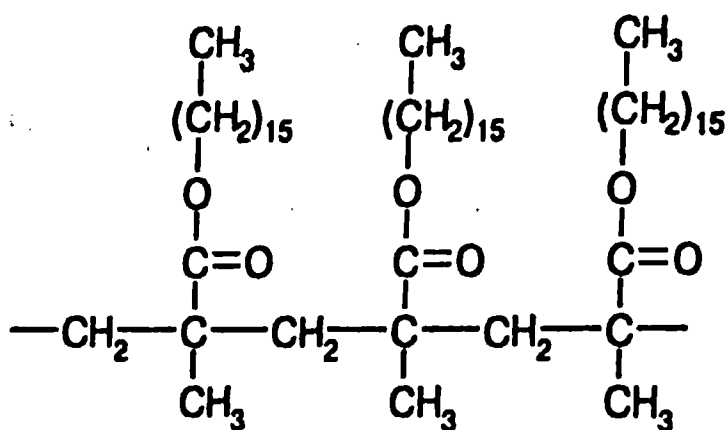
Промышленное производство полимеров практически полностью базируется на цепных полимерах, среди которых наиболее распространены линейные, а среди последних – карбоцепные линейные полимеры. К ним относятся наиболее крупнотоннажные полимеры – полиолефины $[-CH_2-CH_2(R)-]_n$, поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$, полистирол $[-CH_2-CHC_6H_5-]_n$.

Лестничные и спирополимеры имеют общее в строении. Формально их можно рассматривать как полимеры циклов, соединенных в одном случае через атом, в другом – через два атома. К лестничным полимерам относятся циклизованные полидиены, например циклизованный полибутадиен:



Примером спирополимера является полиспирокеталь, приведенный на схеме. Наиболее ценным свойством лестничных и, в меньшей степени, спирополимеров является высокая термостабильность.

Распространенными представителями гребнеобразных полимеров являются полимеры акриловых и метакриловых эфиров, имеющих в качестве заместителя в эфирной группе производные длинноцепочных спиртов, например цетилового:



У гребнеобразных полимеров указанного типа боковые группы способны к кристаллизации, что приводит к жидкокристаллическому состоянию полимера в целом. Макромолекулы гребнеобразных полимеров содержат относительно короткие ответвления. Если этими ответвлениями являются макромолекулярные цепи, то соответствующая структура называется щеткой. Последняя может быть сформирована на сферической или плоской поверхности. Особенностью этой структуры являются вытянутые цепи щетки, тогда как линейные гибкоцепные макромолекулы самопроизвольно свертываются в клубки.

Наиболее известным примером статистически разветвленного полимера является полиэтилен, полученный методом высокого давления. При синтезе этого полимера вследствие протекания реакции передачи цепи на полимер через каждые 4–5 мономерных звеньев образуется ответвление от основной цепи, от последнего вновь образуются ответвления и т. д. Разница в свойствах полиэтилена с линейными и разветвленными макромолекулами весьма заметна. Первый имеет большую плотность, прочность и меньшую прозрачность, что связано с повышенной степенью кристалличности по сравнению с линейными. Макромолекулы сверхразветвленных полимеров, в отличие от разветвленных, не имеют явно выраженной основной цепи. Редко сшитые полимеры относятся к цепным, они, как правило, обладают большей прочностью и твердостью по сравнению с линейными, в чем можно убедиться, сравнивая так называемый «сырой» каучук и резину. «Сшивка» в плоскости приводит к образованию так называемых «паркетных» полимеров. Вещества, находящиеся в данном полимерном состоянии, проявляют тенденцию к расслаиванию, что характерно для таких материалов, как графит и слюда. В графите гибридизация атомов углеро-

да — sp^2 , он имеет плоскостную или паркетную конфигурацию макромолекулы. Повторяющейся геометрической фигурой этой конфигурации является правильный шестигранник, макромолекулы расположены в плоскости, так как такое расположение обеспечивает сопряжение и делокализацию p -электронов углерода. Благодаря последнему обстоятельству, графит является очень хорошим проводником электрического тока. В алмазе атомы углерода имеют sp^3 -гибридизацию, каждый атом углерода связан σ -связью с четырьмя другими атомами, следовательно, алмаз является пространственным «сшитым» полимером углерода с предельной плотностью «сшивки». Алмаз является самым твердым из известных материалов, графит — один из наиболее мягких.

Приведенная выше классификация рассматривает лишь «скелет» макромолекулы. Если же учитывать пространственное расположение заместителей основной цепи, то линейные полимеры разделяются на стереорегулярные, в макромолекулах которых существует строгий порядок в расположении заместителей относительно плоскости зигзага основной цепи, и стереонерегулярные. Первые, как правило, являются кристаллическими полимерами, вторые — за редким исключением аморфны. Например, поливинилхлорид является стереонерегулярным полимером, однако, содержит некоторое количество кристаллической фракции.

В соответствии со свойствами, определяющими область применения, полимеры делятся на *волокнообразующие, пластомеры и эластомеры*.

Одним из важнейших свойств, определяющих область применения полимеров, является обратимая деформация. В соответствии с величиной обратной деформации растяжения полимеры указанных классов располагаются в ряд:

эластомеры \gg пластомеры $>$ волокна,

которому отвечает относительная деформация порядка $10^3, 1, 10^{-3} \%$.

Волокна производятся из весьма ограниченного круга полимеров. К ним относятся целлюлоза и белки из природных полимеров, полиамиды, полиэферы, полипропилен и полиакрилонитрил — из синтетических.

Пластомеры используются в виде полимерных материалов, называемых пластмассами или пластиками, которые подразделяются на пластики общего назначения и инженерные, или конструкционные, пластики. К пластомерам относится весьма широкий круг полимеров. Наиболее крупнотоннажными являются полимеры и сополимеры на основе олефинов, винилхлориды, стирола, акрилатов (производных акриловой и метакриловой кислот), винилацетата, а также полиамиды, фенопласты (полимеры фенола и формальдегида), аминопласты (полимеры мочевины или меламина и формальдегида).

Эластомеры образуют материалы, называемые каучуками и резиной («сшитый» каучук). Круг полимеров, относимых к эластомерам, достаточно узок. К крупнотоннажным относятся полимеры диеновых мономеров (изопрен, бутадиен), полисилоксаны. В меньшем количестве производятся

акриловые (сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом) и полисульфид-каучуки, содержащие атомы серы в основной цепи. Типичными эластомерами являются такие неорганические полимеры, как линейная сера $[-S-]_n$ и полифосфонитрилхлорид $[-PCl_2=N-]_n$.

В соответствии со способом переработки в изделия или полуфабрикаты полимеры подразделяются на термопласты и реактопласты. К *термопластам* относятся полимеры, перерабатываемые путем расплава, такие полимеры имеют относительно небольшую молекулярную массу (порядка 10^5). Один и тот же полимер может быть переработан через расплав несколько раз, что имеет значение с точки зрения утилизации отходов полимеров. К *реактопластам* относятся полимеры, изделия из которых получают в результате химического формования, т. е. при нагревании в форме низкомолекулярного полимера с реакционноспособными группами (преполимер). Образующийся при этом «сшитый» полимер не может быть переработан вторично, что затрудняет его утилизацию.

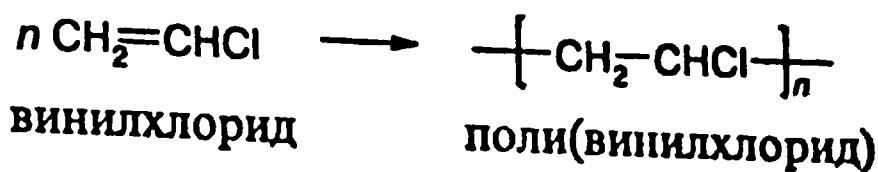
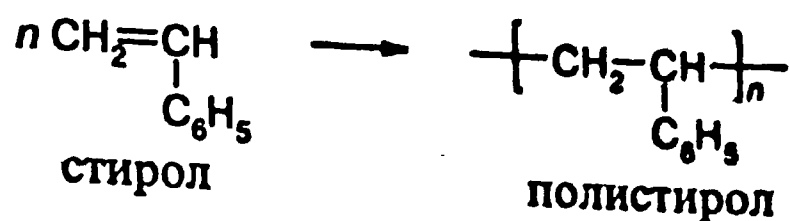
1.2.2. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура полимеров

Номенклатура, т. е. принципы и правила образования названий полимеров и сами названия, должна выполнять две основные задачи: позволять воспроизвести химическое строение полимера, исходя из его названия, и сделать наиболее распространенные полимеры легко узнаваемыми. Одна номенклатура не может выполнить эти задачи, поэтому в настоящее время существует несколько номенклатур, и такое положение, по-видимому, сохранится в будущем.

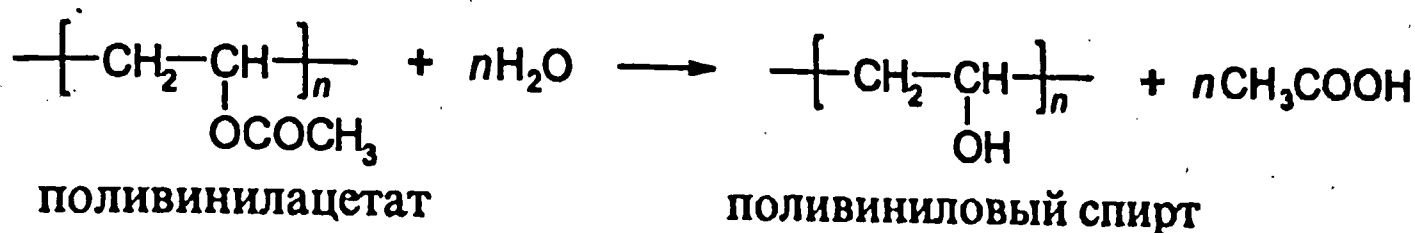
Номенклатура, включающая торговые названия полимеров. Тривиальная номенклатура имеет то несомненное преимущество, что делает полимер узнаваемым для широкого круга специалистов и потребителей. В качестве примера можно привести политетрафторэтилен, который широко известен под названием тефлон. У всех на слуху также такие названия, как фенопласты, аминопласты, поликарбонаты и некоторые другие. Как правило, такие названия не содержат информации о химическом строении полимера, но в данном случае это несущественно, поскольку за этими названиями стоят хорошо известные потребителю и тем более специалисту многотоннажные полимеры. Иногда торговые названия дают достаточно полную информацию о полимере. Например, такие названия, как нейлон 6, нейлон 66 говорят о том, что имеются в виду линейные ациклические полиамиды. В первом случае полимер получен из одного мономера — ϵ -капролактама, цифра 6 означает, что амидные группы в цепи разделены шестью метиленовыми группами. Во втором случае полимер получен из двух мономеров — гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Первая цифра в названии полимера показывает число атомов углерода в диамине, вторая — в дикарбоновой кислоте.

Рациональная номенклатура. Рациональная номенклатура широко применяется в настоящее время по отношению к полимерам, получаемым методом цепной полимеризации. Перед названием мономера ставится приставка

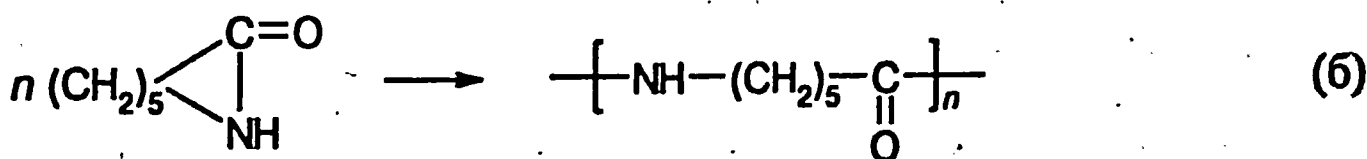
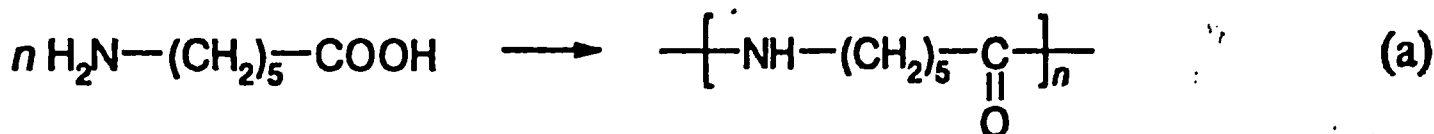
«поли-», если название мономера включает несколько слов, то оно берется в скобки:



Название полимера может быть образовано, исходя из гипотетического мономера. Так, поливиниловый спирт называют по виниловому спирту, который неустойчив и существует как фенольная форма ацетальдегида. Получают же поливиниловый спирт гидролизом поливинилацетата:

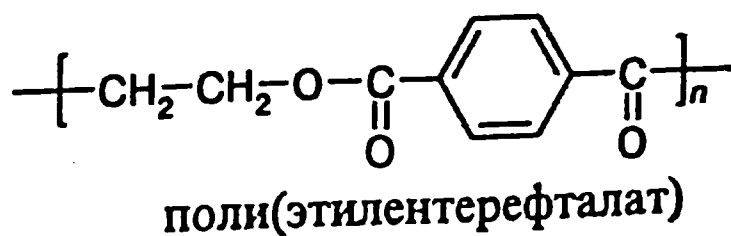


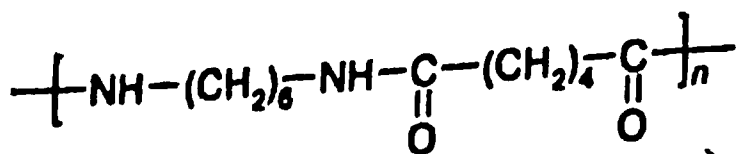
Когда один и тот же полимер может быть получен из различных мономеров, возникает двойственность в его названии; это характерно для полиэфиров и полиамидов. Например, полимер, полученный из б-аминокапроновой кислоты, называют поли(б-аминокапроновой кислотой) (а), а тот же полимер, синтезированный из ε-капролактама – поли(ε-капролактамом) (б):



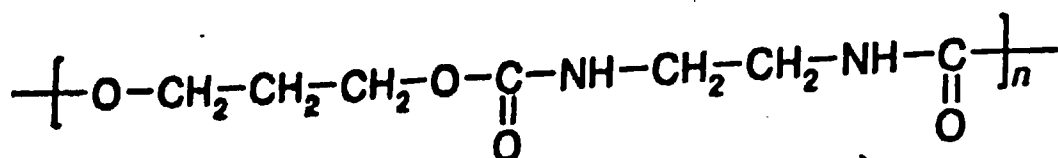
Данную номенклатуру целесообразно применять к достаточно известным полимерам, название которых часто используют специалисты.

Более общей является номенклатура, основанная на строении мономерного звена, поскольку она может применяться к полимерам, полученным из двух мономеров, что является обычным для поликонденсации. В этом случае после приставки «поли-» в скобках приводится название мономерного звена, причем, та часть названия, которая определяет принадлежность данного полимера к определенному классу, приводится последней. Например, в приведенных ниже названиях полимеров последние слова в скобках указывают на принадлежность полимеров к классам полиэфиров, полиамидов и полиуретанов. Первые слова характеризуют второй мономер:





поли(гексаметиленадипоамид)



поли(триметиленэтиленуретан)

Систематическая номенклатура, рекомендованная ИЮПАК*. В 70-х гг. XX в. Международным союзом теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (International Union and Applied Chemistry – IUPAC) была разработана систематическая номенклатура однотяжевых полимеров, основанная на описании строения составного повторяющегося звена полимерной цепи (СПЗ) в соответствии с определенными правилами**. СПЗ представляет собой наименьшую группу атомов с двумя валентностями, повторением которой может быть образована полимерная цепь. В большинстве случаев СПЗ совпадает с мономерным звеном, но в отдельных случаях – не совпадает, что приводит к изменению привычных названий полимеров. Например, полиэтилен в соответствии с этой номенклатурой называется полиметиленом, а СПЗ является группа $-\text{CH}_2-$.

Название полимера начинается с приставки «поли-», за которой в скобках следует название СПЗ. Следовательно, чтобы дать название полимеру, необходимо:

- идентифицировать СПЗ,
- ориентировать СПЗ,
- дать название СПЗ.

СПЗ может быть простым или состоять из нескольких подзвеньев. В качестве подзвена выбирается наибольшая группа атомов (или циклов основной цепи), которая может быть названа в соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК для низкомолекулярных органических соединений. Атомы и подзвенья располагаются в СПЗ в порядке убывания старшинства слева направо, путь между подзвеньями должен быть наиболее коротким. Правила старшинства состоят в следующем:

1. Все гетероатомы являются старшими по отношению к углероду. Среди них старшинство определяется положением в периодической системе, оно убывает при движении от правого верхнего угла периодической таблицы к левому нижнему по группам. Ряд старшинства начинается со фтора, старшинство убывает в последовательности: F, Cl, Br, ... , O, S, Se, ... , N, P, As, Sb, ... , Fr.

2. Старшинство подзвеньев определяется рядом: гетероциклы > гетероатомы или линейные подзвенья, включающие гетероатомы > карбоциклы > ациклические подзвенья. Наличие любых заместителей не изменяет порядок старшинства подзвеньев. При прочих равных условиях преимуществом

* IUPAC. *Macromolecules*, 6, 149 (1973).

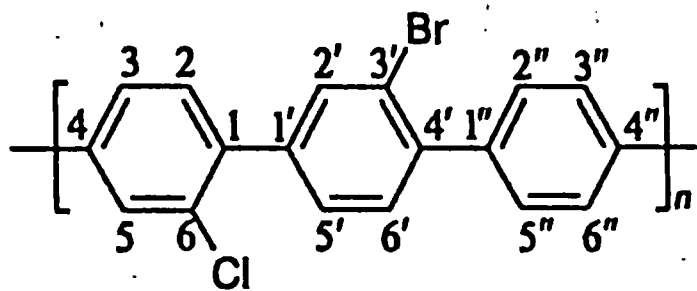
** ИЮПАК. Номенклатура органических соединений, разд. А, В, С. 3 изд. Лондон, 1971.

обладают те из них, у которых число, характеризующее положение заместителя, является наименьшим.

3. Гетероциклы по старшинству расположены в ряд: азотсодержащие > гетероциклы, содержащие, наряду с азотом, другие гетероатомы, старшинство которых определяется в соответствии с пунктом 1 > системы с наибольшим количеством колец > системы с наибольшим циклом > цикл с наибольшим количеством гетероатомов > системы с наибольшим количеством гетероатомов > системы с наибольшим ассортиментом гетероатомов. При равных условиях ненасыщенные циклы имеют преимущество.

4. Среди карбоциклических группировок главенствуют имеющие наибольшее количество циклов, далее идут системы: с наибольшим индивидуальным циклом > с наибольшим количеством общих атомов у всех циклов > с наименьшим числом, характеризующим места соединения циклов, > системы с наибольшей ненасыщенностью.

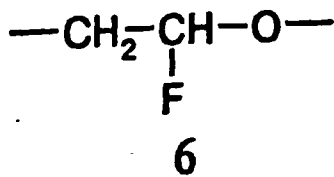
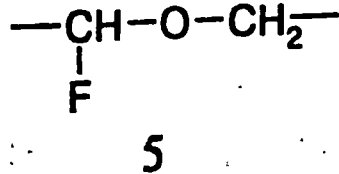
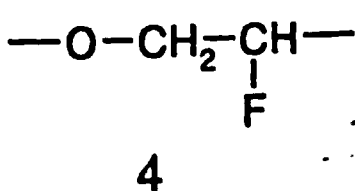
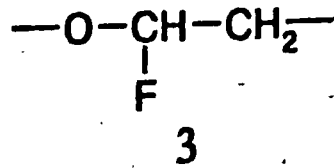
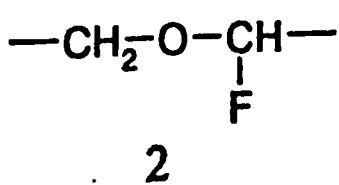
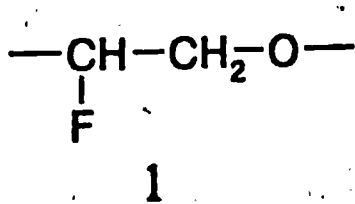
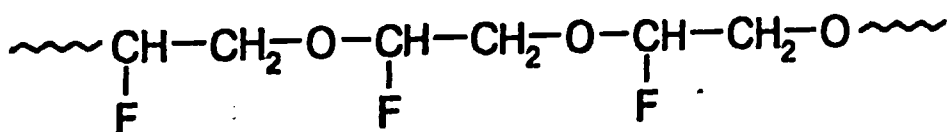
Если в основной цепи имеются атомы и циклы одного типа, последовательность их расположения определяется алфавитным порядком названия заместителей, например:



поли-3'-бром-6-хлор-*n*-терфенил-4,4''-илен

Данный пример иллюстрирует еще одно правило: направление нумерации атомов в циклах должно приводить к наименьшей цифре, характеризующей положение заместителя.

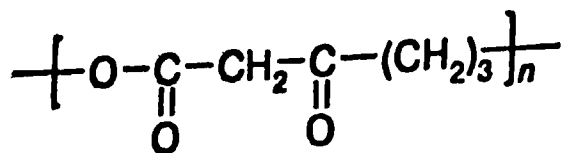
Рассмотрим примеры. Ниже приведены варианты СПЗ полимера



Поскольку, согласно правилу 1, в основной цепи полимера старшим является кислород, все структуры, кроме 3 и 4, исключаются из дальнейшего рассмотрения. По правилу 2 предпочтение отдается структуре с наименьшим числом, определяющим положение заместителя, в данном случае, атомом фтора. Поэтому в качестве СПЗ рассматриваемого полимера выбирается структура 3, полимер обозначается и называется следующим образом:

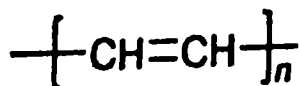


Приведенное ниже соединение

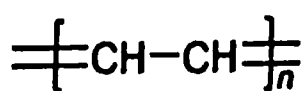


следует называть поли-1,3-диоксигексаметилен, но не полималонилтриметилен, так как первое название включает наибольшую цепь атомов углерода.

Полимер

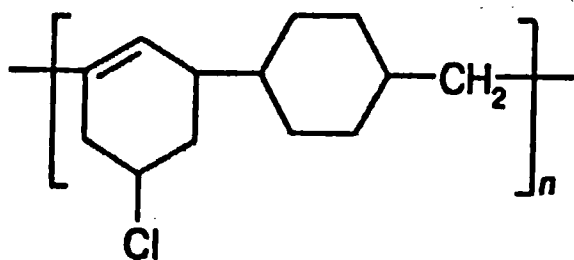


должен быть назван поливинилен, а не полиэтанндилиден



которому соответствует СПЗ с четырьмя валентностями.

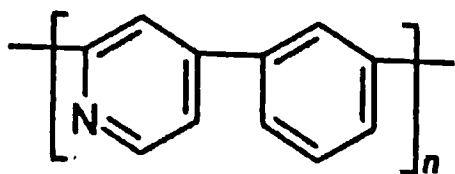
В приведенной далее формуле полимера содержатся циклы в основной цепи:



поли[5-хлор-1-циклогексен-1,3-илен-1,4-циклогексилен-метилен]

В первом случае проявляется старшинство ненасыщенного цикла по сравнению с насыщенным, а также преимущество циклического подзвена перед ациклическим (правила 2, 4).

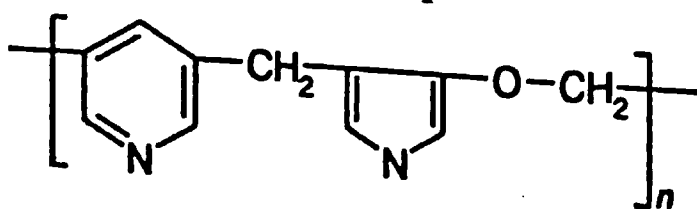
В следующем примере иллюстрируется старшинство азотсодержащего цикла:



поли[2,4-пиридиндиил-4,4-фенилен]

Последний пример относится к правилу «кратчайшего пути» между звеньями в названии.

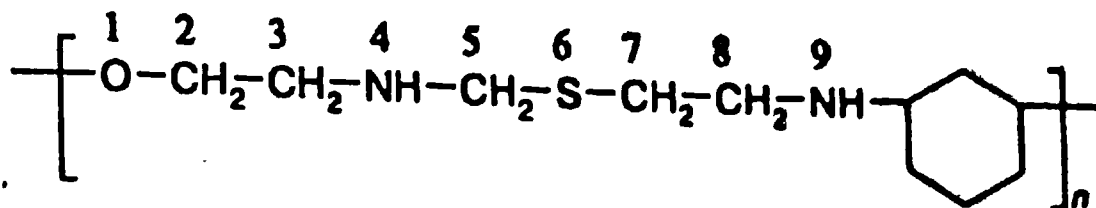
Ниже приводятся два названия полимера



поли[3,5-пиридиндиилметиленилпиррол-3,4-дилоксиметиленил] или
поли[3,5-пиридиндиилметиленилокси-3,4-диилметиленил]

Второе – неудачно, поскольку не обеспечивает кратчайшего пути от пиридинового к пиррольному циклу.

В отдельных случаях, наряду с систематической номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК, могут быть использованы и другие номенклатуры. Так, для полимера



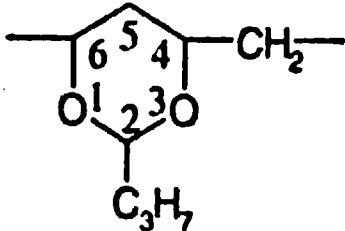
с систематическим названием полиоксиэтилениминометилентиозтиленамино-1,3-циклогексен может быть применима так называемая заместительная номенклатура. В соответствии с ней СПЗ основной цепи дается название, исходя из аналогичного по количеству и порядку нумерации атомов ациклического углеводорода с соответствующими приставками у гетероатомов «аза», «окса», «тия» и т. д. Согласно данной номенклатуре полимер будет называться поли-1-окса-6-тия-4,9-диазанометилен-1,3-циклогексен. В табл. 1.4 приведены рациональные и систематические названия наиболее распространенных полимеров. Названия полимеров виниловых мономеров после приставки «поли-» начинаются в скобках с цифры 1, что является характерным признаком данного ряда.

Номенклатура неорганических и элементарорганических полимеров. Название полимеров в данном случае может быть дано по рациональной и систематической номенклатуре. В обоих случаях старшинство элементов в цепях прямо противоположно старшинству элементов, принятых для органических соединений. Так, для неорганических и элементарорганических полимеров старшим из приведенного ранее фрагмента периодической системы будет Fr, младшим – F (т. е. чем выше электроположительность элемента, тем выше старшинство).

Таблица 1.4

Названия некоторых регулярных линейных полимеров

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полиэтилен	Полиметилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полипропилен	Полипропилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизобутилен	Поли-1,1-диметилэтилен
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полибутадиен	Поли-1-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизопрен	Поли-1-метил-1-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полистирол	Поли-1-фенилэтилен

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Полиакрилонитрил	Поли-1-цианоэтилен
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Поливиниловый спирт	Поли-1-гидроксиэтилен
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{OSOCCH}_3 \end{array}$	Поливинилацетат	Поли-1-ацетоксиэтилен
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Поливинилхлорид	Поли-1-хлорэтилен
$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	Политетрафторэтилен	Полидифторметилен
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Полиметилакрилат	Поли-1-(метоксикарбонил)этилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Полиметил-метакрилат	Поли-(1-метоксикарбонил)-1-метилэтилен
	Поливинилбутираль	Поли-(2-пропил-1,3-диоксан-4,6-диил)-метилен
$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	Полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль	Полиоксиэтилен
$\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	Полиэтилентерефталат	Полиоксиэтиленокситерефталат (полиоксиэтиленокси-1,4-диоксифенилен)
$\text{---NH---(CH}_2\text{)}_5\text{---C(=O)---}$	Поли-ε-капроамид	Полиимино-(1-оксогексаметилен)
$\text{---NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH---C(=O)---(CH}_2\text{)}_4\text{---C(=O)---}$	Полигексаметиленадипамид	Полиимино-(1,6-диоксогексаметилен)-иминогексаметилен
$\text{---O---CH}_2\text{---}$	Полиформальдегид	Полиоксиметилен

В случае рациональной номенклатуры название полимеров с неорганической главной цепью складывается из:

- приставки «поли-»;
- числа и названия боковых радикалов, присоединенных к каждому из атомов основной цепи;
- корневых названий элементов, образующих основную цепь;

суффикса, указывающего на характер связи между элементами основной цепи («-ан» – одинарная связь, «-ен» – двойная, «-ин» – тройная); в случае разных радикалов у одного атома их названия дают в алфавитном порядке латинского алфавита.

В соответствии с Номенклатурными правилами ИЮПАК систематическая номенклатура неорганических, элементоорганических и координационных полимеров базируется на тех же основных принципах, что и номенклатура одновалентных органических полимеров, а именно, их название складывается из приставки «поли-» и помещенного в квадратные скобки названия составного повторяющегося звена, которое складывается из названий его составных фрагментов. Если число повторяющихся звеньев известно, вместо префикса «поли-» может быть использован нужный численный префикс, например, додека-СПЗ. Линейный полимер обозначается перед названием префиксом «катена» (от латинского catena – цепь).

Название СПЗ, состоящего из центрального атома с несколькими заместителями, включая мостиковый, начинается с перечисления заместителей,

Таблица 1.5

Названия некоторых элементоорганических и неорганических полимеров

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
—S—	Полимерная сера	<i>Катена</i> -поли[сера]
$\begin{array}{c} \text{H-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{—Si—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиметил- <i>n</i> -гексилсилан	<i>Катена</i> -поли[метил- <i>n</i> -гексилкремний]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Sn—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полидиметилстаннан	<i>Катена</i> -поли[диметилолово]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полиметилфенилсилоксан, полиокси[метилфенилсилилен]	<i>Катена</i> -поли[метилфенилкремний- μ -оксо]
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{—N=P—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Полидихлорфосфазен, поли[нитрилодихлорфосфоранилиден]	<i>Катена</i> -поли[дихлорфосфор- μ -нитрило]
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{—Si—Si—} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Поли-1,1-дифтор-2,2-диметилдисилан-1,2-диил	<i>Катена</i> -поли[дифторокремнийдиметилкремний]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—BH}_2\text{—N—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поли-бор-диметилазан	<i>Катена</i> -поли[(дигидробор)- μ -(диметиламино)]

затем идет название центрального атома и далее, после префикса μ , название мостикового заместителя (лиганда). Если последний состоит из нескольких атомов, входящих в основную цепь, то тот из них, который связан с центральным атомом СПЗ, отделяется от других двоеточием. В табл. 1.5 приведены формулы некоторых полимеров и их названия, иллюстрирующие изложенные выше правила.

1.2.3. Классификация и номенклатура сополимеров

В 1985 г. Комиссия ИЮПАК* предложила номенклатуру сополимеров, основанную на их происхождении, т. е. исходных мономеров.

По определению, сополимеры являются полимерами, полученными из мономеров более чем одного типа. Классификация сополимеров основана на расположении мономерных звеньев в молекулах. Для обозначения мономерных звеньев в соответствии с тривиальной, рациональной или систематической номенклатурой ниже приведены классы сополимеров и предлагаемые современной номенклатурой названия, два типа мономеров условно обозначены как А и В:

Тип	Пример
неустановленный (т. е. неизвестный)	поли(А-со-В),
статистический	поли(А-стат-В),
случайный	поли(А-сл-В),
чередующийся	поли(А-чер-В),
периодический	поли(А-период-В-период-С),
блочный	поли А-блок-поли В,
привитой	поли А-прив-поли В.

Статистическими сополимерами называются сополимеры, в которых последовательность расположения мономерных звеньев в цепях подчиняется законам статистики, например, статистике цепей Маркова нулевого (статистика Бернулли), первого и второго порядков.

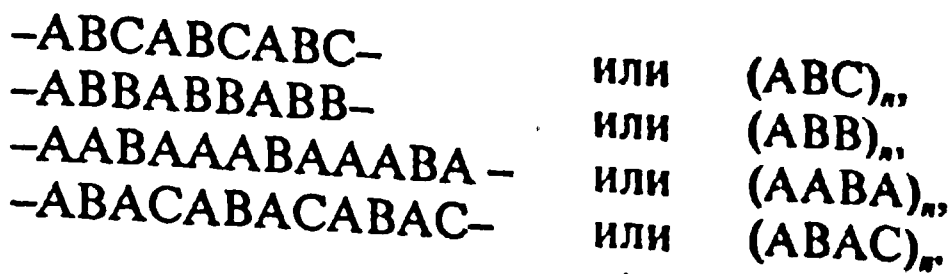
Случайный сополимер** представляет особый случай статистического сополимера. Распределение звеньев в цепи случайного сополимера описывается статистикой Бернулли. Это означает, что присоединение того или другого мономера к цепи сополимера определяется лишь законом случая и не зависит от каких-либо параметров их реакционной способности.

Чередующиеся сополимеры имеют регулярное строение, так как в цепи за А всегда следует В и наоборот. Поэтому их можно также назвать в соответствии с номенклатурой однотожевых линейных полимеров.

* Ring W., Mita I., Jenkins A. D., and Bikales N. M. // Pure Appl. Chem., 57, 1427 (1985).
Тальрозе Р. В. Номенклатура сополимеров, базирующаяся на их происхождении // Высо-

комолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1096.
** Более детально статистические и случайные сополимеры охарактеризованы в разделе 6.1.1.

В периодических сополимерах звенья цепи также располагаются регулярным образом, например:

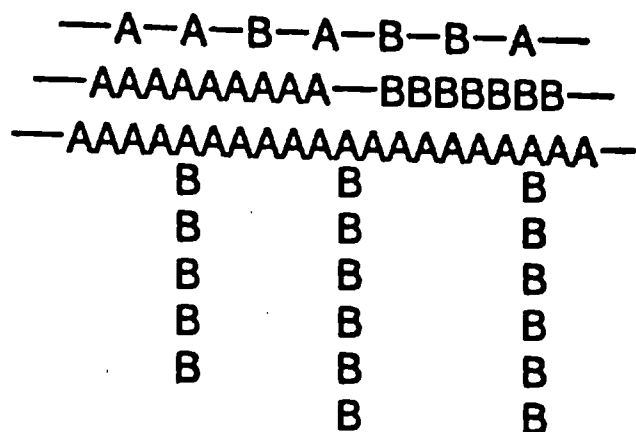


Для блок- и привитых сополимеров характерно блочное расположение мономерных звеньев в макромолекуле. Под блоком понимается участок макромолекулы, содержащий один тип мономерных звеньев. Ниже показано расположение блоков в привитых и блок-сополимерах:

Тип сополимера

Строение цепи

Статистический
Блок-сополимер
Привитой



Когда блоки соединены фрагментом (атомом) X, не являющимся частью блоков, название соединительного звена помещается в соответствующем месте, а соединительное слово *блок-* может быть опущено, например поли А-блок-Х-блок-поли С или поли А-Х-поли С.

При названии привитых сополимеров первое название (А) соответствует звеньям, образующим основную цепь, второе (В) – образующим боковые цепи: поли А-прив-поли В. Если привитые цепи содержат разные мономерные звенья, они разделяются в названии точкой с запятой: поли А-прив-(поли В; поли С).

Параллельно широко используется альтернативная номенклатура, основные положения которой следующие:

1. Сополимер обозначается приставкой «сополи-», за которой следуют названия мономеров (номенклатура, базирующаяся на происхождении). Пример: сополи(стирол/бутадиен).

2. Уточнение типа сополимера (сокращения «блок», «чер» и т. д.) производится с помощью префикса, предшествующего приставке «сополи-» выделенного курсивом. Пример: *блок-*сополи(стирол/бутадиен).

3. В основную часть названия сополимера включаются только названия мономеров; концевые звенья уточняются до основного названия (с помощью префиксов α или ω), а звенья, соединяющие блоки, упоминают после основного названия, используя символ μ. Например: *блок-*сополи(стирол/бутадиен)-μ-диметилсилилен; α-бутил-ω-карбокси-*блок-*сополи(стирол/бутадиен).

4. Массовую долю, мольную долю, молекулярную массу или степень полимеризации мономерных звеньев в сополимерах обозначают отдельно: в скобках после названия.

Названия основных типов сополимеров

Тип (класс) сополимера	Соединительное слово	Исходные мономеры	Названия по номенклатуре	
			систематической	альтернативной
Неустановленный (т.е. неизвестный)	-со-	Стирол, метилметакрилат	Поли(стирол-со-метилметакрилат)	сополи(стирол/метилметакрилат)
Статистический	-стат-	Стирол, бутадиен, акрилонитрил	Поли(стирол-стат-бутадиен-стат-акрилонитрил)	стат-сополи(стирол/бутадиен/акрилонитрил)
Случайный	-сл-	Этилен, винилацетат	Поли(этилен-сл-винилацетат)	сл-сополи(этилен/винилацетат)
Чередующийся	-чер-	Стирол, малеиновый ангидрид	Поли(стирол-чер-малеиновый ангидрид)	чер-сополи(стирол/малеиновый ангидрид)
Периодический	-период-	Этиленфенил фосфонит, метилакрилат, двуокись углерода	Поли(этиленфенил фосфонит-период-метилакрилат-период-диоксид углерода)	период-сополи(этиленфенилфосфонит/метилакрилат/диоксид углерода)
Блок-сополимер	-блок-	Стирол, бутадиен, метилметакрилат	Поли(стирол-блок-бутадиен-блок-метилметакрилат)	блок-сополи(стирол/бутадиен/метилметакрилат)
Привитой сополимер	-прив-	Бутадиен, стирол	Полибутадиен-прив-полистирол	прив-сополи(бутадиен/стирол)

В табл. 1.6 приведены названия сополимеров разного типа, образованные в соответствии с той и другой номенклатурой.

1.3. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

1.3.1. Распределение макромолекул по молекулярным массам

Согласно ИЮПАК рекомендуется применять два основных термина*: молярная масса (M) – масса вещества, деленная на его количество (масса одного моля вещества);

относительная молекулярная масса или молекулярный вес (M_r) – отношение средней массы вещества, соответствующей его формуле, к $1/12$ массы ядра атома углерода ^{12}C .

* Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units // Pure Appl. Chem., 51, 1 (1979).

Молярная масса выражается в г/моль или кг/моль. Первое предпочтительней, поскольку при этом численные значения молярной массы и относительной молекулярной массы вещества совпадают. Относительная молекулярная масса или молекулярный вес – безразмерная величина. Индекс «л» в ее обозначении обычно опускается, если это не ведет к путанице.

Равноправность таких понятий, как молярная масса и относительный молекулярный вес приводит к возможности появления смешанных терминов, таких как средневесовая молярная масса или среднемассовый молекулярный вес, чего рекомендовано избегать так же, как и применения дальтона как единицы измерения массы, идентичной единице измерения атомной массы. В настоящее время в научной и учебной литературе преимущественно применяется термин «молекулярная», при этом подразумевается относительная молекулярная масса и приводятся ее безразмерные значения. Такая ситуация характерна, например, для наиболее распространенного учебника В. В. Киреева «Высокомолекулярные соединения», изданного в 1992 г. В настоящей книге сохранен традиционный подход, т. е. под термином «молекулярная масса», ее сокращенными обозначениями ММ и M подразумевается безразмерная величина – относительная молекулярная масса.

Практически все полимеры за редким исключением содержат макромолекулы разной молекулярной массы. Это специфическое свойство полимеров называется полидисперсностью, а макромолекулы одного химического состава, но разной молекулярной массы называются полимергомологами. Основными молекулярно-массовыми характеристиками полидисперсных полимеров являются средние молекулярные массы (ММ), функции молекулярно-массового распределения (ММР) и кривые распределения, соответствующие этим функциям.

В простейших случаях ММР полимера может быть представлено табличными значениями. Для того, чтобы количественно охарактеризовать распределение полимера по ММ, необходимо рассчитать относительное количество фракций, содержащих макромолекулы одинаковой ММ. Это можно сделать двумя способами – исходя из числа или суммарной массы макромолекул. В первом случае находят числовую долю фракции:

$$q_{n(i)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad (1.3)$$

где n_i – число макромолекул фракции i , имеющих ММ, равную M_i ; $\sum_i n_i$ – общее число макромолекул в полимере.

Во втором случае находят массовую долю:

$$q_{w(i)} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i}, \quad (1.4)$$

где $m_i = n_i M_i$ – масса фракции i , т. е. суммарная масса макромолекул, имеющих ММ, равную M_i ; $\sum_i n_i M_i$ – общая масса полимера. Рассмотрим в качест-

ве примера образец полидисперсного полимера общей массой 1 г, состоящий из пяти фракций массой 0,2 г каждая. Ниже приведены данные, характеризующие ММР полимера в рассматриваемом примере.

i	№ фракции				
	1	2	3	4	5
M_i	$0,4 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	10^5
q_n	0,554	0,277	0,111	0,036	0,022
q_w	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Видно, что картина распределения весьма существенно зависит от способа оценки относительного количества фракций. В случае числового распределения более существенен вклад фракций с меньшей ММ, в случае массового распределения – вклад фракций с большей ММ.

Средняя ММ полидисперсного полимера является средневзвешенной величиной, вклад в которую каждой из фракций определяется ее ММ и относительным количеством. Следовательно, для полидисперсного полимера характерны две средние ММ – среднечисловая \bar{M}_n :

$$\bar{M}_n = \sum_i q_{n(i)} M_i = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1.5)$$

и среднемассовая \bar{M}_w :

$$\bar{M}_w = \sum_i q_{w(i)} M_i = \frac{\sum_i q_{n(i)} M_i^2}{\sum_i q_{n(i)} M_i} \quad (1.6)$$

Из выражения (1.5) следует, что среднечисловая ММ равна общей массе макромолекул, деленной на их число. Расчеты по данным таблицы приводят к $\bar{M}_n = 1,1 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = 3,84 \cdot 10^4$, т.е. $\bar{M}_w > \bar{M}_n$. Как мы увидим в дальнейшем, это общее правило для полидисперсных полимеров.

Существуют дискретные и непрерывные функции распределения. Дискретная дифференциальная числовая функция распределения выражает зависимость числовой доли макромолекул от их ММ. Дискретная дифференциальная массовая функция распределения выражает зависимость массовой доли макромолекул от ММ. Дискретные функции распределения обычно применяются при теоретических расчетах и выводах. При экспериментальном изучении ММР обычно имеют дело с непрерывными кривыми и функциями распределения.

Значение непрерывной дифференциальной числовой функции распределения $f_n(M)$ равно числовой доле макромолекул с ММ от M до $M+dM$, деленной на dM ; значение непрерывной массовой функции распределения $f_w(M)$ равно массовой доле макромолекул с ММ от M до $M+dM$, деленной на dM .

Непрерывные дифференциальные числовые и массовые функции связаны между собой, как и соответствующие дискретные функции, простым соотношением:

$$f_w(M) = (M/\bar{M}_n) \cdot f_n(M). \quad (1.7)$$

Помимо дифференциальных, широко используются интегральные функции распределения:

значение (ордината) интегральной числовой функции распределения до заданной M ;

значение (ордината) интегральной массовой функции распределения до заданной M .

Дискретные и непрерывные интегральные функции практически совпадают. Дифференциальные непрерывные функции могут быть получены из интегральных путем дифференцирования, наоборот – путем интегрирования.

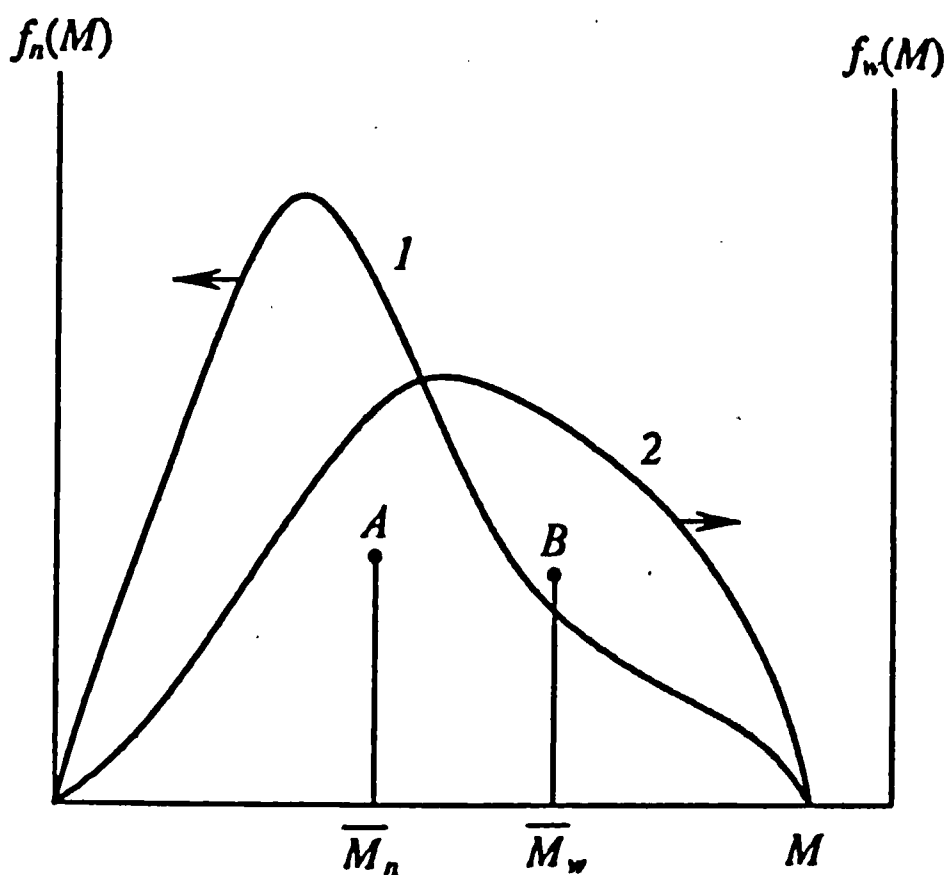


Рис. 1.3. Кривые числового (1) и массового (2) молекулярно-массовых распределений одного образца полимера

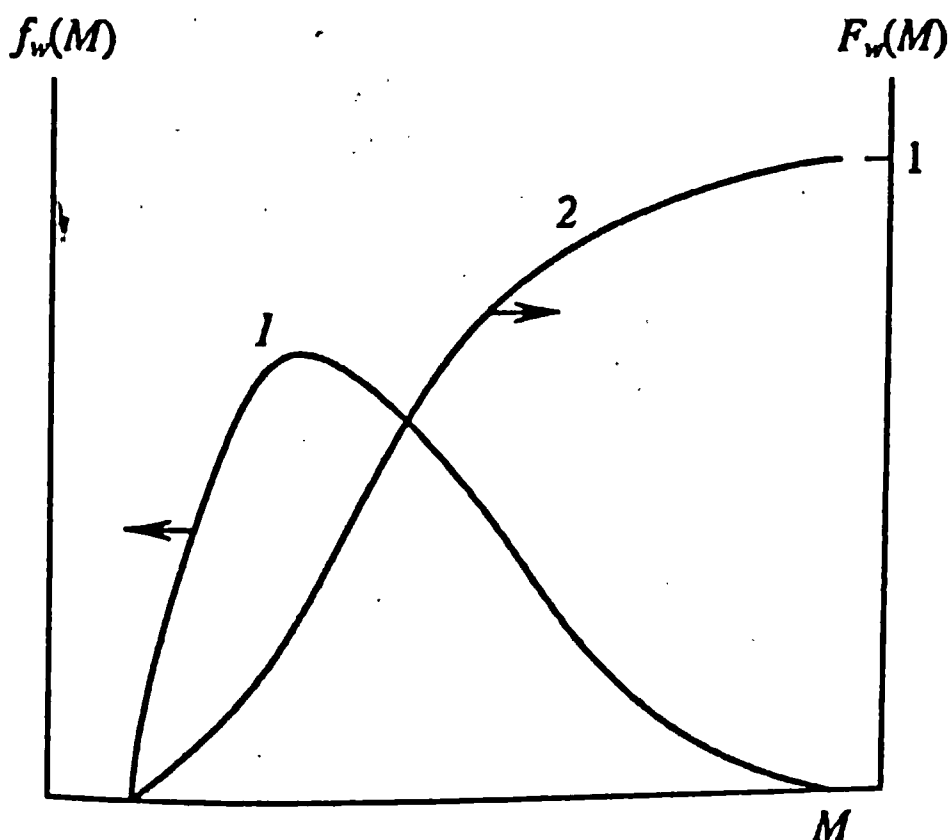


Рис. 1.4. Кривые дифференциального (1) и интегрального (2) молекулярно-массового распределения одного образца полимера

Графической формой аналитической функции распределения является кривая ММР полимеров. На рис. 1.3 приведены дифференциальные кривые ММР, отвечающие рассмотренным выше непрерывным функциям. Кривые дифференциального распределения могут иметь один максимум, соответствующее распределение называется унимодальным, два или более максимумов, что отвечает полимодальному распределению, могут не иметь максимумов. Площади фигур, ограниченные кривыми дифференциального распределения и отрезком оси абсцисс, равны 1 или 100%, геометрический центр тяжести этих фигур (точки A, B) соответствует \bar{M}_n или \bar{M}_w (см. рис. 1.3). Интегральные кривые ММР имеют предельное значение ординаты, равной единице, т.е. $F_n(M) \rightarrow 1, F_w(M) \rightarrow 1$ при $M \rightarrow \infty$ (рис. 1.4).

Кривые дифференциального распределения могут быть построены из интегральных путем графического дифференцирования, и наоборот, интегральные кривые могут быть построены из дифференциальных путем графического интегрирования. Первая задача решается в том случае, когда ММР полимеров изучается методами препаративного фракционирования – дробного осаждения или последовательного растворения. По полученным таким образом данным о количестве и ММ фракций полимеров строится интегральная кривая распределения, затем путем построения касательных к этой кривой – дифференциальная кривая распределения. В настоящее время препаративное фракционирование применяется лишь в тех случаях, когда необходимо получить узкие фракции полимеров для дальнейших исследований. Обычно применяются менее трудоемкие методы с автоматической записью дифференциальной кривой распределения, например гель-хроматография.

1.3.2. Моменты распределения и средние молекулярные массы

Определение понятия средней ММ полимера при непрерывном распределении базируется на теории случайных величин, каковыми и являются значения ММ макромолекул для большинства полимеризационных процессов. В теории случайных величин существует понятие момента распределения случайной величины ω , который, применительно к рассматриваемому случаю, выражается следующим образом:

$$\omega = \int_0^{\infty} M^n f_n(M) dM, \quad (1.8)$$

где n – любое целое число.

По определению, отношение любого момента к предыдущему равно среднему значению случайной величины:

$$\bar{M} = \frac{\int_0^{\infty} M^{n+1} f_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^n f_n(M) dM}. \quad (1.9)$$

Таким образом, согласно теории случайных величин, существует множество значений средних ММ полидисперсного полимера с непрерывным распределением. Практически используют первые три члена ряда средних ММ:

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} M f_n(M) dM / \int_0^{\infty} f_n(M) dM, \quad (1.10)$$

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} M^2 f_n(M) dM / \int_0^{\infty} M f_n(M) dM, \quad (1.11)$$

$$\bar{M}_z = \int_0^{\infty} M^3 f_n(M) dM / \int_0^{\infty} M^2 f_n(M) dM. \quad (1.12)$$

$$\int_0^{\infty} f_n(M) dM = 1, \text{ тогда}$$

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} M f_n(M) dM. \quad (1.13)$$

Далее, учитывая (1.7) и (1.13), получаем

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} M f_w(M) dM. \quad (1.14)$$

Выражение (1.13) по содержанию аналогично (1.5), следовательно, первое выражает среднечисловую ММ. То же самое можно сказать о (1.14) и (1.6), следовательно, (1.14) выражает среднемассовую ММ полимера. \bar{M}_z называется z-средней или среднеседиментационной ММ. Эта характеристика не имеет такого наглядного истолкования, как среднечисловая и среднемассовая ММ.

Величины \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z находятся экспериментально. Так, \bar{M}_n определяется через так называемые коллигативные свойства растворов полимеров, т.е. методами осмометрии, эбуллиоскопии, криоскопии, а также по концевым группам; \bar{M}_w определяется методами светорассеяния, седиментации и гель-хроматографии, \bar{M}_z – методом равновесной седиментации. На практике широкое распространение получил вискозиметрический метод определения ММ, который приводит к средневязкостной ММ – \bar{M}_η , близкой к \bar{M}_w .

1.3.3. Параметр полидисперсности

Важной характеристикой полидисперсного полимера является ширина ММР. Известно, что мерой отклонения значений случайных величин от среднего является дисперсия или средневзвешенная сумма квадратичных отклонений. Применительно к непрерывному ММР:

$$\Delta = \int_0^{\infty} (M - \bar{M}_n)^2 f_n(M) dM. \quad (1.15)$$

Путем преобразования (1.15) получаем:

$$\Delta = \int_0^{\infty} M^2 f_n(M) dM - 2\bar{M}_n \int_0^{\infty} M f_n(M) dM + \bar{M}_n^2 = \bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2. \quad (1.16)$$

Разделив выражение (1.16) на \bar{M}_n^2 , имеем:

$$\frac{\Delta}{\bar{M}_n^2} = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1, \quad (1.17)$$

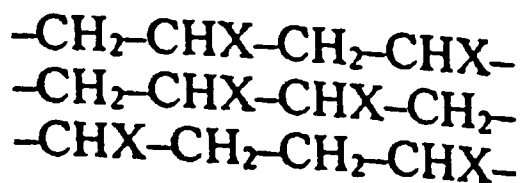
откуда следует, что дисперсия, характеризующая ширину ММР, пропорциональна величине отношения \bar{M}_w / \bar{M}_n . По этой причине отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n так же, как и выражение $\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1$, называемое коэффициентом полидисперсности Шульца, используется в качестве параметра, характеризующего ширину ММР. В заключение необходимо отметить, что часто в соотношениях, характеризующих ММР полимера, вместо ММ используется степень полимеризации $p = M / M_0$, где M и M_0 – молекулярные массы полимера и мономера.

1.4. Стереохимия полимеров

При одном и том же химическом составе мономерных звеньев или повторяющихся групп из нескольких звеньев конфигурация, т. е. пространственное расположение атомов соответствующего отрезка цепи, может существенно различаться, что отражается на свойствах полимера. Причина этого явления связана с химической, геометрической (*цис-транс*) и энантиоморфной изомерией.

1.4.1. Химическая изомерия звеньев

Этот вид изомерии может быть обусловлен изомеризацией мономерных звеньев в процессе полимеризации, что особенно характерно для олефинов, а также связан с различной ориентацией мономерных звеньев в цепи. Такие мономеры, как виниловые, винилдиеновые, диены, ненасыщенные циклы могут присоединяться к растущим цепям в различном положении. Ту часть звена, где находятся заместители, условно принято называть «головой», другую – «хвостом». Например, у мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ и соответствующего мономерного звена $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ группа CH_2 является «хвостом», а группа CHX – «головой». При полимеризации мономеры могут соединяться любым из возможных способов:



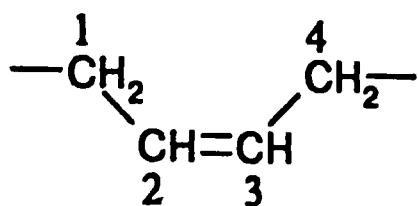
«голова» к «хвосту»,
«голова» к «голове»,
«хвост» к «хвосту».

Однако опыт показал, что в большинстве случаев присоединение идет по типу «голова» к «хвосту». Макромолекулы, в которых ориентация звеньев мер по типу «голова» к «хвосту», называются регулярными.

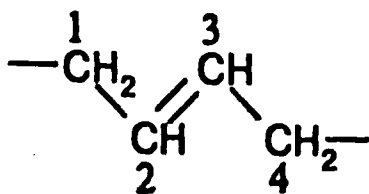
Изменение химического состава повторяющегося участка цепи может оказать заметное влияние на свойства полимера. Так, наличие заместителей гопрятное влияние на термическую стойкость полимера.

1.4.2. Цис-, транс-изомерия

Полимеризация диенов с присоединением к основной цепи первого и четвертого атомов углерода приводит к образованию макромолекул с ненасыщенными связями в основной цепи и, следовательно, возникновению *цис*-, *транс*-изомерии. Полимеры диенов в этом случае называются *транс*-1,4-полиизопрен и *цис*-1,4-полиизопрен, *транс*-1,4-полибутадиен и *цис*-1,4-полибутадиен и т. п.

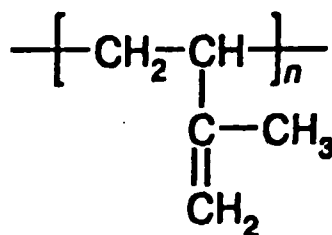
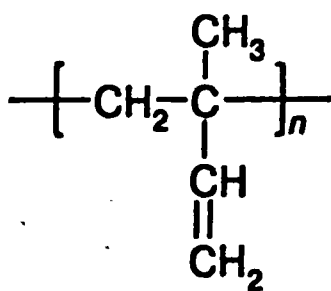
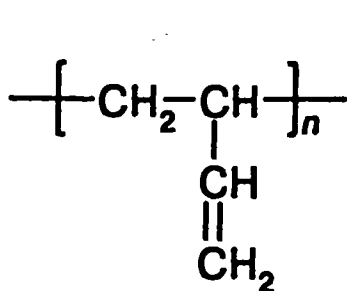


цис-изомер



транс-изомер

При 1,2-полимеризации участвует лишь одна из двойных связей диенов. Другая двойная связь входит в состав заместителей при атомах углерода основной цепи. При полимеризации изопрена и хлоропрена при 1,2- и 3,4-присоединении образуются два разных заместителя, как это показано ниже на примере изопрена:



1,2-полимеризация

3,4-полимеризация

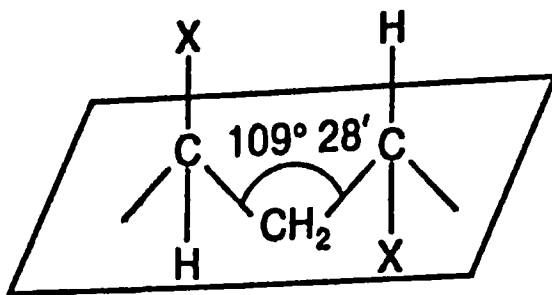
Таким образом, при полимеризации диена возможно образование трех типов химически изомерных звеньев, при полимеризации изопрена – четырех.

Еще большее разнообразие изомерных звеньев возможно при полимеризации дизамещенных диенов. Относительное содержание 1,2-, 3,4-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев в полимерах 1,3-диенов обычно определяется методом ИК-спектроскопии*.

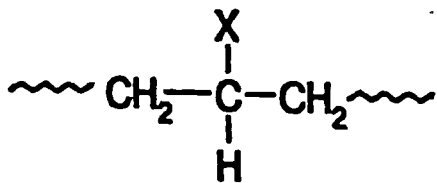
* Coleman M. M., Peteavich R. J. and Painter P. C. // Polymer, 19, 1243 (1978).
Tosi C. and Gampelli F. // Adv. Polym. Sci., 12, 87 (1973).

1.4.3. Стереизомерия

Рассмотрим возможное пространственное положение звеньев в полимерах, полученных из монозамещенных этиленов, т. е. в полимерах виниловых мономеров. Каждый из третичных атомов углерода в макромолекулах таких полимеров является асимметричным или иначе – центром пространственной изомерии (стереоцентром). Предельно вытянутая цепь имеет конфигурацию плоского зигзага. Из приведенных схем видно, что асимметричный атом углерода может существовать в двух конфигурациях, при этом заместитель X находится по разные стороны плоскости зигзага основной цепи:



Две разные конфигурации асимметричного атома углерода обозначаются в разных источниках по-разному: *r* и *s* или *d* и *l*. Рассматриваемые третичные атомы углерода не являются асимметричными в истинном смысле слова, поскольку не проявляют оптической активности. Для того, чтобы понять причину такого несоответствия, следует напомнить понятие истинной асимметричности или хиральности. Оно предполагает, что стереоконфигурация асимметричного атома углерода изменяется при перемене местами любых двух заместителей. У третичного асимметричного атома углерода, находящегося в полимерной цепи, в качестве двух разных заместителей рассматриваются отрезки полимерной цепи разной длины (от данного атома до концов цепи). Однако для проявления оптической активности асимметричного атома углерода имеет значение ближайшее окружение этого атома, а оно практически одинаково у заместителей, являющихся отрезками полимерной цепи:



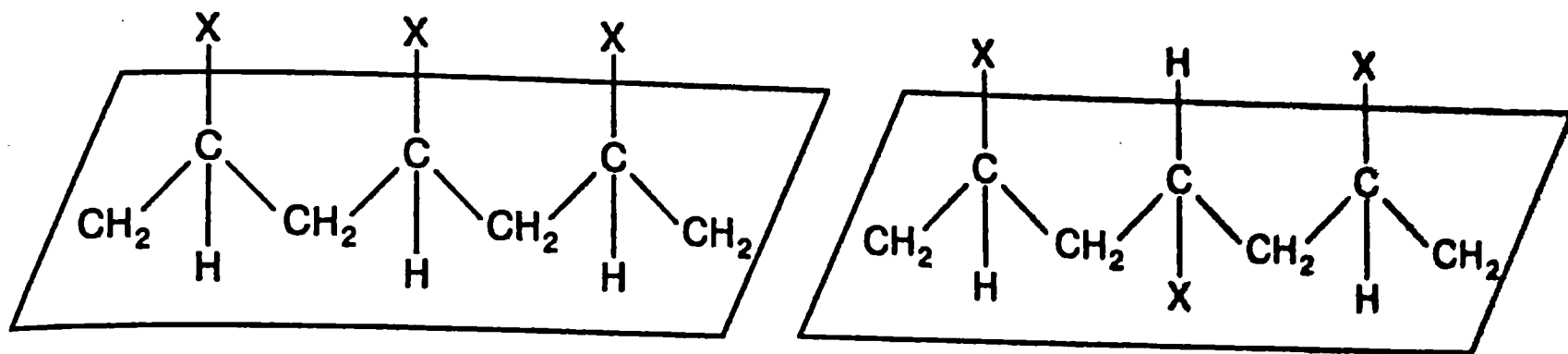
Поэтому третичный асимметричный атом углерода, находящийся в основной цепи полимера, не проявляет оптической активности, т. е. является псевдоасимметричным или псевдохиральным.

Регулярность в расположении асимметричных атомов углерода в основной цепи определяется понятием тактичность. Возможны следующие случаи:

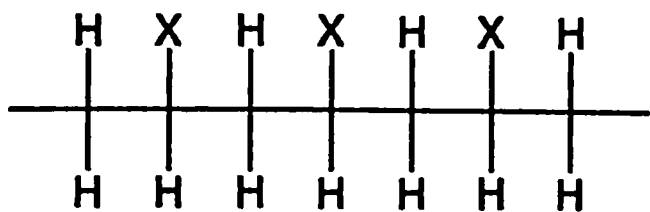
- атактический полимер – *d*- и *l*-атомы распределены по цепи случайно;
- тактический полимер – *d*- и *l*-атомы расположены вдоль цепи регулярно одним из двух возможных способов;
- в изотактическом полимере имеются асимметричные атомы лишь одной конфигурации, заместители расположены по одну сторону плоскости зигзага цепи;

В синдиотактическом полимере регулярно чередуются *d*- и *l*-конфигурации асимметричных атомов углерода вдоль цепи, заместители расположены по обе стороны плоскости зигзага цепи, заместители расположены тактической структурой цепи называются стереорегулярными.

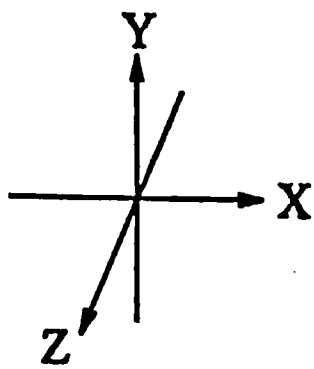
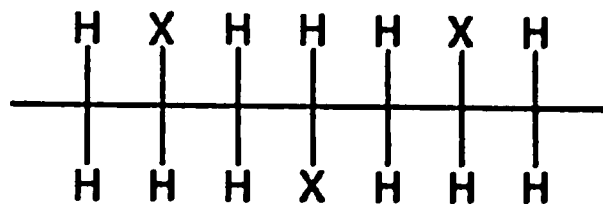
Конфигурацию макромолекулы часто изображают проекциями Фишера. Допустим, макромолекула лежит в плоскости XZ в декартовой системе координат XYZ. Тогда проекции Фишера изображаются прямыми линиями на плоскости XY.



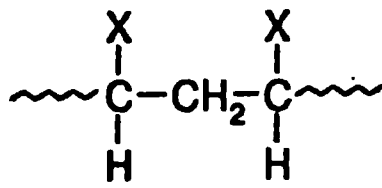
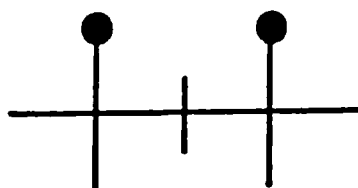
изотактический полимер



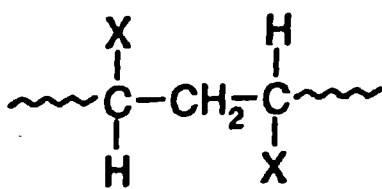
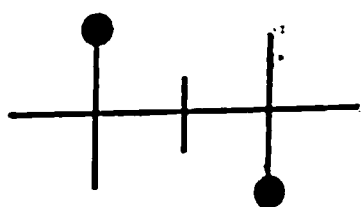
синдиотактический полимер



Количественно стереоизомерия мономерных звеньев с одним стереоцентром, например, в полимере $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)_n$, может быть охарактеризована через относительное содержание диад и триад определенной конфигурации. Диады условно изображаются следующим образом:

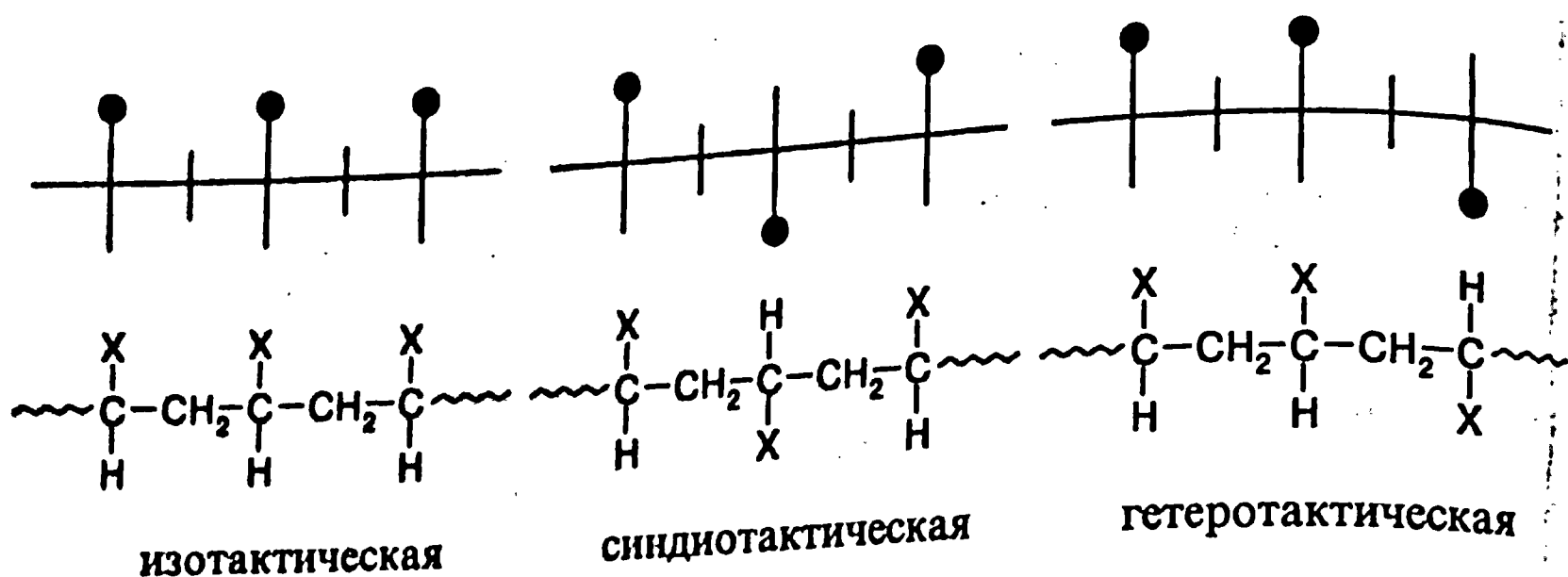


изотактическая или мезо-диада

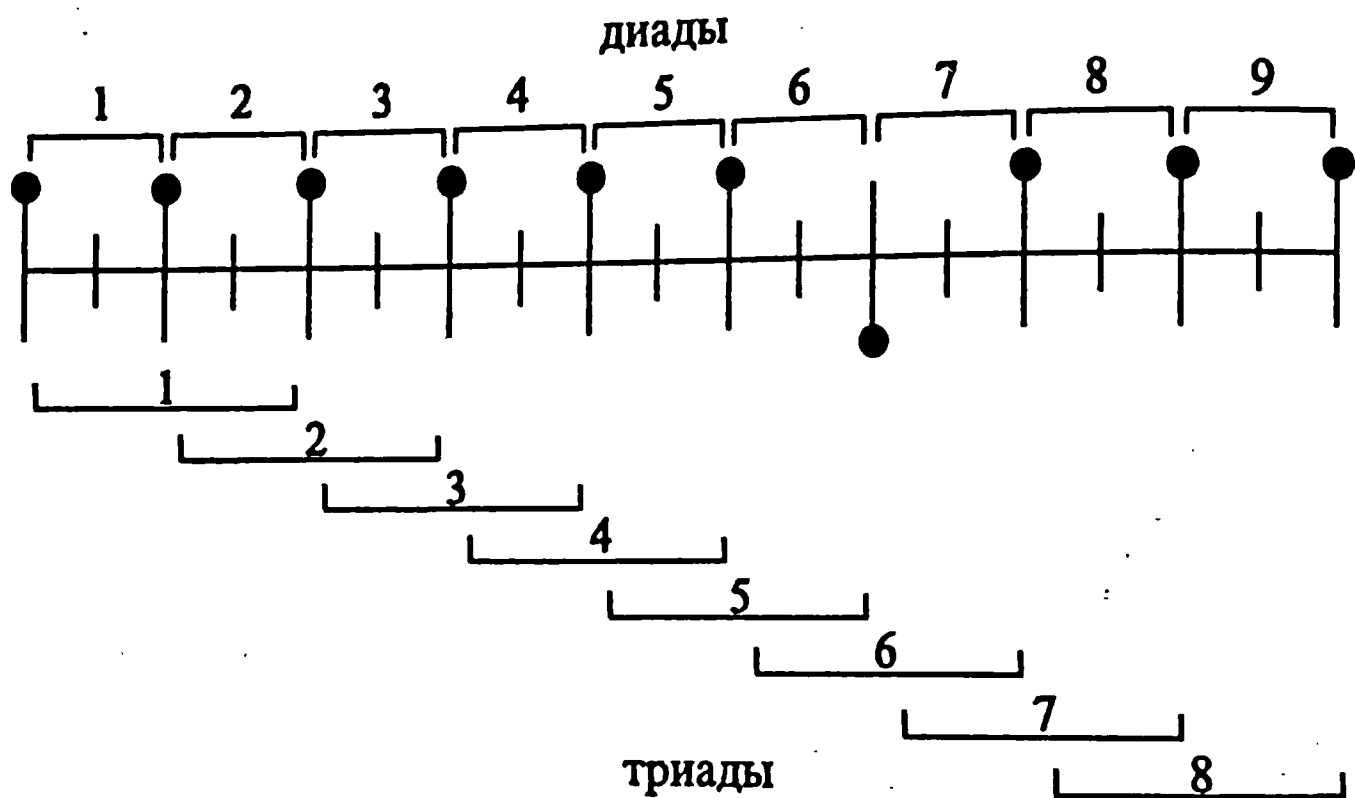


синдиотактическая или рацемическая диада

Доли изо- и синдио-диад обозначаются как (*m*) и (*r*) или *i* и *s*. Далее приведены три возможных типа триад:



Их доли обозначаются как mm , rr , mr или как I , S , H . Рассмотрим пример расчета диадного и триадного состава отрезка цепи полимера, приведенного ниже:



Данный отрезок включает 10 мономерных звеньев, которые образуют 9 диад и 8 триад. Из девяти диад семь относятся к мезо- и две – к рацемическим диадам. Следовательно, $(m) = 7/9$, $(r) = 2/9$, $(m) + (r) = 1$. Из восьми триад пять являются изотактическими, две – гетеротактическими и одна – синдиотактической, т.е. $(mm) = 5/8$, $(mr) = 1/4$, $(rr) = 1/8$ и $(mm) + (mr) + (rr) = 1$. Доли диад и триад связаны между собой соотношениями:

$$(m) = (mm) + 0,5(mr), \quad (1.18)$$

$$(r) = (rr) + 0,5(mr), \quad (1.19)$$

которые являются строгими для цепи с большим количеством звеньев и приближенными для отрезка цепи с относительно малым количеством звеньев.

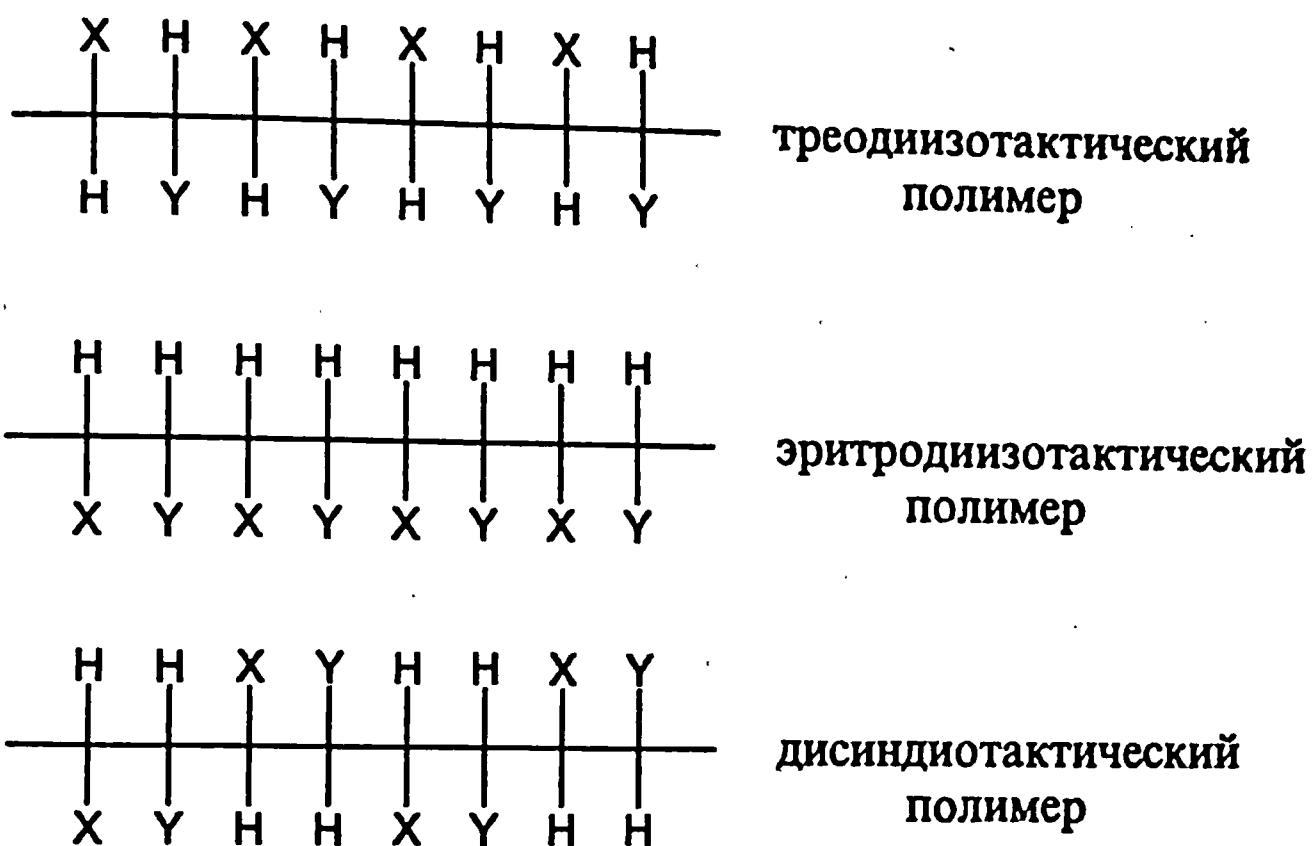
Полимер является стереорегулярным при $(m) = (mm) = 1$ или $(r) = (rr) = 1$. В первом случае это изотактический, во втором – синдиотактический полимер. Для атактического полимера должно быть характерно

$$(m) = (r) = 0,5;$$

$$(mm) = (rr) = 0,25, (mr) = 0,5.$$

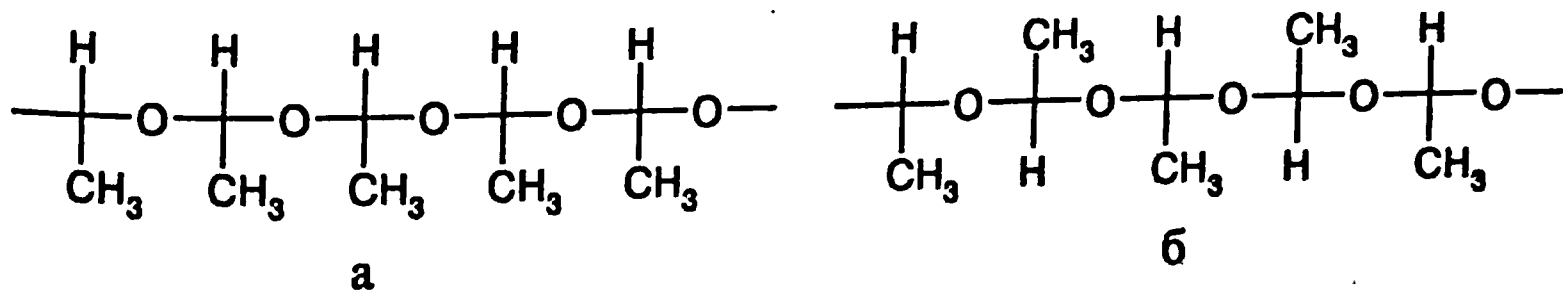
Однако на самом деле содержание синдио-диад и триад в реальных полимере несколько более высокое, и эта разница увеличивается с понижением температуры синтеза полимера. Экспериментально стереоизомерия звеньев в полимерах количественно характеризуется методом ЯМР.

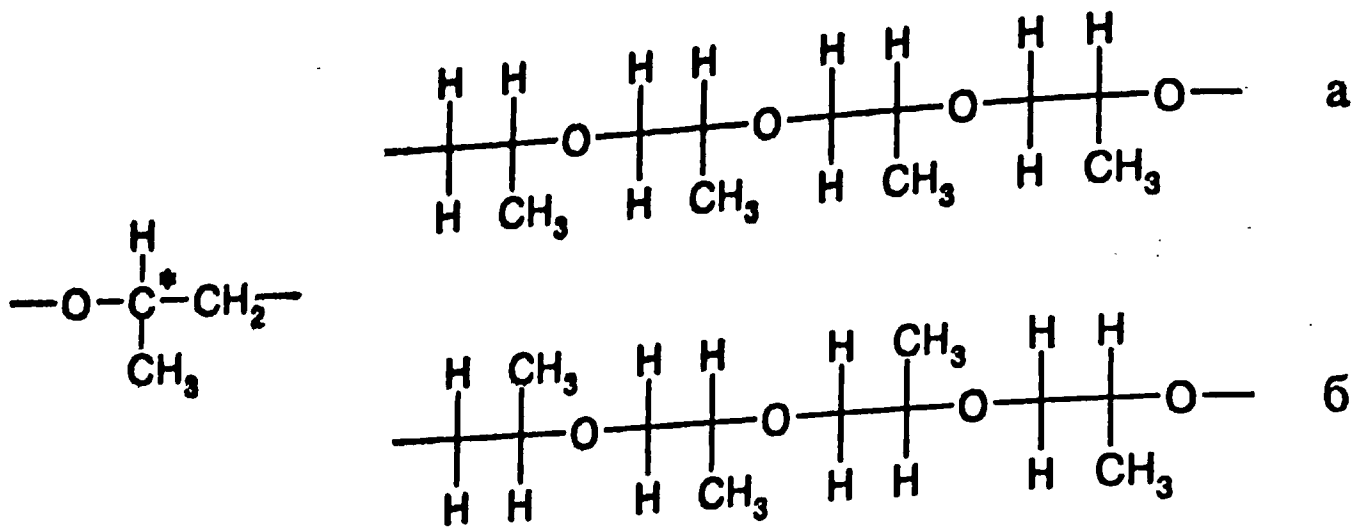
В случае полимеров 1,2-дизамещенных этиленов $\text{СНХ}=\text{СНУ}$ в основных цепях макромолекул присутствуют два типа стереоцентров (асимметричных атомов углерода), поэтому понятие тактичность заменяется понятием диимеют две стереоизомерные формы. Эритродиизотактические макромолекулы имеют одинаковую конфигурацию обоих асимметричных атомов мономерного звена. У треодиизотактических макромолекул конфигурация асимметричных атомов мономерного звена противоположна:



В дисиндиотактическом полимере имеет место синдиотактическое расположение одинаковых заместителей, т.е. регулярное чередование конфигурации асимметричных атомов с одинаковыми заместителями. В данном случае два варианта дисиндиотактической структуры практически не отличимы, если не принимать во внимание конечные группы. Следовательно, при полимеризации 1,2-дизамещенных мономеров могут быть получены полимеры с тремя типами стереорегулярной пространственной структуры.

Гетероцепные полимеры. В некоторых гетероцепных полимерах также могут возникнуть стереоизомерные структуры. На схемах приведены изотактическая (а) и синдиотактическая (б) структуры полиацетальдегида и полиоксипропилена:





В первом случае структуры относятся к разряду тех, что были рассмотрены ранее, т. е. содержат псевдоасимметричные атомы углерода. Иная ситуация характерна для полиоксипропилена. Асимметричный атом углерода в этом полимере отличается от рассмотренных ранее тем, что его ближайшее окружение различно: с одной стороны, он соседствует с атомом кислорода, с другой – с атомом углерода. Такой тип псевдосимметричного атома углерода (стереоцентра) в цепи полимера является хиральным.

Изомерия мономерных звеньев макромолекул оказывает большое влияние на свойства полимеров. Прежде всего, необходимо указать, что стереорегулярная структура оказывает влияние на способность полимера к кристаллизации. Разница в свойствах кристаллических и аморфных полимеров настолько велика, что можно говорить о качественно различных материалах.

Рассмотрим несколько показательных примеров. Изотактический кристаллический полипропилен – высокоплавкий, прочный материал, широко используемый для изготовления волокон и в качестве пластика. Атактический полипропилен является мягким материалом, находит некоторое применение в качестве различных добавок к покрышкам и адгезивам. Синдиотактический полипропилен является кристаллическим, но его температура плавления низка (порядка 20 °С), что накладывает отпечаток на его свойства и области использования.

*Цис-, транс-*изомерия оказывает большое влияние на свойства диеновых каучуков. Из табл. 1.7 видно, что особенно сильно отличаются их температуры плавления, которые существенно выше для *транс*-изомеров.

Таблица 1.7

Температуры кристаллизации и плавления полидиенов

Полимер	Изомер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
1,4-полибутадиен	<i>цис-</i>	-95	6
	<i>транс-</i>	-83	145
1,4-полиизопрен	<i>цис-</i>	-73	28
	<i>транс-</i>	-58	74

Это объясняется, как правило, большей степенью кристалличности *транс*-по сравнению с *цис*-изомерами. 1,4-*цис*-полиизопрен используется в качестве каучука, по свойствам близкого к натуральному, 1,4-*транс*-полиизопрен аналогичен балате и гуттаперче, выделяемым из латекса некоторых растений. Эти природные полимеры по свойствам напоминают кожу. Аналогично в качестве каучука используется 1,4-*цис*-полибутадиен, тогда как 1,4-*транс*, 1,2-изотактический и 1,2-синдиотактический полибутадиены являются жесткими кристаллизующимися пластиками.

ГЛАВА 2. ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

2.1. Физика макромолекул

2.1.1. Идеальный клубок

Многие свойства цепных макромолекул и полимеров в целом, а также форма и размер первых могут быть предсказаны теоретически на основе анализа модели идеальной цепи. Физической моделью идеальной цепи является свободно сочлененная цепь или цепь из «бусинок». Первая составлена из n отрезков длиной l , шарнирно соединенных друг с другом, вторая – из n «бусинок» одинаковой массы, нанизанных на гибкую нить и расположенных на расстоянии l одна от другой.

Свободно сочлененная цепь. Построить такую цепь, т.е. зафиксировать одну из ее возможных конформаций, можно путем последовательного наращивания числа связанных отрезков, ориентированных случайным образом. Закрепим один конец первого отрезка в начале координат (рис. 2.1), другой его конец может находиться в любой точке сферы, описываемой радиусом l . Закрепим второй конец отрезка в точке с координатами X_1 и шарнирно соединим в этой точке первый отрезок со вторым. Свободный конец второго отрезка также может находиться в любой точке сферы, описываемой радиусом l . Первый отрезок не ограничивает ориентацию второго, поскольку цепь является бестелесной, гипотетической, что допускает наложение и пересечение отрезков. Закрепим свободный конец второго отрезка в точке с координатой X_2 и соединим с третьим отрезком. Продолжая подобную процедуру сколь угодно долго, мы можем построить фиксированную конформацию свободно сочлененной цепи с любым количеством звеньев. Для ориентации свободных концов отрезков цепи можно использовать любой механизм реализации закона случая.

Положение в пространстве свободно сочлененной цепи определяется набором координат $X_1, X_2 \dots X_n$, а вероятность определенной конформации – выражением:

$$P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} = P_{X_1} P_{X_2} \dots P_{X_n}, \quad (2.1)$$

где $P_{X_1}, P_{X_2} \dots P_{X_n}$ – вероятности определенной ориентации отрезков цепи.

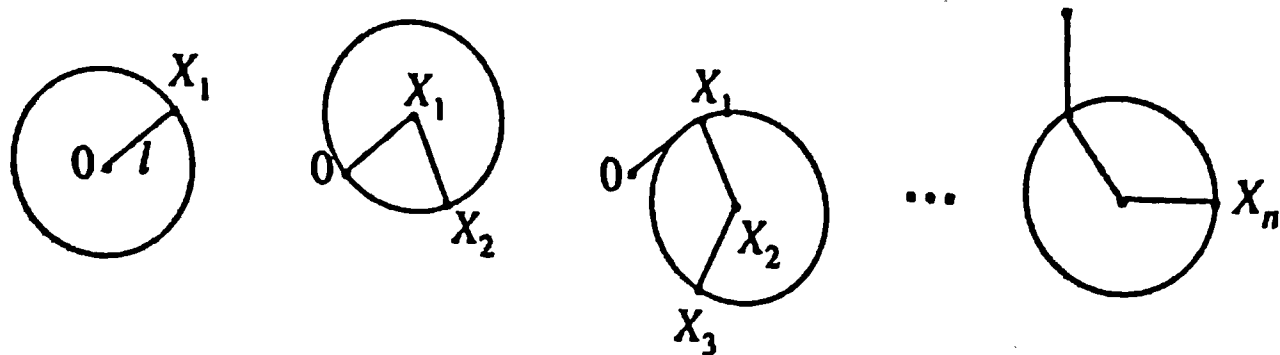


Рис. 2.1. Построение свободно сочлененной цепи

Для бестелесной цепи $P_{x_1} = P_{x_2} = \dots = P_{x_n} = P_x$, откуда

$$P_{(x_1, x_2, \dots, x_n)} = P_x^n. \quad (2.2)$$

Поскольку $P_x < 1$, то

$$P_{(x_1, x_2, \dots, x_n)} \ll 1, \quad (2.3)$$

при этом

$$\sum P_{(x_1, x_2, \dots, x_n)} = 1. \quad (2.4)$$

С учетом (2.2) и (2.4) число возможных конформаций свободно сочлененной цепи равно:

$$N = 1/P_x^n. \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что с увеличением числа звеньев в цепи число возможных конформаций возрастает экспоненциально.

Полученные соотношения позволяют сделать однозначный вывод о наиболее вероятном типе конформации полимерной цепи. На рис. 2.2 приведены три типа конформаций свободно сочлененной цепи – предельно вытянутая, свернутая и плотно свернутая. В последнем случае предельно свернутая конформация будет выглядеть как одно звено, так как бестелесная свободно сочлененная цепь допускает совмещение звеньев. Поскольку вероятности всех конформаций одинаковы и чрезвычайно малы, можно с уверенностью утверждать, что вытянутые и предельно свернутые, а также близкие к ним конформации (очень сильно вытянутые и свернутые) практически отсутствуют в конформационном наборе (множестве возможных конформаций). Число умеренно свернутых конформаций очень велико, поэтому именно они последовательно реализуются, несмотря на то, что вероятность каждой конкретной конформации очень мала. Таким образом, анализ модели идеальной цепи приводит к выводу о том, что макромолекулы гибкоцепных полимеров свернуты в клубок. Этот вывод подтверждается экспериментально. Длина вытянутой конформации, т. е. контурная длина цепи полимеров с молекулярной массой $\sim 10^6$ составляет величину порядка 10^3 нм. Прямые измерения показывают, что размер гибкоцепных макромолекул в растворах и полимерных телах ограничен пределами 10–100 нм. Из этого следует, что для макромолекул предпочтительны свернутые конформации.

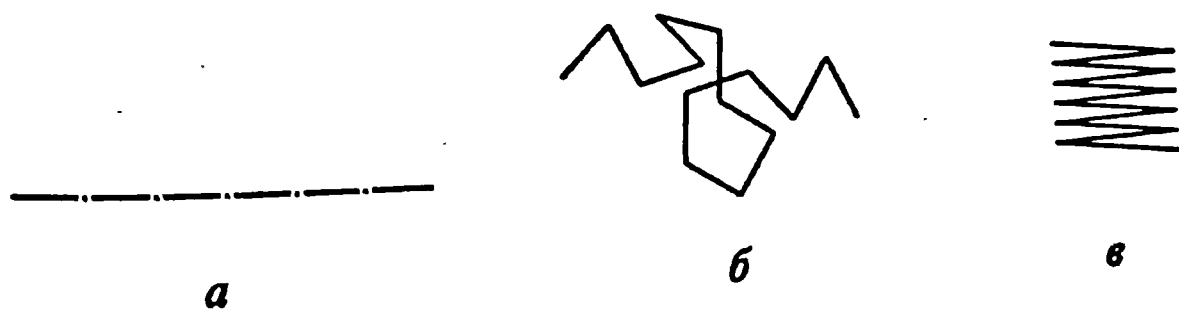


Рис. 2.2. Предельно вытянутая (а), свернутая (б) и плотно свернутая (сложенная) (в) конформации свободно сочлененной цепи

Идеальный (гауссов) клубок. Размер идеальной цепи характеризуется расстоянием между ее концами. Обозначим эту величину, отвечающую конкретной конформации, через R , а величину, усредненную по всем конформациям, через $\langle R^2 \rangle^{1/2}$. При теоретическом рассмотрении идеальной цепи расстояние между ее концами выражается вектором \vec{R} . Поскольку, ввиду случайного характера ориентации цепи, равновероятны значения \vec{R} и $-\vec{R}$, то при усреднении следует пользоваться среднеквадратичной величиной $\langle R^2 \rangle$, где скобки означают знак усреднения.

Для вытянутой цепи

$$R = nl = L, \quad (2.6)$$

где L – контурная длина цепи.

Задача установления размера свернутой свободно сочлененной цепи относится к типу задач, хорошо известных в физике. Такая задача встречалась, в частности, при описании броуновского движения, поэтому она известна как задача «случайного блуждания».

Представим координаты начала и конца звеньев цепи радиусами-векторами r_i и r_{i+1} (рис. 2.3, а). Тогда звено цепи будет являться вектором \vec{l} , величина и направление которого определяются условием $\vec{l} = r_{i+1} - r_i$. Соединим концы цепи вектором \vec{R} (рис. 2.3, б). По правилу сложения векторов

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i, \quad (2.7)$$

тогда

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle (\sum_{i=1}^n \vec{l}_i)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{|s| < |j| \leq n} \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle, \quad (2.8)$$

где $\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{ij} \rangle$.

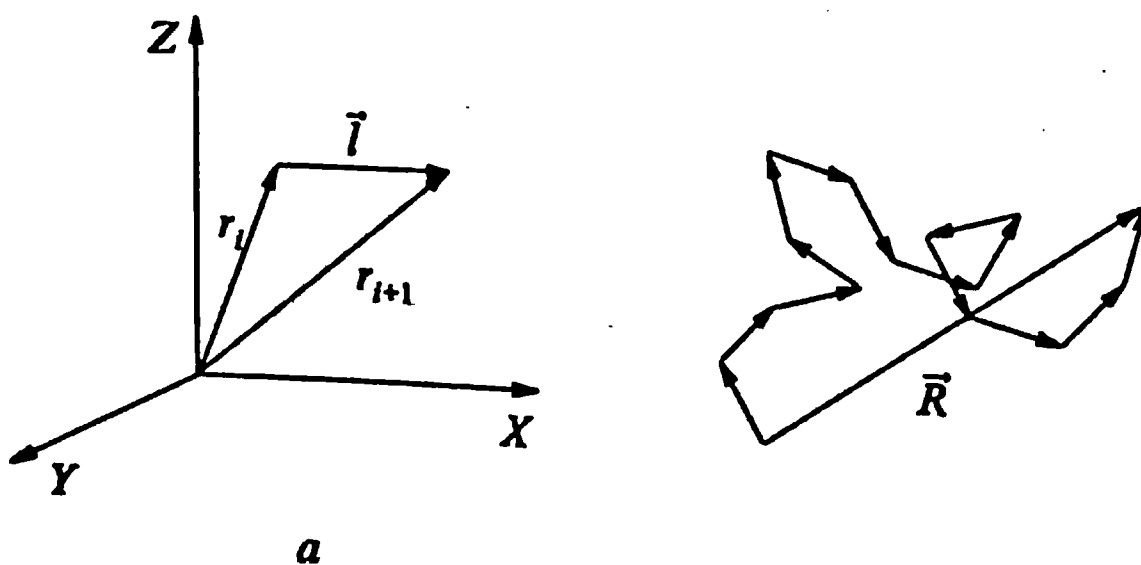


Рис. 2.3. Построение свободно сочлененной цепи в векторной форме

Невозмущенные размеры клубков поли-2-винилнафталина
в идеальном растворителе толуол – декалин, 30,2 °С

$M \cdot 10^{-6}$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$, нм	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2}$
1,57	103	0,082
1,00	79	0,079
0,78	70	0,079
0,64	64	0,080
0,43	54	0,082
0,24	40	0,082

В свободно сочлененной цепи ориентация отрезков случайна и не скоррелирована, угол θ между векторами \vec{l}_i и \vec{l}_j ($i \neq j$) может принимать любое равновероятное значение от 0 до 2π , а косинус угла – от 1 до -1 . Следовательно, усредненное значение $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$, поэтому имеем:

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = nl^2 \quad (2.9)$$

или

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = ln^{1/2}. \quad (2.10)$$

«Правило квадратного корня», выведенное теоретически на основе физической модели свободно сочлененной цепи, выполняется и для реальных макромолекул, находящихся в идеальном растворителе, понятие о котором будет рассмотрено в следующем разделе. Как следует из (2.9), при соблюдении правила «квадратного корня» $\langle R^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2} = \text{const}$. Из табл. 2.1 следует, что данные по размерам и молекулярным массам макромолекул в растворе поли-2-винилнафталина в смеси толуола с декалином удовлетворяют этому условию.

Сравнение выражений (2.6) и (2.10) показывает, что среднее расстояние между концами свободно сочлененной цепи меньше по сравнению с ее контурной длиной. Это указывает на то, что подавляющее большинство конформаций такой цепи отвечает рыхлому клубку.

Выражение (2.10) иногда называется «правилом квадратного корня». По форме оно напоминает известное соотношение Эйнштейна – Смолуховского для среднего смещения частицы при броуновском движении: $\Delta X = \sqrt{2Dt}$, где D – коэффициент диффузии, t – время. Такое совпадение закономерно, поскольку в том и другом случае проявляется закон «случайного блуждания». По этой же причине траектория случайного блуждания броуновской частицы аналогична конформации свободно сочлененной цепи.

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи является наиболее фундаментальной, но не единственной характеристикой размера цепи. Экспериментально размер цепи определяется методами светорассеяния, вискозиметрии и скоростной седиментации. При упругом рассеянии света, когда

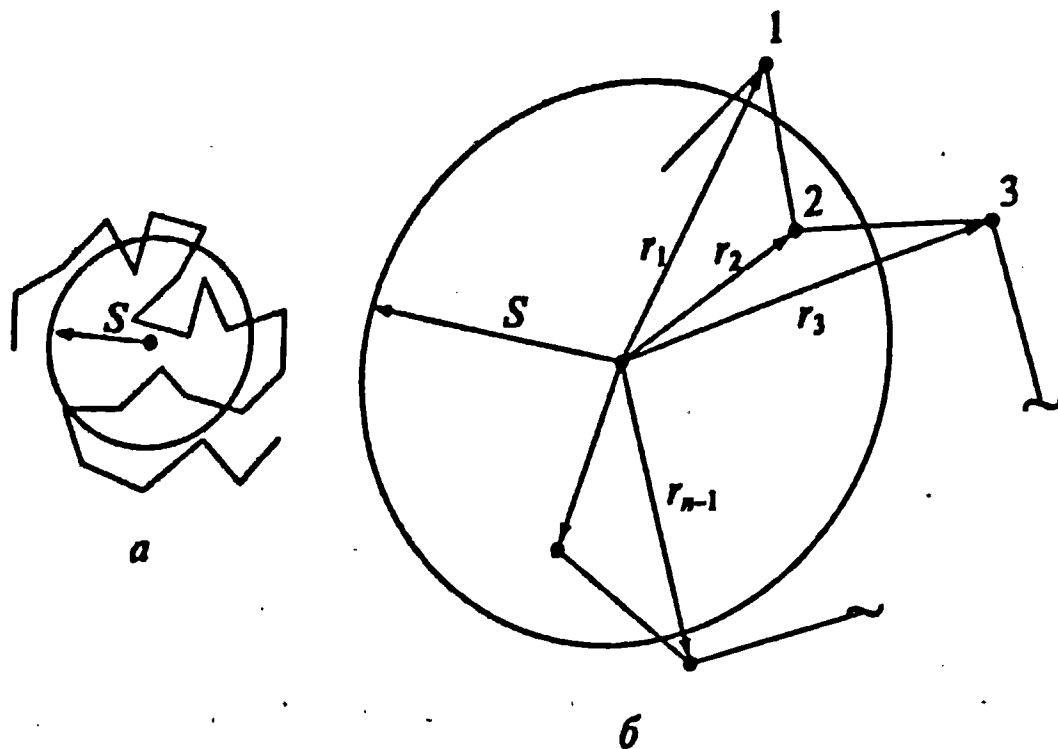


Рис. 2.4. К понятию о радиусе инерции макромолекулы

длины волн падающего и рассеянного света одинаковы, определяется радиус инерции макромолекулы:

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2, \quad (2.11)$$

где r_i – расстояние от центра массы макромолекулы до каждого из ее звеньев. Иллюстрацией к выражению (2.11) является рис. 2.4.

Две фундаментальные характеристики размеров макромолекул связаны соотношением Дебая:

$$\langle R^2 \rangle = 6 \langle S^2 \rangle. \quad (2.12)$$

Следует иметь в виду, что для разветвленных цепей единственной характеристикой размера является радиус инерции.

Для полного представления о геометрических характеристиках макромолекулы необходимо знать не только ее средний наиболее вероятный размер, но и распределение по размерам. Из изложенного ясно, что размер цепи является случайной величиной, а число конформаций очень велико. Это дает основание применить центральную предельную теорему вероятностей, согласно которой распределение большого числа случайных величин является гауссовым, т. е. экспоненциальным. В результате почти сразу получаем:

$$P_{(R)} = \left[\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}} \quad (2.13)$$

или

$$P_{(R)} = \left[\frac{3}{2\pi n l^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{R^2}{n l^2}}, \quad (2.14)$$

где $P_{(R)}$ – вероятность пребывания макромолекулы в состоянии с заданным R . Предэкспоненциальный множитель в выражении (2.13) устанавливается из условия нормировки: $\int P_{(R)} \cdot d^3x = 1$. Клубок, для которого выполняется соотношение (2.13), называется идеальным или гауссовым.

На рис. 2.5 приведена зависимость, соответствующая формуле (2.13). Видно, что при $R > \langle R^2 \rangle^{1/2}$, вероятность существования клубков быстро уменьшается с ростом R . Это соответствует сделанному ранее выводу о малой вероятности вытянутых конформаций. Бестелесность идеальной цепи объясняет $P_{(R)} \neq 0$ при $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 0$.

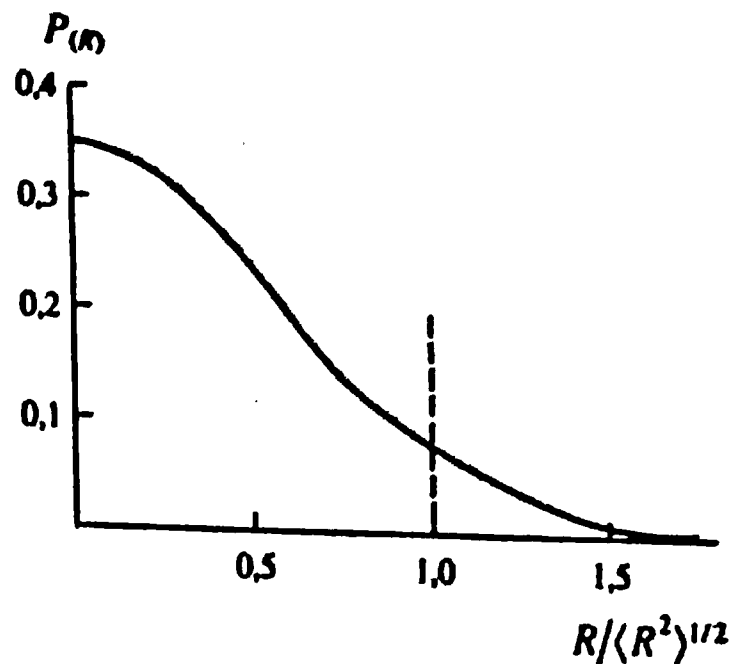


Рис. 2.5. Гауссово распределение вероятностей размеров свободно сочлененной цепи. Графический вид зависимости (2.13)

Плотность звеньев в клубке. Для понимания особенностей строения макромолекулы очень важно знать распределение плотности звеньев в образованном ею клубке. В результате теоретических расчетов было показано, что распределение плотности звеньев в клубке относительно центра его массы близко к гауссовому:

$$\rho_{(S)} = n \left[\frac{3}{2\pi \langle S^2 \rangle} \right]^{3/2} \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{S^2}{\langle S^2 \rangle}}, \quad (2.15)$$

где $\rho_{(S)}$ – плотность звеньев, т.е. число звеньев, приходящихся на единицу объема, S – расстояние от центра массы клубка.

Рассмотрим конкретный пример гибкоцепного полимера $-(\text{CH}_2-\text{CHX})_n-$ со степенью полимеризации $p = 1000$, что соответствует $M \approx 10^5$ для таких распространенных полимеров, как полиметилметакрилат или полистирол. На рис. 2.6 приведены зависимости плотности мономерных звеньев от расстояния от центра массы клубка.

Из рис. 2.6 следует, что плотность звеньев максимальна в области, близкой к центру массы клубка, и быстро уменьшается к его периферии. Средняя плотность звеньев в клубке может быть рассчитана путем деления числа звеньев на объем сферы, очерченной радиусом инерции. В результате получаем соотношение:

$$\bar{\rho} = \frac{n}{4/3\pi \langle S^2 \rangle^{3/2}} = \text{const} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad (2.16)$$

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

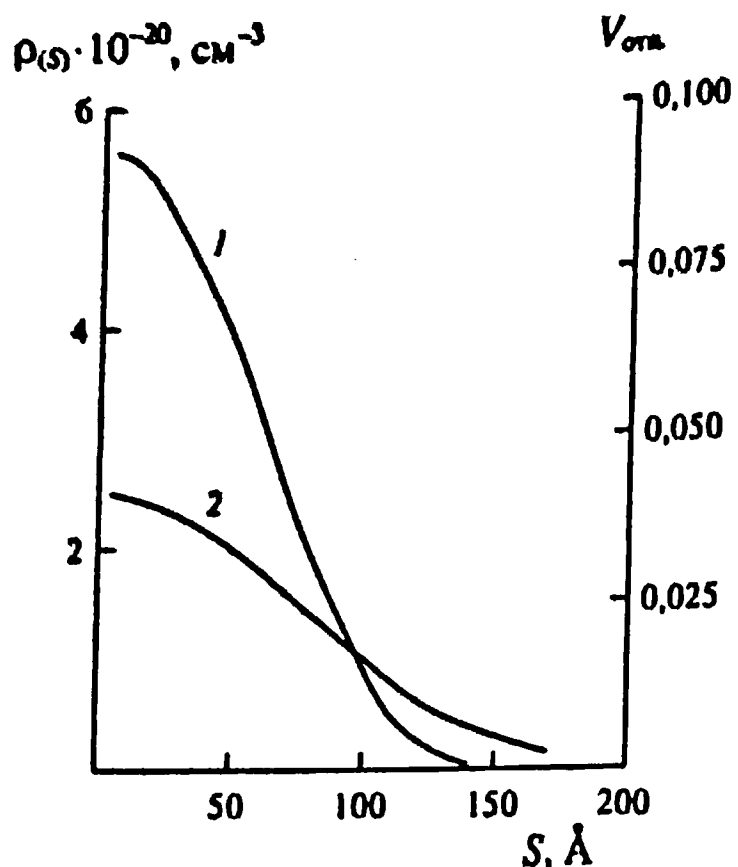


Рис. 2.6. Распределение звеньев относительно центра массы клубка. $\rho(s)$ — число сегментов в 1 см^3 , $V_{\text{отн}}$ — доля объема, занимаемого полимерными сегментами, S — расстояние от центра массы. 1 — идеальный растворитель, 2 — хороший растворитель

Переходя от модели идеальной цепи к реальным макромолекулам, следует отметить, что для последних характерны несколько вытянутые конформации вдоль оси, соединяющей концы цепи. Таким образом, «мгновенный» снимок такой макромолекулы по форме будет напоминать эллипс. Однако, благодаря броуновской диффузии кинетически независимых отрезков цепи, называемых сегментами, ее конформация постоянно изменяется, поэтому усредненная по времени форма макромолекулярного клубка близка к сферической.

2.1.2. Реальные цепи. Эффект исключенного объема

Реальные цепи отличаются от идеальных взаимодействием звеньев между собой и с молекулами растворителя. Эти взаимодействия могут быть как физическими, так и химическими, простейшими из них являются столкновения звеньев. Последний вид взаимодействия, несмотря на кажущуюся простоту, приводит к существенным отклонениям свойств клубка от идеального. Во-первых, это связано с тем, что реальные цепи в отличие от гипотетической, бестелесной свободно сочлененной цепи обладают собственным объемом. Поэтому взаимодействия, связанные со столкновениями звеньев, называются объемными. Они определяются так же, как эффект исключенного объема, т.к. при столкновении звеньев объем одного из них исключается как место возможного расположения другого. В результате конформационный набор реальных цепей по сравнению с идеальными заметно сужается из-за невозможности самопересечений и складывания отрезков цепи. Исключение соответствующих конформаций приводит к увеличению среднего квадратичного размера клубка. Выше говорилось о том, что свернутая конформация свободно сочлененной цепи соответствует траектории частицы при броуновском движении. На рис. 2.7 приведена эта траектория, наряду с траекторией (конформацией), реализуемой при запрете на самопересечение.

Второе обстоятельство, определяющее влияние объемных взаимодействий на размер клубка, связано с характером столкновений звеньев. Результат этих столкновений зависит от соотношения между кинетической энергией теплового движения звеньев и энергией когезии (притяжения). При «повышенных» температурах первая преобладает, столкновение звеньев приводит к их отталкиванию, т.е. носит упругий характер, в результате клубок увеличивается, разбухает по сравнению с идеальным. При «пониженных» температурах величина кинетической энергии недостаточна для того, чтобы преодолеть силы сцепления звеньев. В результате столкновение звеньев приводит к их притяжению, слипанию. Клубок в этом случае сжимается по сравнению с идеальным, возникает тенденция к агрегации клубков и выделению полимерной фазы (выпадение полимера в осадок). Продолжая рассуждения, мы приходим к логическому выводу о том, что существует промежуточная температура, при которой тенденции к разбуханию и сжатию клубка уравновешены, и он ведет себя как невозмущенный, т.е. идеальный. Подобное состояние макромолекул реализуется при определенной температуре и в определенных растворителях. Такая температура называется θ -температурой, а растворители – θ -растворителями. Представления о θ -условиях, в которых макромолекулярные клубки по размерам и другим свойствам аналогичны идеальным, так называемым невозмущенным или гауссовым, впервые введены Флори.

Особую группу представляют системы, в которых растворитель сольватирует цепи. Сольватные оболочки препятствуют сближению звеньев (рис. 2.8) и, тем самым, увеличивают исключенный объем и среднеквадратичный раз-

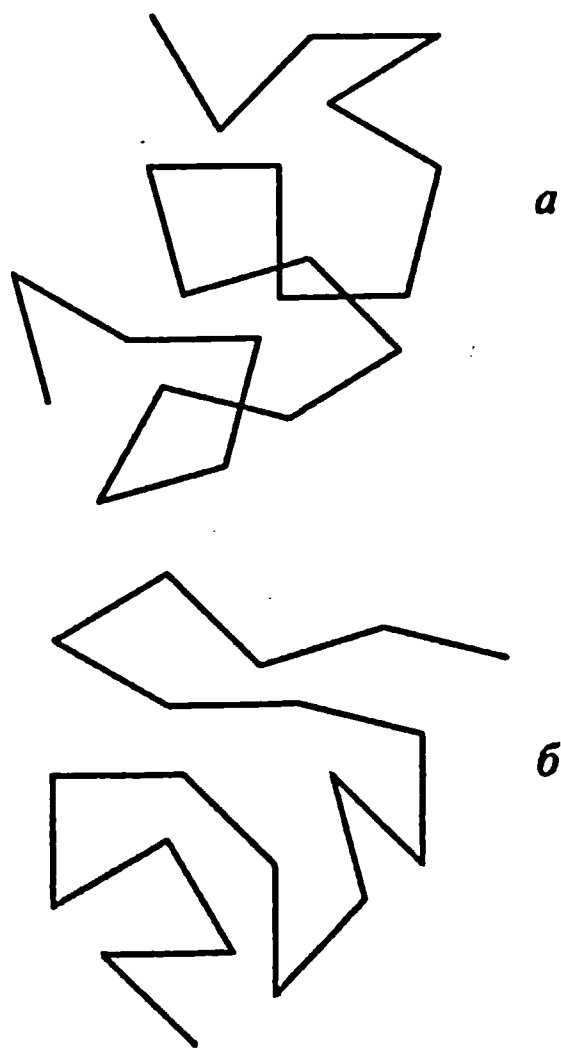


Рис. 2.7. Конформации свободно сочлененной цепи с самопересечениями (а) и без пересечений (б)

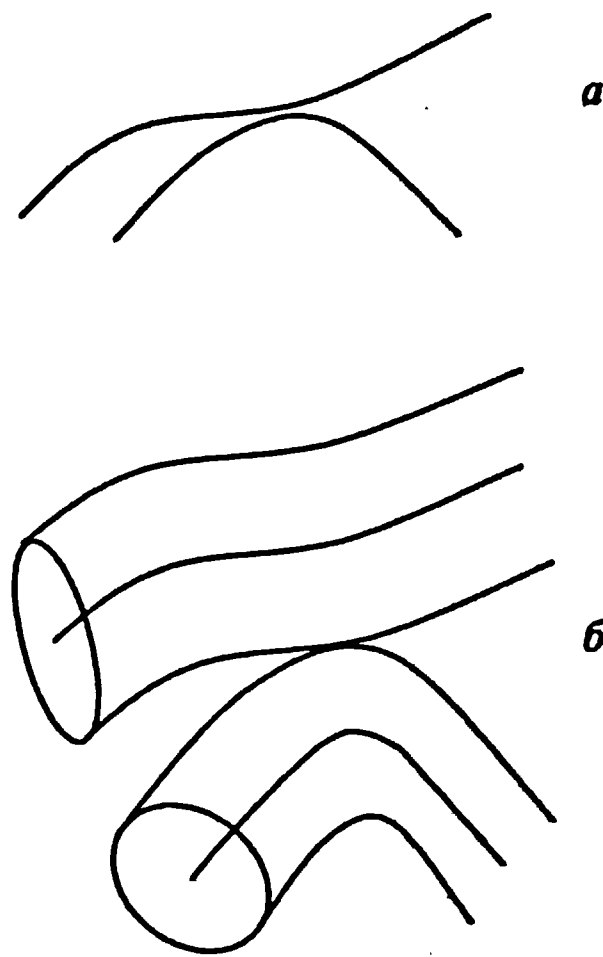


Рис. 2.8. Сближение несольватированных (а) и сольватированных (б) цепей

мер клубка. При экзотермическом растворении, когда энергия межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя со звеньями макромолекулы велика, клубки являются разбухшими по сравнению с идеальными при любых температурах; в этих системах отсутствуют θ -условия и фазовое разделение. Количественно эффект разбухания клубка характеризуется коэффициентом набухания:

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_0^2 \rangle^{1/2}}, \quad (2.17)$$

где $\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи в θ -условиях. При преобладании отталкивания звеньев $\alpha > 1$, притяжения – $\alpha < 1$, в идеальном растворителе (θ -условиях) $\alpha = 1$.

Экспериментально коэффициент набухания клубка наиболее просто может быть определен путем вискозиметрических измерений. Соответствующие соотношения будут рассмотрены далее. Величина α оказывает влияние на характер зависимости размера цепи от молекулярной массы. Возможные случаи отражены ниже:

$$\alpha = 1, \langle R^2 \rangle^{1/2} \sim M^{0.5}, \quad (2.18)$$

$$\alpha > 1, \langle R^2 \rangle^{1/2} \sim M^{0.6}, \quad (2.19)$$

$$\alpha < 1, \langle R^2 \rangle^{1/2} \sim M^{0.3}. \quad (2.20)$$

Из приведенных зависимостей следует, что в растворах полимеров в хороших растворителях, для которых характерно условие $\alpha > 1$, правило «квадратного корня» не выполняется, размер клубков связан с молекулярной массой цепи в степени, большей 0,5. Этот вывод подтвержден экспериментально. Так, для растворов полиметилметакрилата в ацетоне и поли-2,5-дихлорстирола в диоксане получено $\langle R^2 \rangle^{1/2} \sim M^{0.58}$, что достаточно близко к ожидаемому результату, исходя из (2.19).

В хороших растворителях имеет место слабая зависимость коэффициента набухания от молекулярной массы макромолекулы:

$$\alpha = \text{const} \cdot M^{0.10}. \quad (2.21)$$

В плохих растворителях эту зависимость проследить не удастся, так как при $\alpha < 1$ растворы полимеров термодинамически неустойчивы.

Набухание клубков в хорошем растворителе приводит к существенному изменению вида зависимости $P_{(R)} - R$ по сравнению с той, что была получена на основе модели идеальной цепи. Из рис. 2.9 следует, что в отличие от своромолекулы близка к нулю.

Из предыдущего следует, что значение α определяется природой растворителя и температуры. Следовательно, макромолекула в одном и том же растворителе в зависимости от температуры может иметь конформации трех типов, условное изображение которых приведено на рис. 2.10: набухшего клубка, идеального (гауссова) клубка и сжатого клубка, называемого глобулой ($\alpha < 1$), для которых характерны существенно отличные зависимости размера от молекулярной массы. Поэтому можно ожидать, что изменение температуры в интервале, достаточном для изменения конформации клубка, оказывает сильное влияние на его размер. Изменение

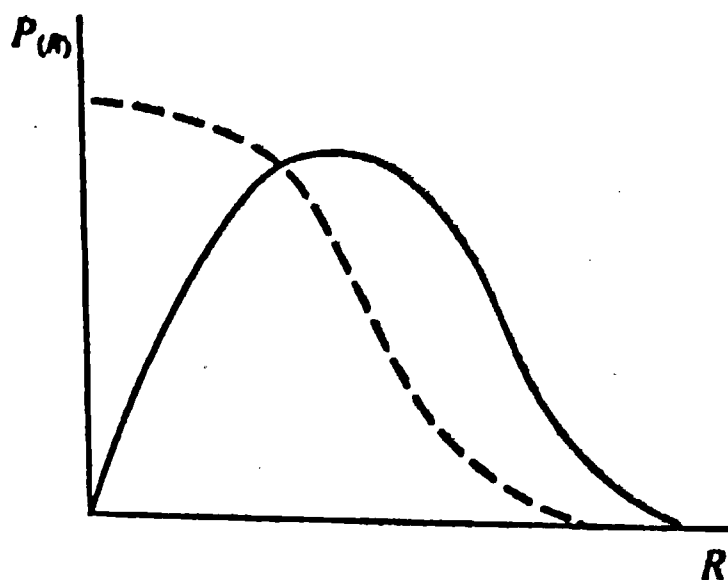


Рис. 2.9. Распределение вероятностей размеров цепи с объемным взаимодействием звеньев ($\alpha > 1$). Пунктир — гауссово распределение для модели идеального клубка

размера отдельных макромолекул можно наблюдать методами упругого и неупругого рассеяния света и нейтронов, поляризованной люминесценции, вискозиметрии, осмометрии и некоторыми другими. Во всех случаях необходимо использовать растворы полимеров очень малой концентрации. Это объясняется тем, что при $T < \theta$, как отмечалось выше, раствор полимера агрегативно неустойчив, и легко может выделиться в осадок. Для того, чтобы этого не произошло, необходимо работать с очень разбавленными растворами полимеров. Одной из крайне ограниченного числа систем, изученных в этих условиях, является система полистирол–циклогексан, θ -температура для которой равна 35°C . Из рис. 2.11 видно, что в интервале температур, равном всего лишь нескольким градусам, коэффициент α уменьшается в несколько раз, что отвечает уменьшению объема клубка на порядок. Конформационный переход при $T \approx \theta$, сопровождающийся резким изменением объема клубка, называется переходом клубок–глобула. Этот переход выражен тем в большей степени, чем более жесткой является цепь.

Уравнение состояния набухшего клубка. Рассмотренное выше явление разбухания клубка ($\alpha > 1$) в хорошем растворителе может быть наглядно интерпретировано, если рассматривать макромолекулярный клубок как миниатюрную осмотическую ячейку. Известно, что осмотический эффект заключается в диффузии растворителя через мембрану в ячейку и возникновении вследствие этого осмотического давления. В случае макромолекулярного клубка осмотический эффект будет приводить к увеличению размера, т. е. разбуханию клубка. Деформация клубка, вызванная его набуханием, приводит к возникновению силы упругости, которая препятствует его дальнейшему набуханию. В результате устанавливается некое равновесное состояние клубка, которому соответствует равновесное значение коэффициента набухания. Выражение для равновесного коэффициента набухания клубка впервые получено Флори. В упрощенной форме оно может быть представлено следующим образом:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = z, \quad (2.22)$$

где z – параметр, характеризующий исключенный объем раствора полимера. В простейших случаях величина исключенного объема может быть легко рассчитана. Рассмотрим, например, заполнение раствора макромолекулами радиуса R , моделирующими глобулярные белки. Ясно, что центры масс плотных шарообразных молекул могут сближаться на расстояние $2R$. Отсюда:

$$V_{\text{искл}} = \frac{8M_2V_2}{N_A}, \quad (2.23)$$

где $V_{\text{искл}}$ – исключенный объем; M_2 – молекулярная масса растворенного вещества; V_2 – удельный объем частиц растворенного вещества; N_A – число Авогадро. Аналогичный подход по отношению к раствору плотных стержней приводит к

$$V_{\text{искл}} = \frac{2LM_2V_2}{N_A d}, \quad (2.24)$$

где L – длина; d – диаметр стержня.

Задача расчета исключенного объема в случае гибкоцепных полимеров является более сложной, она будет рассмотрена в разд. 3.1.6, наряду с со-

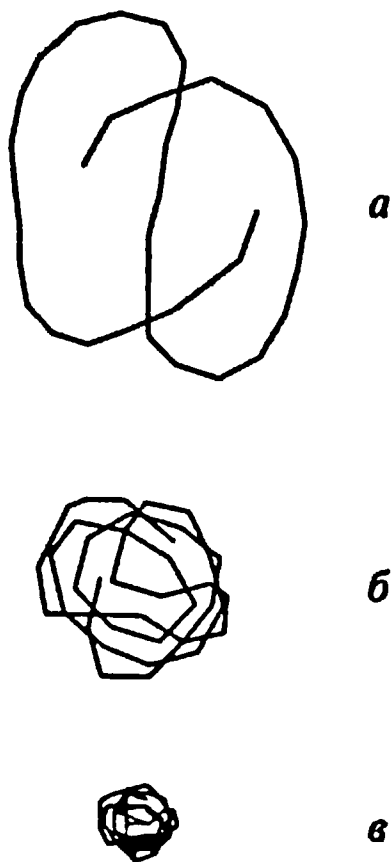


Рис. 2.10. Условное изображение набухшего клубка (а), идеального клубка (б) и глобулы (в). Во всех случаях контурная длина цепи одинакова

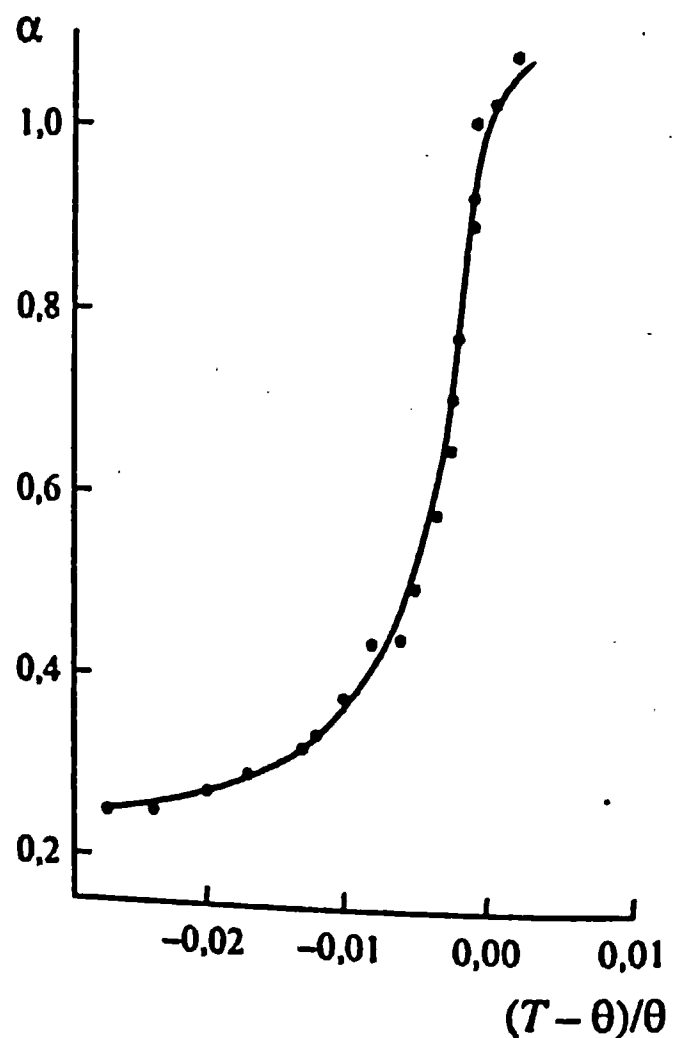


Рис. 2.11. Зависимость размера макромолекулы от температуры при переходе глобула – клубок (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теория). Пояснения в тексте

держанием параметра z . Здесь же необходимо обратить внимание на то, что параметр z включает множитель $(1 - \theta/T)$. Отсюда:

$$\alpha^3 - \alpha^3 = (1 - \theta/T), \quad (2.25)$$

$$\alpha = 1 \text{ при } T = \theta. \quad (2.26)$$

Концентрационные эффекты. Все рассмотренное выше относится к разбавленным растворам полимеров, в которых макромолекулярные клубки не перекрываются. Ясно, что такая ситуация будет сохраняться до тех пор, пока средняя плотность звеньев в клубке не превысит плотность собственных звеньев в нем. Последняя величина определяется формулой (2.16), следовательно, исходя из нее, можно вычислить некую критическую концентрацию $\varphi_{2кр}$ (φ_2 — объемная доля полимера в растворе), выше которой клубки начинают перекрываться. Расчеты показывают, что в растворах полимеров с молекулярной массой $10^5 - 10^6$ $\varphi_{2кр}$ не превышает 0,01 (1 %) для идеальных растворов полимеров с молекулярной массой порядка 10^5 . Растворы полимеров называются разбавленными при условии $\varphi_2 < \varphi_{2кр}$ и полуразбавленными при $\varphi_2 > \varphi_{2кр}$.

Каким образом отразится увеличение концентрации раствора на объемных взаимодействиях? На этот вопрос можно ответить вполне определенно, исходя из чисто умозрительных рассуждений. Объемные взаимодействия есть результат притяжения или отталкивания звеньев одной цепи. С увеличением концентрации раствора в клубок все больше проникает звеньев другой цепи, что иллюстрируется рис. 2.12. Следовательно, контакты звеньев одного клубка все в большей степени заменяются на контакты звеньев разных клубков. Это должно привести к прогрессивному уменьшению эффектов объемного взаимодействия, в частности уменьшению исключенного объема и уменьшению α . В расплаве любое звено цепи окружено «чужими». Поэтому можно утверждать, что в расплаве роль объемных взаимодействий сведена на нет. Впервые подобные рассуждения высказал Флори; на основании их он заключил, что в расплаве реализуются θ -условия, и клубок является идеальным. Это утверждение называется теоремой Флори. Расплавы аморфных полимеров при охлаждении стеклуются, в результате конформации идеальных клубков фиксируются, «замораживаются». Следовательно, θ -состояние, т.е. состояние идеального клубка, характерно не только для разбавленных растворов и расплавов, но и для стекол полимеров. Этот вывод подтверждают, в частности, значения среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул полистирола различной молекулярной массы в блоке и в разбавленных растворах в θ -растворителе циклогексане; радиусы инерции измерены методом рассеяния нейтронов:

$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$, нм (раствор)	$\langle S^2 \rangle^{1/2}$, нм (блок)
21	3,8	4,2
160	10,7	11,7
1100	29,7	29,3

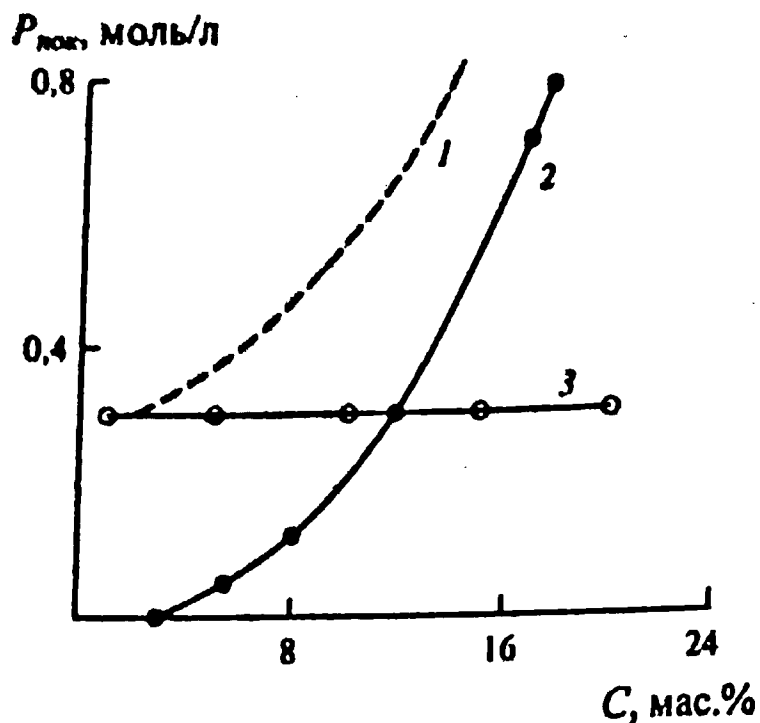


Рис. 2.12. Зависимость локальной плотности мономерных звеньев в клубке макромолекулы от концентрации полимера в растворе. Локальная плотность: 1 – суммарная мономерных звеньев в клубке; 2 – мономерных звеньев «чужих» макромолекул; 3 – собственных мономерных звеньев

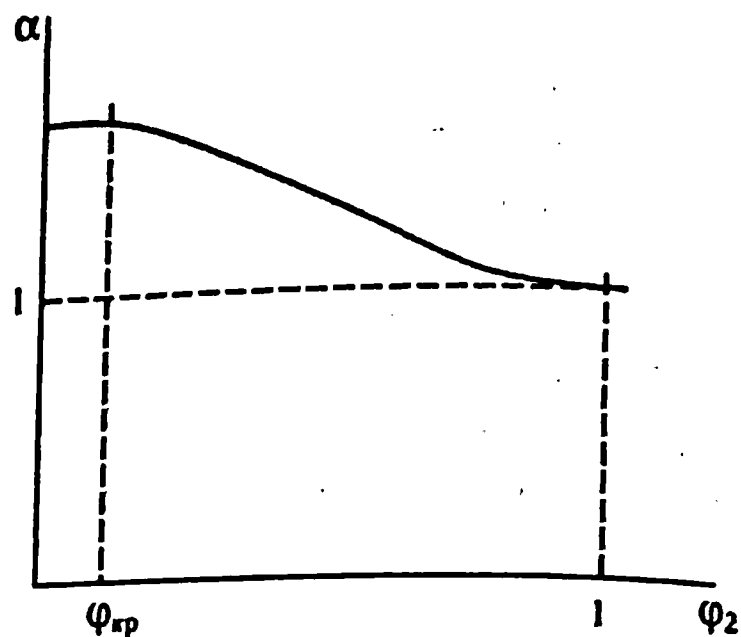


Рис. 2.13. Влияние концентрации раствора полимера в хорошем растворителе на величину коэффициента набухания макромолекул

Аналогично в случае полиметилметакрилата было найдено, что в растворе *n*-бутилхлорида (θ -растворитель) $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 12,5$ нм, тогда как в блоке $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 11,0$ нм.

Теоретические расчеты, а также прямой эксперимент подтверждают теорему Флори. На рис. 2.13 приведена качественная зависимость α от концентрации раствора полимера в хорошем растворителе. Из этого рисунка следует, что с увеличением концентрации раствора величина α и, следовательно, значение объемных эффектов уменьшается. При $\phi_2 = 1$, что соответствует состоянию расплава или полимерного стекла, $\alpha = 1$, т.е. макромолекулярные клубки являются идеальными, гауссовыми.

2.1.3. Гибкость цепи

Различают два вида гибкости цепи: термодинамическую (статистическую) и кинетическую (динамическую). Первая является равновесной, она определяется химическим строением макромолекул и реализуется в результате теплового движения отрезков цепи. Макромолекулы в растворах участвуют в тепловом движении посредством макроброуновского и микроброуновского движения. В первом случае макромолекулы перемещаются как целое, во втором – перемещаются отдельные кинетически независимые отрезки цепи, называемые сегментами. Микроброуновское движение осуществляется за счет столкновений сегментов макромолекул с другими сегментами или молекулами растворителя. В каждый момент времени сегмент пре-

терпевает множество столкновений. Как правило, результирующий момент силы не равен нулю, в результате сегмент движется в направлении результирующего момента, а вместе с ним в эту сторону выгибается макромолекула. Многократные изгибы макромолекулы, являющиеся следствием ее участия в тепловом молекулярно-кинетическом движении, приводят к свертыванию макромолекулы в клубок. Кинетическая гибкость характеризует скорость конформационных переходов, т.е. время, необходимое для смены локальной конформации. Существует два механизма термодинамической гибкости, один из которых применим для гибкоцепных полимеров, другой – для жесткоцепных.

Поворотной-изомерный механизм гибкости цепи. К гибкоцепным полимерам относятся полиолефины, большинство полимеров виниловых и винилдиеновых мономеров общей формулы $-(CH_2-CHX)-$, $-(CH_2-CHXY)-$, где X, Y – заместители основной цепи. Гибкость таких полимеров обусловлена свободой вращения вокруг простых связей основной цепи, механизм гибкости называется поворотной-изомерным. Рассмотрим детали этого механизма на примере *n*-бутана, который можно представить как фрагмент цепи полиэтилена (рис. 2.14). При вращении связи C_1-C_2 или C_3-C_4 описывается конус с образующей, направленной под углом δ к оси вращения. Угол δ является дополнительным к валентному, т.е. $\delta = \pi - 190^\circ$. При вращении связи C_3-C_4 атом C_4 описывает окружность, в плоскости которой лежит угол вращения γ , отсчитываемый относительно *транс*-положения. Расстояние между конечными атомами C_1 и C_4 при вращении изменяется и составляет, как показывает расчет, 0,2 нм для *цис*- и 0,38 для *транс*-формы. Поскольку радиусы Ван-дер-Ваальса метильной группы примерно равны 0,2 нм, можно ожидать стерического напряжения *цис*-формы. В этом случае вращение вокруг связи C_2-C_3 не будет свободным. Вследствие взаимного отталкивания заместителей в *цис*-положении возникают потенциальные барьеры вращения.

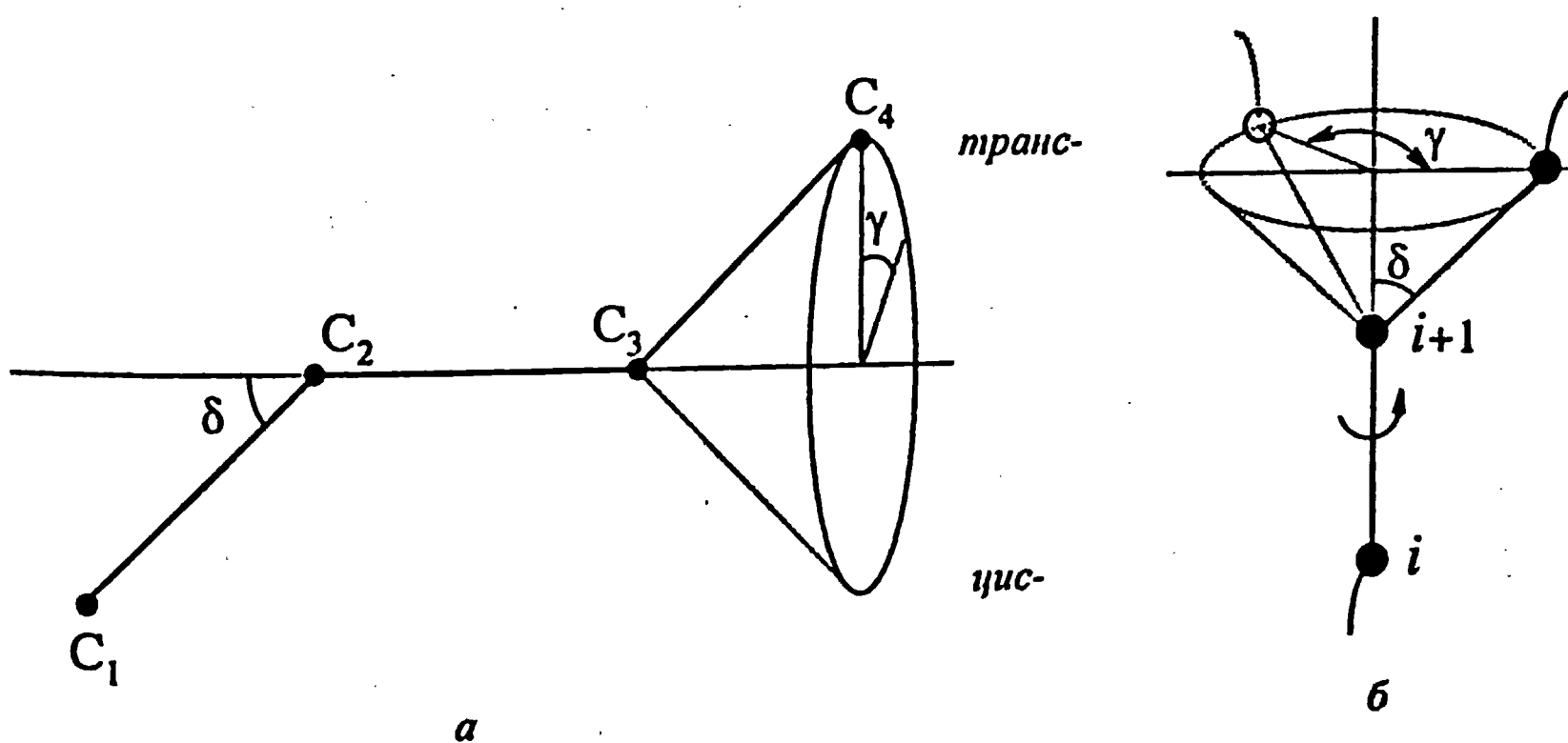


Рис. 2.14. Вращение вокруг связей C_2-C_3 в *n*-бутане (а) и в карбоцепном полимере (б)

конформаций с минимальными значениями энергии: *транс*-, *-транс-гош* и *+транс-гош* формах. Энергии этих конформаций отличаются всего на 2,5 кДж/моль (ΔE), а потенциальные барьеры (ΔE), разделяющие их, равны 14 кДж/моль, т.е. также относительно невелики, поэтому происходит постоянная смена конформаций в результате частичного неполного заторможенного вращения вокруг связи C_2-C_3 . Потенциальные барьеры заторможенного вращения получили название потенциалов торможения. Представления о конформационной изомерии молекул алканов распространены на макромолекулы М. В. Волькенштейном, который впервые предложил поворотную-изомерную модель полимерной цепи. Согласно этой модели, заторможенное вращение вокруг связей основной цепи осуществляется дискретно, в результате чего фиксируются конформации *транс*-, *+транс-гош*, *-транс-гош*. Конформацией с наименьшей энергией является плоский зигзаг основной цепи, отвечающий *транс*-конформации, и $\gamma = 0$. Вращение вокруг любой из ее σ -связей приводит к излому плоской ленты в том месте, где $\gamma \neq 0$. Совокупность изломов вызывает свертывание цепи в клубок (рис. 2.17).

В случае макромолекул потенциальные барьеры внутреннего вращения связей становятся зависящими от состояния (углов вращения) соседних связей. Наиболее значимым эффектом является запрет на *гош*-повороты противоположного знака в соседних связях (так называемый «пентановый эффект»). На рис. 2.18 приведены конформации, получаемые поворотами вокруг внутренних связей $C-C$ в *n*-пентане. Из рис. 2.18, б видно, что при g^+g^- поворотах конечные группы CH_3 находятся по одну сторону плоскости, в которой лежат две внутренние $C-C$ -связи, и на достаточно близком расстоянии друг от друга. Пространственные модели показывают, что это расстояние равно 0,25 нм. Выше упоминалось, что радиус Ван-дер-Ваальса метильной группы равен 0,2 нм. Из этого следует, что при сближении метильных групп стерическое отталкивание должно возникать на расстояниях,

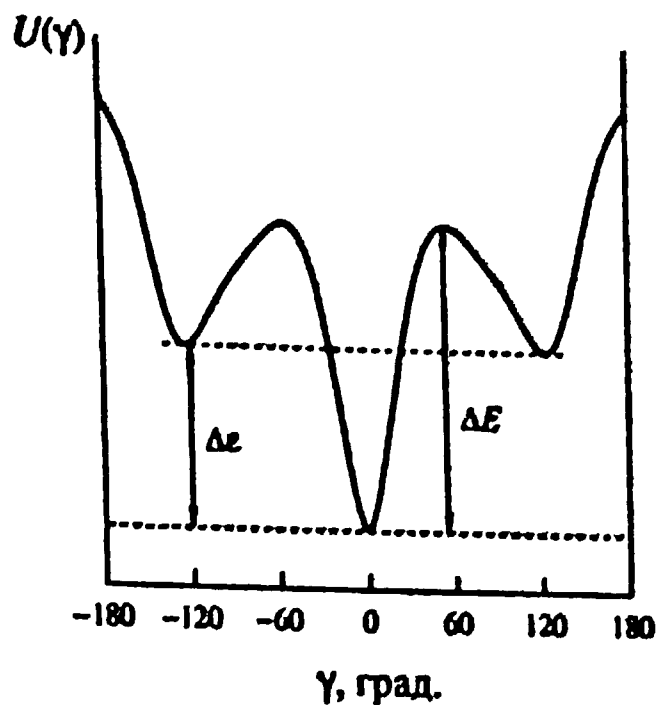


Рис. 2.16. Зависимость потенциальной энергии молекулы *n*-бутана от внутреннего угла вращения

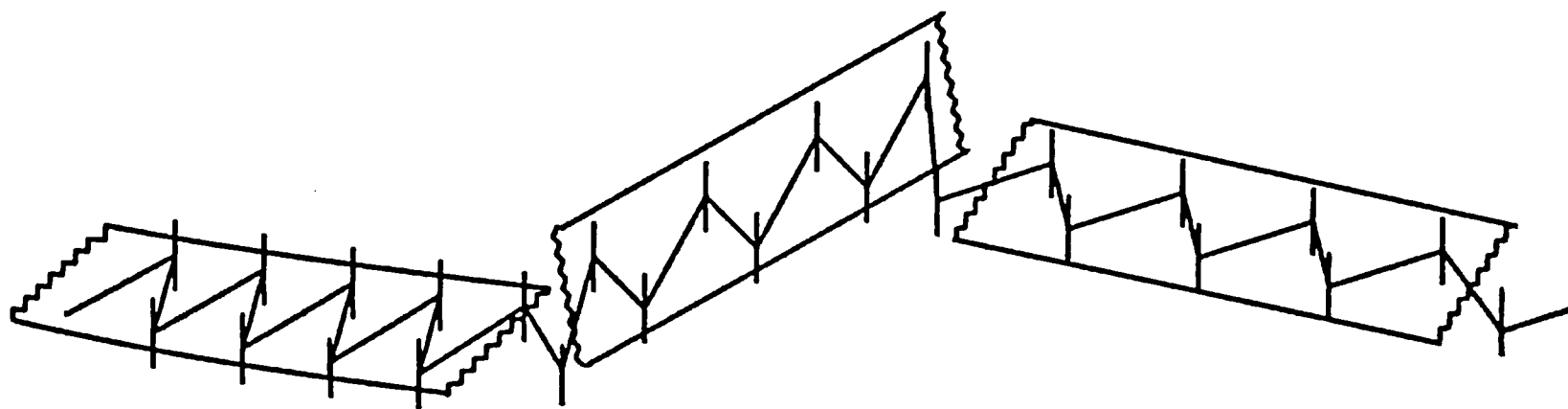


Рис. 2.17. К поворотной-изомерной модели гибкости

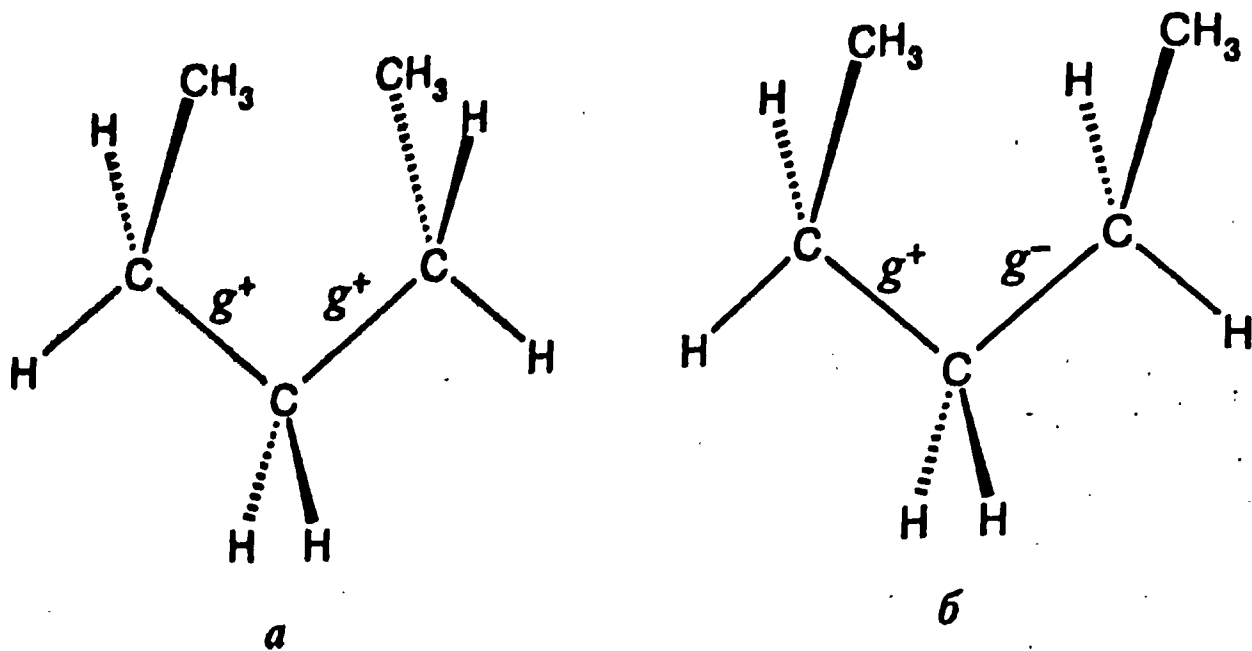


Рис. 2.18. Конформации, получаемые поворотами вокруг внутренних связей C-C в *n*-пентане

меньших 0,4 нм, и для g^+g^- конформации *n*-пентана оно должно быть весьма значительно.

В случае стереорегулярных изотактических полимеров энергетически наиболее выгодной конформацией является спираль, для которой в наименьшей степени проявляется отталкивание заместителей в изо-триадах звеньев. Так, в макромолекуле изотактического полипропилена каждое звено повернуто относительно другого на 120° , т. е. в триаде последовательно представлены *+транс-гош*, *транс-* и *-транс-гош* конформеры. После упаковки в кристалл спиральные конформации цепей не изменяются, однако, в растворе или расплаве спирали также свертываются в клубки в результате изменения углов вращения вокруг связей основной цепи.

Как термодинамическая, так и кинетическая гибкость зависят от соотношения величин $\Delta\epsilon$ и ΔE с тепловой энергией. Если $\Delta\epsilon < kT$, то цепь является термодинамически гибкой. В этом случае, как показано выше, в отдельных местах плоского зигзага основной цепи возникают изломы, и в целом она выглядит как рыхлый клубок. При $\Delta\epsilon \ll kT$ цепь является предельно гибкой, она сворачивается в более плотные клубки по сравнению с предыдущим случаем. В качестве примера можно указать на полиметилсилоксановый каучук, макромолекулы которого сворачиваются в плотные клубки.

Применительно к изложенному механизму гибкости, «формула квадратного корня» трансформируется в следующие выражения:

$$R_{св} = l n^{1/2} \left(\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta} \right), \quad (2.27)$$

$$R_{тр} = l n^{1/2} \left(\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta} \right) \left(\frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \right). \quad (2.28)$$

Первое из них относится к цепи со свободным вращением вокруг связей ($\Delta\epsilon \ll kT$), здесь δ – угол, дополнительный к валентному. Второе относится

к цепям с ограниченным вращением вокруг связей – на угол γ . В обоих выражениях l – длина, n – число звеньев. Существуют зависимости, связывающие углы вращения вокруг связей основной цепи с потенциалами торможения. В некоторых достаточно простых случаях потенциалы торможения удается рассчитать. Тогда выражение (2.28) может быть использовано непосредственно для расчета размера макромолекул. Однако более часто выражения (2.27) и (2.28) используются для оценки гибкости цепи. Отношение

$$\frac{R_{\text{тр}}}{R_{\text{св}}} = \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \quad (2.29)$$

является мерой гибкости цепи. Величина $R_{\text{св}}$ может быть легко рассчитана, т. к. величины валентных углов известны. Величина $R_{\text{тр}}$ определяется экспериментально. В последнем случае необходимо использовать идеальный, так называемый θ -растворитель, который не оказывает возмущающего влияния на размеры клубков. С учетом этого

$$\sigma = \frac{R_0}{R_{\text{св}}}, \quad (2.30)$$

где σ – стерический фактор или фактор гибкости.

Термодинамический сегмент Куна. Модель идеальной свободно сочлененной цепи в определенных условиях может быть применена к реальным макромолекулам. Хотя в последних полная свобода вращения вокруг одной связи в большинстве случаев отсутствует, последовательность нескольких связей обеспечивает полную свободу ориентации, т. е. кинетическую независимость связываемых ими отрезков цепи. В качестве примера можно указать на цепь из канцелярских скрепок. Две скрепки можно повернуть относительно одна другой на угол, примерно равный 180° , однако последовательность нескольких скрепок обеспечивает полную свободу вращения и независимость ориентации связываемых ими отрезков цепи. Из сказанного следует, что любую реальную цепь гибкоцепного полимера условно можно представить в виде последовательности кинетически независимых отрезков цепи – сегментов. Очевидно, что, чем гибче цепь, тем меньше длина сегмента и наоборот. Следовательно, длина сегмента характеризует термодинамическую гибкость цепи. Поэтому он называется термодинамическим или сегментом Куна – по имени ученого, впервые предложившего изложенный подход.

Длина термодинамического сегмента Куна l^* или связанная с ней величина числа звеньев в сегменте n^* определяется, исходя из двух простых соотношений:

$$L = l^* (n/n^*), \quad (2.31)$$

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = l^* (n/n^*)^{1/2}, \quad (2.32)$$

где L – контурная длина; $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ – расстояние между концами; n – число звеньев в макромолекуле. Величина $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, как уже говорилось, определя-

ется методами вискозиметрии, седиментации и светорассеяния. Контурная длина цепи для полимеров виниловых мономеров определяется, исходя из простого соотношения:

$$L = 2nd \sin \frac{\pi - \delta}{2}, \quad (2.33)$$

где δ – угол, дополнительный к валентному; d – длина связи С–С; n – число мономерных звеньев в цепи. Смысл формулы становится понятным из рассмотрения рис. 2.19.

Персистентная гибкость. Другой механизм реализуется в случае цепей равномерной гибкости жесткоцепных полимеров. К ним относятся макромолекулы двухтяжеских полимеров, в частности, двойная спираль ДНК. Общей причиной равномерной гибкости является незначительная, в пределах нескольких градусов, деформация валентных углов, а также малые (до 3%) колебания длин связей. Эта гибкость невелика, тем не менее, благодаря ей достаточно удаленные отрезки цепи могут ориентироваться независимо. В качестве примера рассмотрим стальную проволоку. Короткий отрезок проволоки не только не имеет изломов, но и его кривизна незначительна, практически не заметна на глаз. Тем не менее длинный отрезок проволоки самопроизвольно принимает форму неупорядоченной спирали. Изложенный механизм гибкости называется персистентным. Количественной характеристикой персистентной гибкости является так называемая персистентная длина \bar{l} , определяемая соотношением (2.34), которое, в свою очередь, иллюстрируется рис. 2.20. Здесь S – контурная длина отрезка цепи постоянной гибкости, θ – угол между касательными, проведенными к концам отрезка, характеризующий его изгибание, $\cos \theta$ – средний косинус угла изгибания (закручивания в случае цепи):

$$\cos \theta = e^{-S/\bar{l}}. \quad (2.34)$$

Анализ формулы (2.34) приводит к следующим выводам. При $\bar{l} \gg S$ $\cos \theta \rightarrow 1$, это означает, что данный отрезок близок к форме стержня. При $\bar{l} \ll S$ $\cos \theta \rightarrow 0$, что соответствует неупорядоченному искривлению S и потере корреляции между концами. В данном случае $\cos \theta$ может принимать

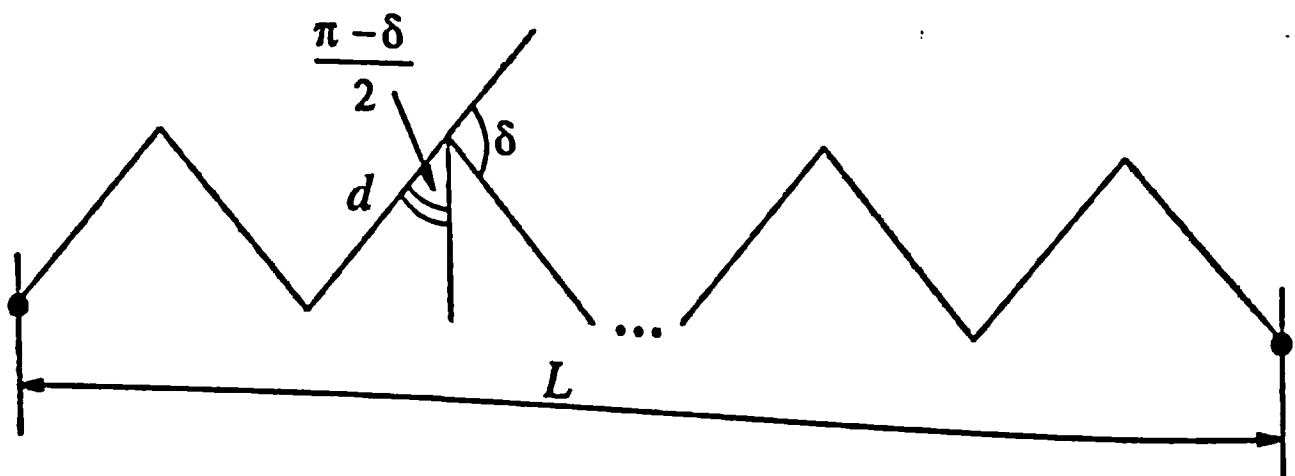


Рис. 2.19. К расчету контурной длины цепи

любые значения – положительные и отрицательные. Поскольку ни одна из конформаций не имеет преимуществ, то среднее значение $\cos \theta$ равно нулю. Строго доказано, что длина термодинамического сегмента Куна связана с персистентной длиной соотношением:

$$l^* = 2\bar{l} \quad (2.35)$$

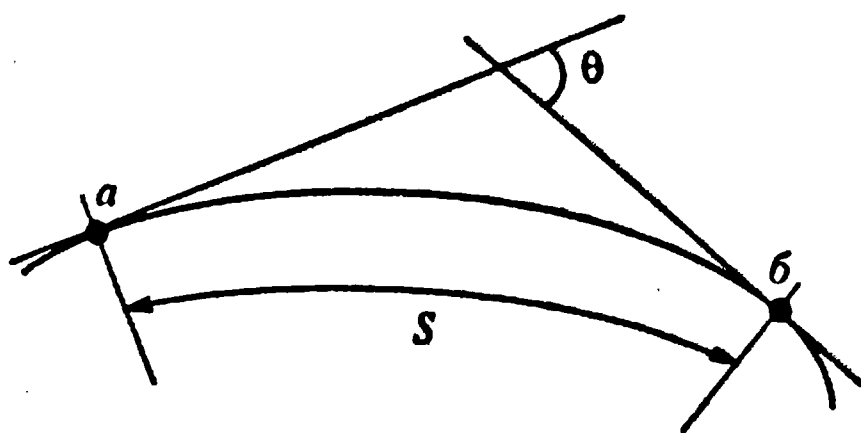


Рис. 2.20. К определению персистентной длины цепи

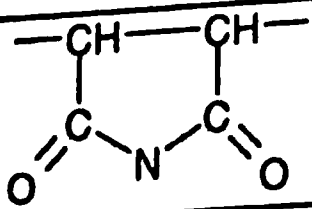
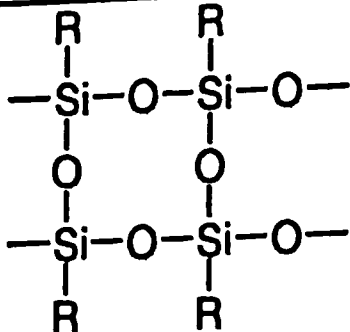
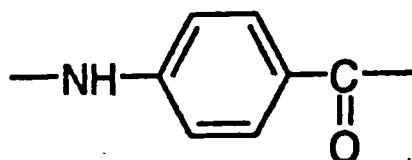
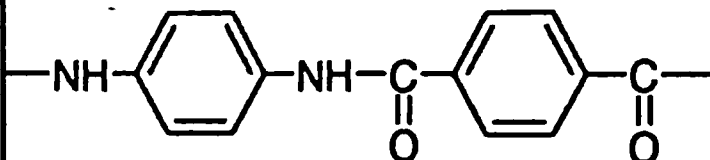
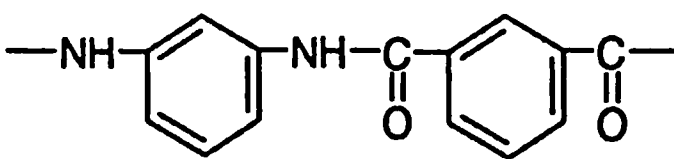
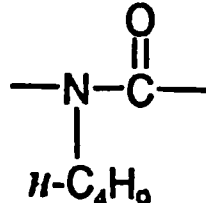
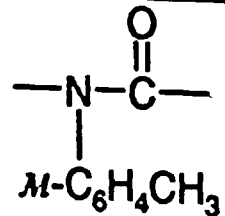
В табл. 2.2 приведены значения стерического фактора и длины сегмента Куна, характеризующие термодинамическую гибкость цепи для некоторых классов полимеров и отдельных представителей. Напомним, что увеличение значений обоих параметров свидетельствует об ухудшении гибкости цепи. Из табл. 2.2 следует, что наибольшей гибкостью обладают гетероцепи, содержащие атомы серы и кислорода. Ясно, что причина аномально большой гибкости таких цепей связана со свободой вращения вокруг связей атомов, не имеющих заместителей. Причина достаточно большой гибкости цепей полимеров диенов связана с большей, по сравнению с полимерами виниловых мономеров, свободой вращения вокруг связей, примыкающих к двойным.

К снижению гибкости цепи приводит наличие в ней циклов и сопряжение атомов, входящих в состав основной цепи. Первое можно видеть на примере целлюлозы и ее производных, а также поли-*n*-бензамидов. Значения параметров гибкости обоих классов намного превышают те, что характерны для

Таблица 2.2

Количественные характеристики гибкости цепи различных классов полимеров

Полимеры	Строение цепи	σ	Сегмент Куна, нм
Полисилоксаны	—O—Si—		
Поликарбоксиды	—O—C—	1,4–1,6	1,4–1,5
Поликарбсульфиды	—S—C—		
Сложные полиэфиры	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$	1,3–1,8	
Полимеры диенов	$\text{—CH}_2\text{—}\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—}$	1,5–1,7	
Алифатические полиамиды	$\text{—}\left(\text{CH}_2\right)_n\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—}$	1,65–2,1	1,7–2,0

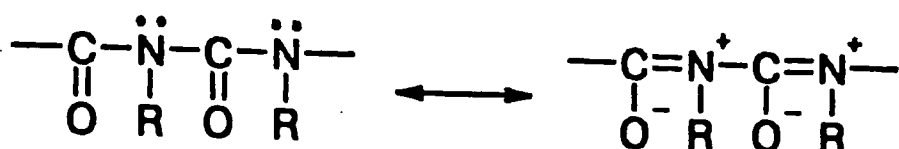
Полимеры	Строение цепи	σ	Сегмент Куна, нм
Полимеры виниловых и винилиденовых мономеров	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CHX}- \\ -\text{CH}_2-\text{CXY}- \end{array}$	1,8–2,6	1,5–4,0
Полималенимиды			4,0
Целлюлоза и ее производные		4	10,0–20,0
Лестничные полисилоксаны			20,0–30,0
Ароматические полиамиды: поли- <i>п</i> -бензамид			62,0
поли- <i>п</i> -фенилентерепфаламид			50,0
поли- <i>м</i> -фениленизофаламид			5,0
Полиалкилизоцианаты (поли- <i>п</i> -бутилизоцианат)			100,0
Полиарилизоцианаты (поли- <i>м</i> -толизоцианат)			2,0

полимеров виниловых мономеров. Однако само по себе наличие циклов в цепи не всегда приводит к существенному ужесточению цепи. Этому может помешать наличие гибких мостиков между циклами или отсутствие сопряжения между ними. Так, из табл. 2.2 видно, что поли-*п*-фенилентерепфаламид имеет существенно более жесткую цепь по сравнению с соответствующим *мета*-полимером. Это объясняется большей энергией сопряжения в цепи в первом случае, из-за чего вращение вокруг связей цепи, нарушающее

это сопряжение, является энергетически невыгодным. Еще более ярко эффект сопряжения проявляется в поли-алкил(арил)-изоцианатах. Это обусловлено затрудненностью вращения вокруг связи C-N в амидной группе, что хорошо видно из мезомерной структуры, указывающей на увеличение двойсвязанности этой связи в результате *p*- π -сопряжения (напомним, что вращение вокруг кратных связей невозможно):

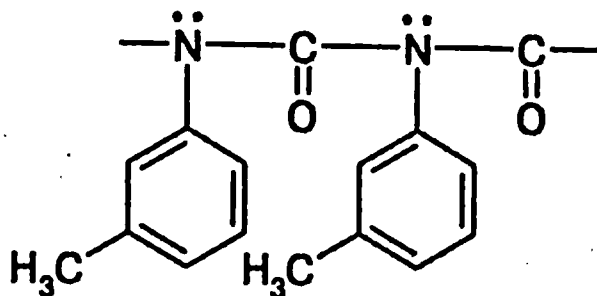


Поли-*n*-бутилизоцианат имеет одну из наиболее жестких цепей, поскольку последняя образована амидными связями, сопряженными между собой. В случае *p*- π -сопряжения этот эффект наиболее наглядно может быть выражен мезомерными, т. е. резонансными структурами:



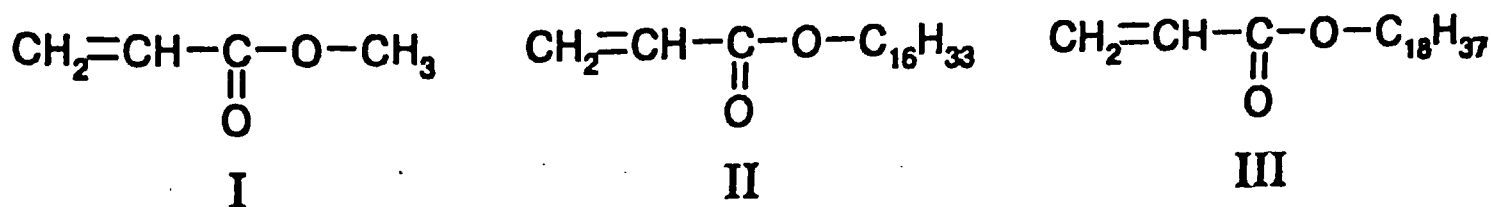
где R – *n*-C₄H₉. Наличие сопряжения и двойсвязанности между атомами цепи препятствует вращению вокруг любой ее связи.

Иная ситуация характерна для поли-*m*-толилизотиоцианата:



Сопряжение в основной цепи этого полимера отсутствует, поскольку энергетически более выгодным оказывается *p*- π -сопряжение неподеленной пары азота с ароматическим заместителем. Поэтому вращение вокруг связей основной цепи достаточно свободно, так как оно не изменяет столь существенно внутренней энергии системы, как в предыдущем случае, и цепь является существенно менее жесткой.

Заместители оказывают меньшее влияние на гибкость основной цепи по сравнению с ее строением и химическим составом. Из рис. 2.21 видно, что увеличение молярного объема заместителя приводит к закономерному возрастанию жесткости цепи в ряду полиметакрилатов. При переходе от полиметил- (I) к полицетил- (II) и полиоктил- (III) акрилатам длина сегмента Куна возрастает от 2 до 5–6 нм, при этом объем заместителя возрастает на порядок.



При сравнении полимеров разнотипных мономеров значение этого фактора проявляется менее определенно, но все же упомянутая выше тенденция прослеживается (табл. 2.3). Более существенно на гибкость цепи влияет полярность заместителя, о чем можно судить, сравнив параметры гибкости

Количественные характеристики гибкости некоторых полимеров

Полимер	Строение звена	Молярный объем заместителя, см ³ /моль	σ
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	89	2,2
Поли-3,4-дихлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)-$	115	2,7
Поли- <i>п</i> -третбутилфенил-метакрилат	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	200	2,7
Поли-2-винил-нафталин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}}-$	131	3

полипропилена и полиакрилонитрила. Оба полимера имеют близкие объемы заместителя, но полярность заместителя выше у полиакрилонитрила. Группа $-\text{C}\equiv\text{N}$ является одной из наиболее полярных, ее дипольный момент близок к 4 D.

Гибкость цепи оказывает влияние на многие свойства полимера, в частности, на температуру стеклования (см. разд. 4.2.2).

Кинетическая гибкость цепи. Кинетическая гибкость цепи определяется, в первую очередь, величиной потенциальных барьеров вращения, а также внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Последнее особенно существенно для конденсированного состояния полимеров. Потенциальные барьеры вращения простых молекул определяются спектральными методами по температурной зависимости интенсивности поглощения. В табл. 2.4 приве-

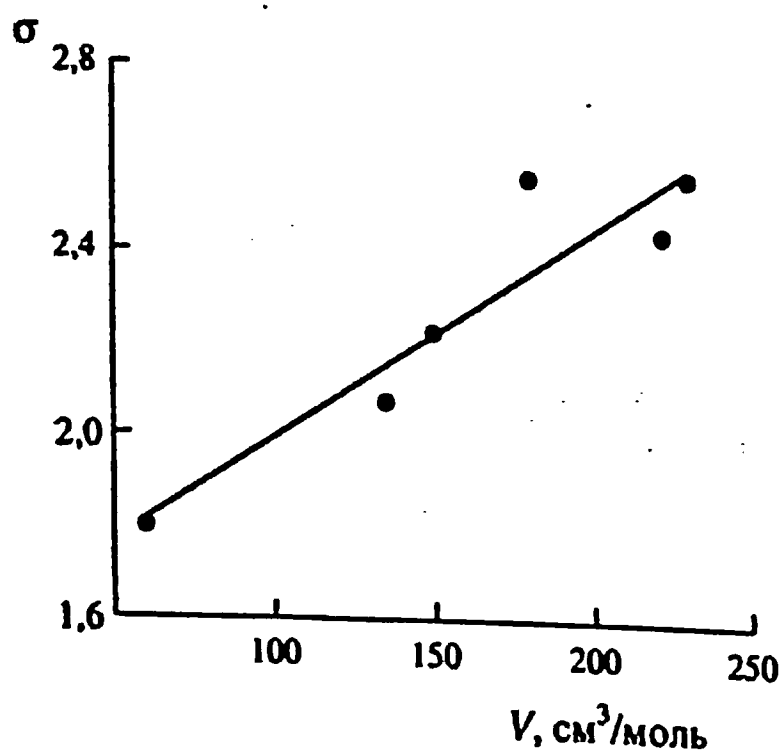


Рис. 2.21. Зависимость фактора гибкости полиметакрилатов от молярного объема заместителей основной цепи

дены потенциальные барьеры вращения для некоторых соединений. В случае *n*-бутана приведенное значение относится ко второму, меньшему максимуму (см. рис. 2.16). Из таблицы следует, что наиболее низки потенциальные барьеры вращения вокруг связей C–O, C–S, C–Si, C–C=C. Известно, что еще более низкими являются потенциальные барьеры вращения вокруг связей Si–O, P–O, P–N. Полимеры, содержащие в основной цепи упомянутые связи, имеют большую кинетическую гибкость. Для реализации кинетической гибкости необходимо, чтобы величина потенциального барьера вращения была соизмерима с кинетической энергией теплового движения сегментов. Ки-

Высоты барьеров для типичных потенциалов внутреннего вращения

Соединение и связь	Высота барьера, кДж/моль	Соединение и связь	Высота барьера, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	11,7	$\text{CH}_3\text{-SH}$	4,45
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$	16,4	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	8,0
$\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	18,5	$\text{CH}_3\text{-SH}_3$	7,1
$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	8,2	$\text{CF}_3\text{-CF}_3$	18,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$	14,6	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	4,9
$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	15,5	$\text{CH}_3\text{-OCH}_3$	11,4
$\text{CH}_3\text{-OH}$	4,5	$\text{CH}_3\text{-PH}_2$	8,2

нетическая или динамическая гибкость цепи зависит от высоты потенциального барьера ΔE , разделяющего *транс*- и *транс-гош* состояния. Если $\Delta E \approx kT$, то переход между двумя локальными конформациями или *транс-гош*-изомеризация может происходить за время τ_p порядка 10^{-11} с, что отвечает кинетической гибкости цепи. В общем случае:

$$\tau_p = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta E}{kT}\right\}, \quad (2.36)$$

где τ_p – время, необходимое для изменения локальной конформации; τ_0 – величина, близкая 10^{-14} с.

Макромолекулы могут обладать значительной термодинамической и малой кинетической гибкостью, например макромолекулы с гибкой основной цепью и объемными или полярными заместителями. В этом случае клубок «заторможен» в одном из конформационных состояний. Кинетическая гибкость, т.е. скорость изменения конформаций может быть увеличена в результате воздействия на макромолекулу внешних сил.

Помимо химического состава и строения основной цепи и заместителей, кинетическая гибкость зависит от следующих факторов:

а) межцепного физического взаимодействия – в полимерных телах кинетическая гибкость всегда меньше по сравнению с растворами;

б) сшивки макромолекул – с увеличением плотности сшивки кинетическая гибкость падает;

в) молекулярной массы полимера – макромолекулы большей длины имеют более высокую гибкость по сравнению с менее длинными.

Кинетическая гибкость может проявляться как в растворе, так и в конденсированных полимерных телах. В первом случае она проявляется наиболее ярко в гидродинамическом поле. При действии больших напряжений сдвига макромолекулы разворачиваются. Кинетическая гибкость макромолекул в растворе характеризуется величиной кинетического сегмента, т.е. минимальным отрезком цепи, который может изменять форму под действием внешней силы. Длина кинетического сегмента зависит от скорости воз-

действия, с ее уменьшением длина кинетического сегмента уменьшается и стремится к длине термодинамического сегмента.

В конденсированном состоянии полимеров кинетическая гибкость цепи начинает проявляться при температурах, превышающих температуру стеклования. Кинетическую гибкость макромолекул в полимерных телах характеризуют длиной механического сегмента, равной длине цепи, при которой исчезает зависимость температуры стеклования полимера от молекулярной массы.

Гибкость цепи оказывает большое влияние на свойства полимеров и определяет области их использования. Например, кинетическая гибкость приводит к возникновению у полимеров такого уникального и технически важного свойства, как высокоэластичность, кроме того, она обуславливает способность макромолекул к ориентации, что имеет огромное значение при формировании волокон. Термодинамическая гибкость проявляется в процессах кристаллизации, плавления и растворения полимеров.

2.2. Природа упругости полимеров

Свойство, проявляющееся в обратимости деформации, называется упругостью. Для кристаллических тел обратимые деформации не превышают 1%. Для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии*, обратимые деформации могут достигать 1000%. Способность тела к большим обратимым деформациям определяют понятием «эластичности». Полимеры, обладающие этим свойством, относятся к классу эластомеров или каучуков.

2.2.1. Термодинамические составляющие упругой силы

Природа упругой силы, вызывающей обратимость деформаций, может быть выявлена при анализе термодинамики обратимого растяжения упругого тела. В этом случае при условии $V = \text{const}$ работа внешних сил равна $f \cdot dl$, где f – приложенная сила; dl – удлинение тела. Согласно первому и второму закону термодинамики,

$$f \cdot dl = dU - TdS, \quad (2.37)$$

откуда

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (2.38)$$

Таким образом, упругая сила имеет две составляющие. Первая из них $(\partial U / \partial l)_T$ соответствует силе, действие которой направлено на снижение внутренней энергии деформированного тела, вторая – $(\partial S / \partial l)_T$ направлена на повышение его энтропии.

* Одно из трех физических состояний аморфных полимеров (см. разд. 4.2).

Наиболее универсальной характеристикой упругости является модуль Юнга E – коэффициент пропорциональности закона Гука:

$$\sigma = E \cdot \epsilon, \quad (2.39)$$

где σ – напряжение; ϵ – относительная деформация.

Ниже приведены значения модуля упругости ряда материалов и идеального газа в Па:

Сталь	Медь	Кварц	Каучук	Газ
$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$

По величине модуля упругости все приведенные материалы разбиваются на две группы, одну из которых составляют газы и каучуки, модуль которых намного порядков меньше по сравнению с металлами или стеклом (или в более общей форме по сравнению с кристаллами и переохлажденной застеклованной жидкостью), следовательно, их намного легче деформировать. Кроме того, оказалось, что температура принципиально различным образом влияет на модуль упругости двух различных групп материалов – нагревание приводит к уменьшению модуля упругости кристаллов, в том числе металлов, и увеличению модуля упругости газов и каучуков.

2.2.2. Упругость идеального газа

Рассмотрим один моль идеального газа, находящегося в цилиндре с поршнем (рис. 2.22), при двух состояниях: p_1, V_1 и p_2, V_2 , причем $p_1 > p_2$ и $V_1 < V_2$. Из опыта известно, что самопроизвольно газ может только расширяться, следовательно, состояние 2 термодинамически более выгодно. Причина этого заключается в том, что более разреженное состояние газа характеризуется большей термодинамической вероятностью и, следовательно, большей энтропией. Для расчета термодинамической вероятности используем простейшую объемную решетку, полагая, что в каждой ее ячейке объемом a^3 (a – длина ребра кубической ячейки) находится одна молекула газа. Тогда для состояния 1 число способов расположения N молекул газа в объеме V_1 , трактуемое в данном случае как термодинамическая вероятность, равно $(V_1/a^3)^N$, а для состояния 2 – $(V_2/a^3)^N$. Следовательно, относительное изменение термодинамической вероятности газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 можно оценить отношением:

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N. \quad (2.40)$$

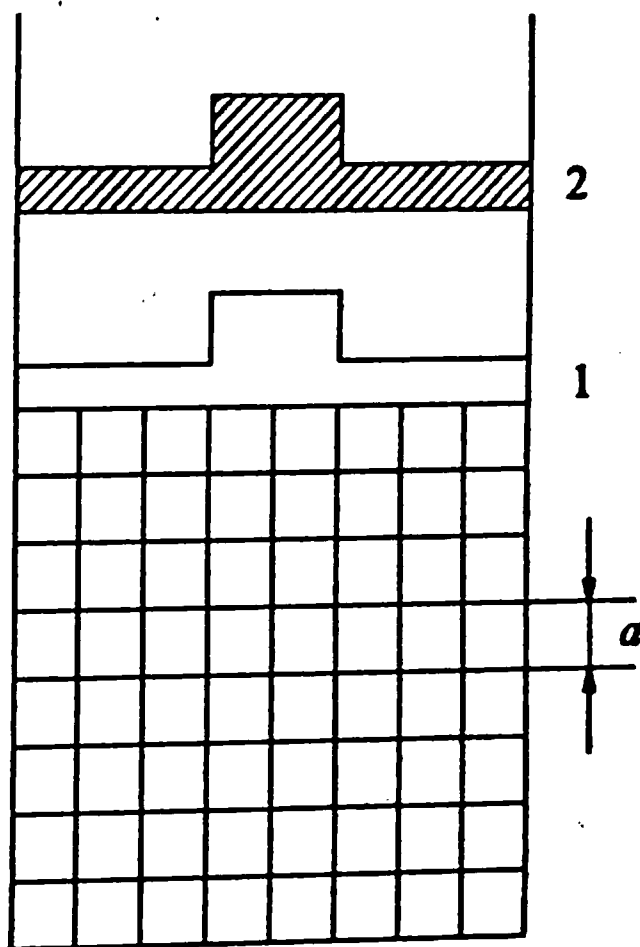


Рис. 2.22. К энтропийной природе упругости газа

Поскольку $V_2/V_1 > 1$ и $N \gg 1$, то число W_2/W_1 очень велико, например, при $V_2/V_1 = 1,01$, $W_2/W_1 = 1,01^{6 \cdot 10^{23}}$.

Таким образом, чтобы деформировать (сжать) газ, нужно увеличить давление, т. е. приложить силу. После прекращения воздействия газ самопроизвольно расширится до исходного состояния, которому отвечают большая термодинамическая вероятность и, следовательно, энтропия. Если при фиксированном объеме газ нагревать, то его давление увеличится. В результате для его сжатия следует приложить большее усилие, что означает увеличение модуля упругости газа с ростом температуры.

2.2.3. Упругость идеального клубка

Первая теория эластичности каучука, так называемая кинетическая теория, была предложена в 1932 г. швейцарским ученым Мейером, далее она получила развитие и подтверждение в работах Марка, Джоуля, Куна. В этой теории предполагается, что энтропия каучука складывается аддитивно, исходя из энтропии отдельных цепей. Этот принцип позволяет, учитывая молекулярно-кинетическое движение сегментов макромолекул, сразу же выявить причину обратимости высокоэластической деформации в каучуках.

Как термодинамическая система, изолированный макромолекулярный клубок напоминает газовое облако, в котором роль молекул выполняют кинетически не зависимые отрезки цепи – сегменты. Самопроизвольное тепловое движение сегментов не меняет внутренней энергии системы, поэтому

$$F \equiv -TS. \quad (2.41)$$

Энтропию идеальной цепи можно вычислить, исходя из уравнения Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (2.42)$$

где W – термодинамическая вероятность. В данном случае речь идет о конформационной энтропии, т. е. энтропии, связанной с возможностью реализации клубком множества конформаций. Величина W пропорциональна числу конформаций, возможных при заданном R . Поэтому $W \sim P_{(R)}$. Учитывая это и привлекая (2.13), имеем:

$$S = \text{const} - \frac{3}{2} k \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}. \quad (2.43)$$

Подставляя (2.43) в (2.41), получаем:

$$F = \text{const} + \frac{3}{2} kT \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}. \quad (2.44)$$

Растяжение клубка под действием внешней силы приводит к отклонению R от наиболее вероятной величины $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, уменьшению числа возможных кон-

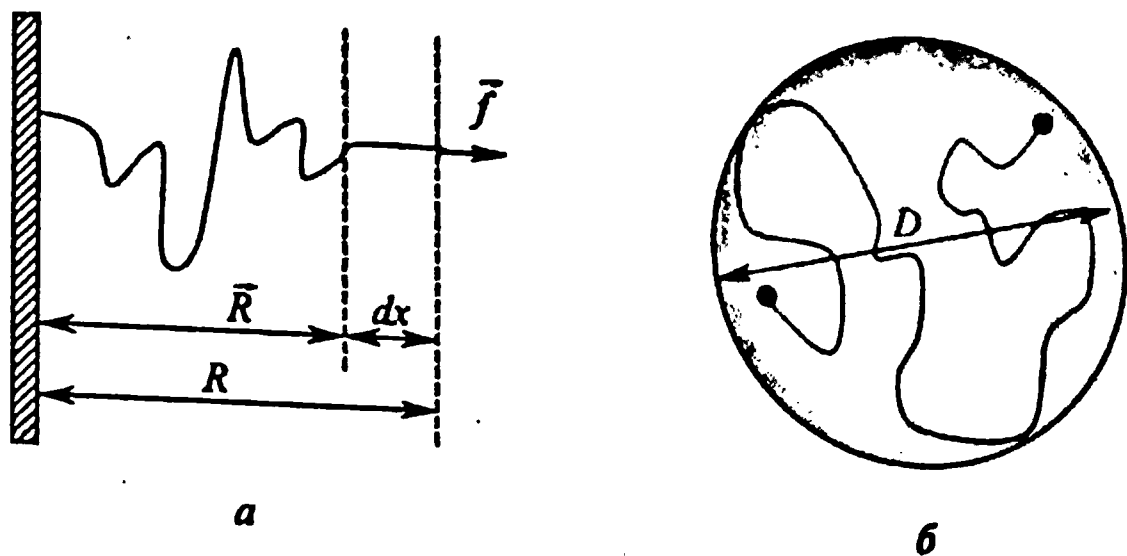


Рис. 2.23. Модели деформированного клубка:
 а – растяжение, б – всестороннее сжатие

формаций и, следовательно, уменьшению энтропии. Последнее прямо следует из формулы (2.43). В результате, возникает упругая сила, противодействующая растягивающей и стремящаяся вернуть клубок к состоянию с исходным $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ и максимумом энтропии. Выражение для величины упругой силы может быть получено, исходя из следующих соображений. Допустим, что один конец цепи закреплен, а к другому приложена сила f (рис. 2.23).

Под действием этой силы конец цепи стремится на расстояние dx , дальнейшему смещению будет препятствовать упругая сила $-f$, равная по величине, но противоположная по направлению приложенной силе. Поскольку при $V = \text{const}$, $F = df/dx$ и в данном случае $dx = dR$, то

$$f = -\frac{TdS}{dR} = 3kT \frac{R}{\langle R^2 \rangle}. \quad (2.45)$$

В рассматриваемой модели векторы \vec{f} и \vec{R} параллельны. Поэтому отношение $R/\langle R^2 \rangle$ можно рассматривать как относительную деформацию, и тогда уравнение (2.45) по содержанию становится аналогичным уравнению Гука. Из этой аналогии следует, что модуль упругости изолированного идеального клубка пропорционален $3kT$, следовательно, он увеличивается с повышением температуры. Такое поведение также характерно для идеального газа.

При сжатии клубка изменение функции Гиббса удобнее оценивать, пользуясь другой моделью. Рассмотрим идеальный гауссов клубок, содержащий n звеньев, помещенный внутрь непроницаемой для него сферы с диаметром D , причем

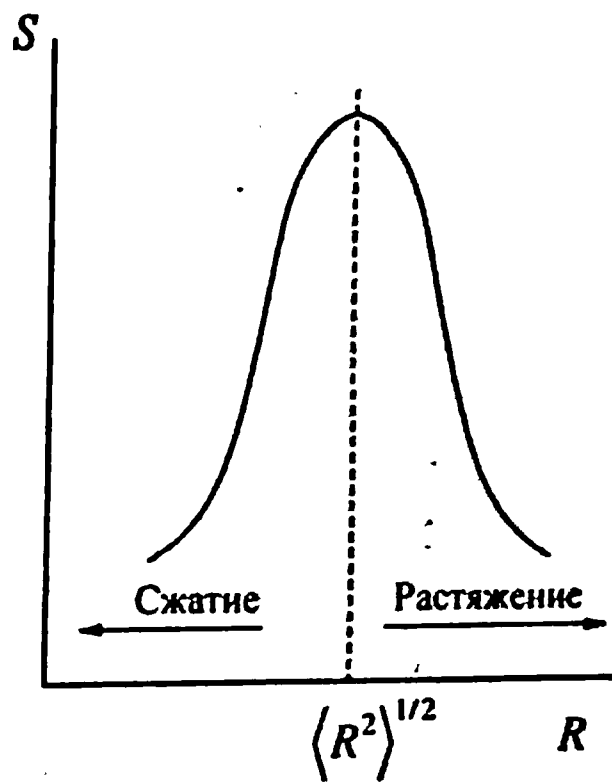


Рис. 2.24. Вид зависимости энтропии изолированного макромолекулярного клубка от его размера

$D < (R^2)^{1/2}$ (рис. 2.23, б). Очевидно, что в таких условиях цепь будет касаться стенок сферы в нескольких точках. Пусть средний отрезок цепи, заключенный между двумя контактами со стенкой, содержит в среднем n^* звеньев. Тогда, очевидно, что число контактов клубка со сферой равно n/n^* , и на каждом из этих контактов макромолекулярный клубок теряет половину своего конформационного набора*. Следовательно, изменение энтропии, вызванное сжатием клубка в сфере, исходя из формулы Больцмана, будет равно:

$$dS = S - S_0 = -k \cdot \ln 2^{n/n^*}, \quad (2.46)$$

где S и S_0 – энтропия деформированного и невозмущенного клубка.

Таким образом, как растяжение, так и сжатие клубка приводят к уменьшению энтропии и возникновению упругой силы, которая стремится вернуть систему к исходному состоянию с максимумом энтропии, соответствующему среднеквадратичному размеру недеформированного клубка (рис. 2.24).

2.2.4. Упругость полимерной сетки

Чрезвычайно важное в практическом отношении свойство эластичности материально реализуется в резинах, т. е. сшитых каучуках, которые мы далее будем называть полимерными сетками. При теоретическом рассмотрении свойств полимерных сеток в условиях, когда реализуется подвижность сегментов (концентрированные растворы, гели, эластомеры), исходят из того, что отрезок цепи между двумя соседними сшивками, называемый субцепью, сворачивается в клубок, называемый субклубком, свойства которого аналогичны свойствам невозмущенного гауссового клубка. Такая модель позволяет качественно объяснить природу упругости резин аналогично тому, как это было сделано в предыдущем случае, т. е. как энтропийную. При действии приложенного напряжения, например растягивающего, размеры субклубка увеличиваются, что вызывает возникновение упругой силы, стремящейся вернуть клубки к исходному состоянию. По прекращении воздействия субклубки возвращаются к исходным размерам, при этом энтропия достигает максимально возможного значения.

Для количественного описания упругости полимерной сетки представим ее определенный объем в виде параллелепипеда, стороны которого ориентированы вдоль осей координат (рис. 2.25).

При растяжении сетки ее размеры вдоль каждой из осей a_{0x} , a_{0y} , a_{0z} изменяются соответственно в λ_x , λ_y , λ_z раз:

$$a_x = a_{0x} \cdot \lambda_x, \quad a_y = a_{0y} \cdot \lambda_y, \quad a_z = a_{0z} \cdot \lambda_z, \quad (2.47)$$

где λ_x , λ_y , λ_z – так называемые коэффициенты вытяжки. Изменение размеров сетки приводит к изменению размеров субклубков. Размер последних так же,

* Это становится ясно при выполнении процедуры построения свободно сочлененной цепи, рассмотренной в разд. 2.1.1 с учетом выражений (2.1), (2.2) и (2.5).

как и в случае изолированной цепи, может быть охарактеризован радиусом-вектором \vec{R}_0 , который связан с его проекциями на оси координат соотношением:

$$\vec{R}_0^2 = \vec{R}_{0x}^2 + \vec{R}_{0y}^2 + \vec{R}_{0z}^2. \quad (2.48)$$

При деформации сетки проекции R_{0x}, R_{0y}, R_{0z} изменяются в такой же степени, как и линейные размеры сетки в направлении осей координат:

$$R_x = R_{0x} \cdot \lambda_x, \quad R_y = R_{0y} \cdot \lambda_y, \\ R_z = R_{0z} \cdot \lambda_z.$$

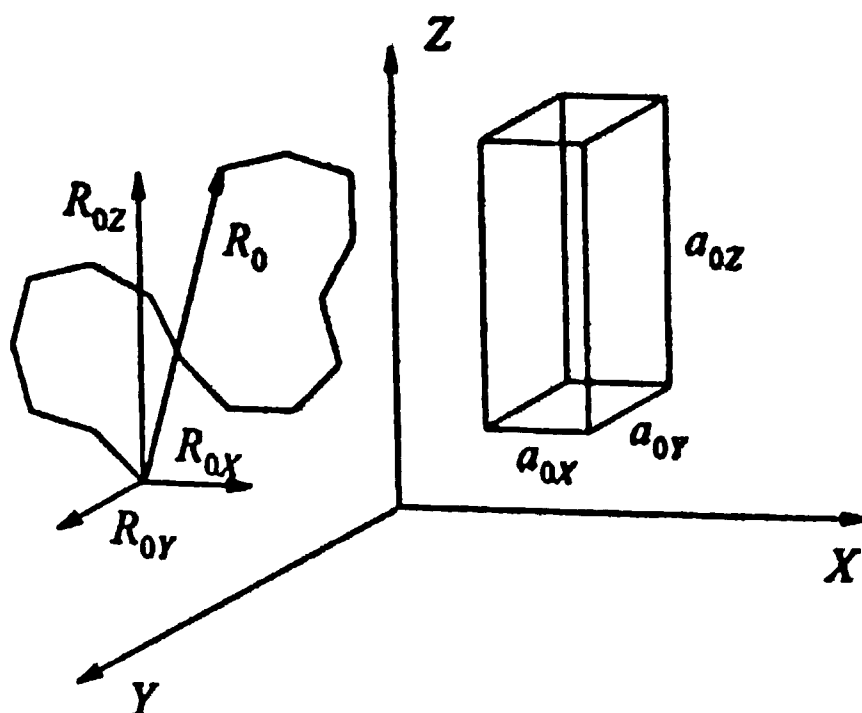


Рис. 2.25. К упругости полимерной сетки (пояснения в тексте)

Изменение энтропии субклубка при изменении его размеров от R_0 до R , вызванном деформацией, можно учесть с помощью выражения (2.43), связывающего энтропию изолированного гауссового клубка с его размерами. В результате имеем:

$$\Delta S = S(R) - S(R_0) = -\frac{3k}{2nl^2} [(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)] = \\ = -\frac{3k}{2nl^2} [(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2], \quad (2.49)$$

где n — число звеньев в субцепи, l — длина звена. Далее необходимо перейти от отдельной субцепи к полимерной сетке. Для этого выражение (2.49) необходимо умножить на число субцепей в единице объема ν , равное количеству сшивок, и на общий объем полимерной сетки V . Кроме того, нужно учесть, что все направления равновероятны, и поэтому, с учетом (2.48), $R_{0x}^2 = R_{0y}^2 = R_{0z}^2 = \frac{nl^2}{3}$. Тогда для полимерной сетки в целом

$$\Delta S = -k\nu V \frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3}{2}. \quad (2.50)$$

На практике наиболее часто встречается одноосное растяжение или сжатие, например вдоль оси X . Связанные с этим возможности изменения размеров сетки вдоль других осей легко установить, исходя из того фундаментального факта, что каучук и резина при деформации не изменяют объема. Отсюда легко рассчитать, что если $\lambda_x = \lambda$, то $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$. После подстановки этих значений в уравнение (2.50) получаем:

$$\Delta S = -k\nu V \frac{\lambda^2 + (2/\lambda) - 3}{2}. \quad (2.51)$$

Ранее было показано, что при растяжении гауссовой цепи $\Delta F = -T \cdot \Delta S$, $f = -\partial F / \partial R$. Применительно к рассматриваемой системе упругая сила может быть представлена выражением:

$$f = -\frac{T \cdot \Delta S}{\Delta a_x} = -\frac{T \cdot \Delta S}{\Delta \lambda \cdot a_{0x}} = -\frac{T \cdot S'_\lambda}{a_{0x}} \quad (2.52)$$

Для того, чтобы перейти к напряжению, необходимо разделить прилагаемую силу, равную по величине, но противоположную по знаку (направлению) силе упругости, на площадь образца:

$$\sigma = \frac{f}{a_{0y} \cdot a_{0z}} = \frac{T \cdot S'_\lambda}{a_{0x} \cdot a_{0y} \cdot a_{0z}} = \frac{T \cdot S'_\lambda}{V} \quad (2.53)$$

Раскрывая значение производной S'_λ , окончательно имеем:

$$\sigma = kTv(\lambda - \lambda^{-2}). \quad (2.54)$$

Соотношение (2.54) является одним из главных результатов теории эластичности полимерных сеток. Следующая из него зависимость деформации резин от величины приложенного напряжения в основном соответствует экспериментальным данным в области $5 > \lambda > 1$ (рис. 2.26).

Выражение для модуля упругости может быть получено из (2.54) для области малых деформаций, когда можно приближенно принять

$$\lambda - \lambda^{-2} = (\lambda - 1) + (1 - \lambda^{-1})(1 + \lambda^{-1}) \approx (\lambda - 1) + \frac{2(\lambda - 1)}{\lambda} \approx 3(\lambda - 1), \quad (2.55)$$

что ведет к

$$\sigma = 3kTv(\lambda - 1). \quad (2.56)$$

Величина $(\lambda - 1) = \frac{a_x - a_{0x}}{a_{0x}}$ является

относительным удлинением, следовательно, модуль упругости полимерной сетки равен

$$E = 3kTv, \quad (2.57)$$

где v – количество сшивок в единице объема. Из уравнения (2.57) следует:

упругость полимерной сетки, определяемая величиной модуля, пропорциональна количеству сшивок в единице объема;

модуль упругости полимерной сетки повышается с увеличением температуры.

Таким образом, из рассмотренного следует, что газы и каучуки, в том числе и «сшитые» (резины), имеют сходные характеристики упругости – их модули упруго-

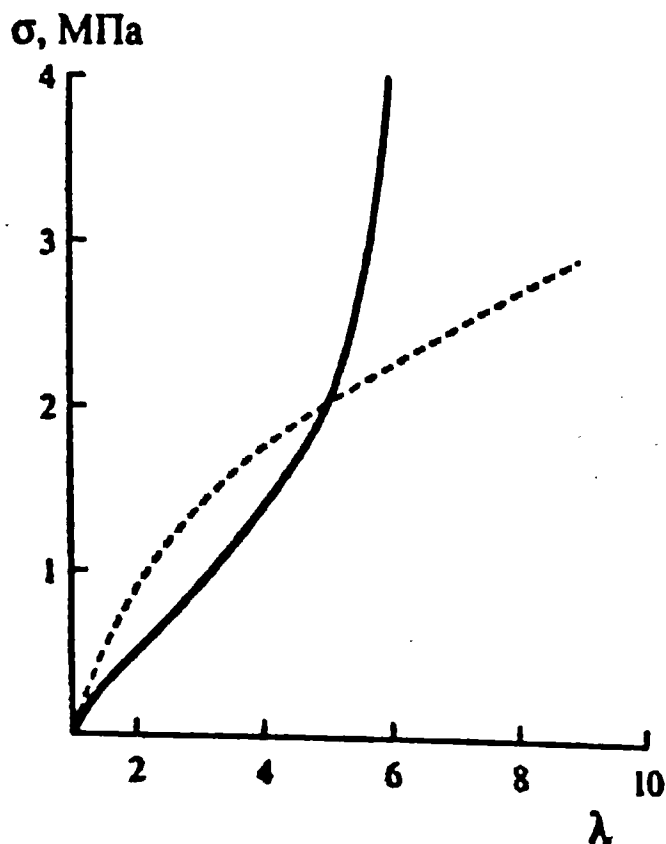


Рис. 2.26. Деформационная кривая «сшитого» каучука. Сплошная линия – эксперимент, пунктир – теория (формула (2.54))

сти близки и в обоих случаях повышаются с увеличением температуры; кроме того, известно, что сжатие приводит к повышению температуры как газов, так и каучуков. Эта аналогия объясняется одинаковой природой упругости, которая, с одной стороны, может быть охарактеризована как энтропийная, с другой – как молекулярно-кинетическая. Первое указывает на природу обратимости деформации, второе – на способ ее реализации, который связан с перемещением молекул газа и сегментов молекул.

2.3. Вязкоупругость полимерных систем

Характерной особенностью полимерного состояния вещества является то, что все полимерные материалы, а также расплавы и концентрированные растворы полимеров обладают свойствами как упругого тела, так и жидкости. Это общее явление определяется как вязкоупругость, оно ответственно за особый комплекс свойств, присущих полимерным материалам.

2.3.1. Модель Максвелла. Релаксация напряжения

Идеально упругое тело. Поведение идеально упругого тела описывается законом Гука (2.39), а универсальной характеристикой упругости является модуль Юнга E – коэффициент пропорциональности между деформацией и напряжением.

Ньютоновская жидкость. Основным законом, описывающим течение «идеальной», так называемой ньютоновской жидкости, является закон Ньютона – Стокса, иллюстрацией к которому служит рис. 2.27. Слой жидкости толщиной d помещен между двумя плоскопараллельными пластинами, из которых одна с площадью S является подвижной, другая – неподвижной. К верхней подвижной пластине приложена сила f , под действием которой она движется со скоростью v . Благодаря трению, движение передается жидкости, слои которой движутся с убывающей скоростью. Сила f и скорость v связаны уравнением:

$$f = \eta \frac{S \cdot v}{d}, \quad (2.58)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью, который характеризует внутреннее трение в жидкости при ее течении.

Из рис. 2.27 видно, что слои жидкости вовлекаются в течение путем приложения к ним силы (трения) по касательной. В этом случае приложенная сила, отнесенная к единице площади, называется напряжением сдвига, а градиент скорости в направлении, перпендикулярном приложенной силе (пото-

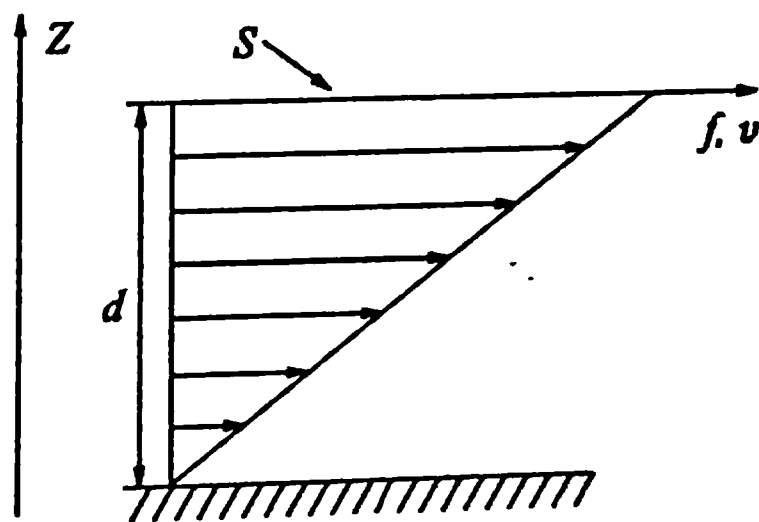


Рис. 2.27. К закону Ньютона – Стокса (пояснения в тексте)

ка), — скоростью сдвига. С учетом сказанного уравнение Ньютона–Стокса можно переписать в следующем виде:

$$\sigma = \eta \cdot \gamma, \quad (2.59)$$

где $\sigma = f/S$ — напряжение сдвига, $\eta = v/d$ — скорость сдвига. Жидкости, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига, называются ньютоновскими. К ньютоновским жидкостям относят растворы полимеров с малой концентрацией растворенного вещества.

Упруговязкая жидкость, т.е. жидкость, при течении которой накапливаются упругие (обратимые) деформации, может быть представлена механической моделью Максвелла (рис. 2.28), которая состоит из последовательно соединенных пружины (упругий элемент) и демпфера — поршня, передвигающегося в цилиндре с вязкой жидкостью (элемент, представляющий необратимую деформацию).

При нагружении модели поршень передвигается в цилиндре с вязкой жидкостью. За счет силы

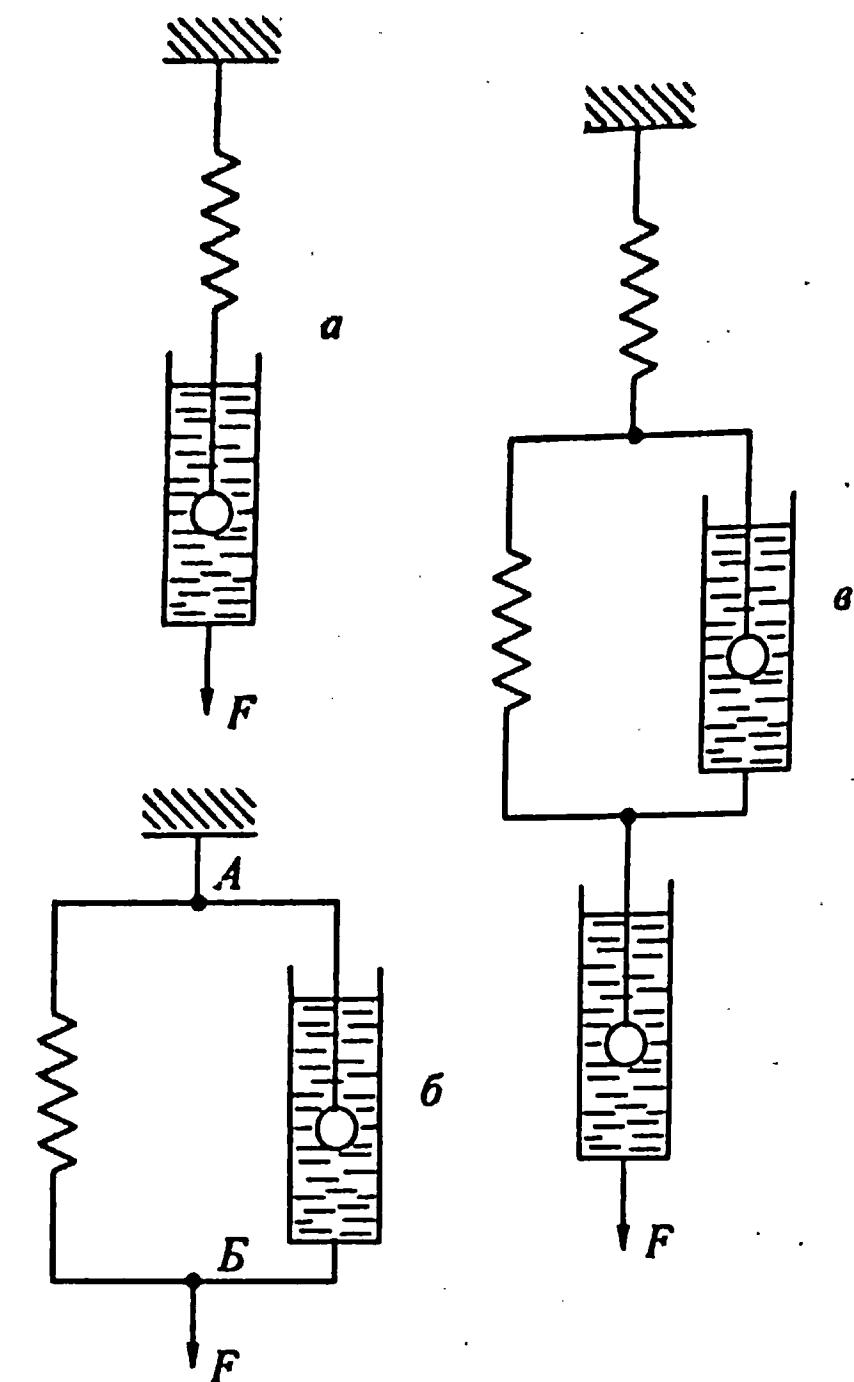


Рис. 2.28. Модели Максвелла (а), Кельвина (б) и объединенная модель (в)

трения движение передается пружине, которая растягивается на определенную величину, запасая упругую энергию. По окончании деформации модели пружина возвращается к исходному состоянию, высвобождая запасенную упругую энергию (упругое последствие), а смещение поршня в цилиндре необратимо.

К упруговязким жидкостям относятся достаточно концентрированные растворы полимеров, жидкие каучуки, расплавы полимеров. Рассмотрим простой опыт, который доказывает наличие упругого последствия в подобных жидкостях. На рис. 2.29 изображена система из двух коаксиальных цилиндров, способных к независимому вращению. Эта система является прообразом ротационного вискозиметра, широко применяемого на практике для измерения вязкости.

Если в зазор между цилиндрами поместить ньютоновскую жидкость, то при вращении внутреннего цилиндра внешний цилиндр также будет вращаться с некоторой постоянной, но меньшей скоростью за счет трения перемещающихся слоев жидкости. При прекращении вращения внутреннего цилиндра внешний сразу остановится. В случае упруговязкой жидкости по прекращении вращения внутреннего цилиндра внешний останавливается не сразу.

Перед остановкой он повернется на несколько градусов в обратную сторону, что является доказательством наличия упругости у жидкости. Выше упоминалось, что параметрами, характеризующими упругое тело и ньютоновскую жидкость, являются модуль упругости E и вязкость η . Какой параметр характеризует упруговязкую жидкость? Ответить на этот вопрос можно с помощью модели, легко поддающейся математическому описанию.

Обозначим модуль упругости пружины через E , вязкость демпфера через η , суммарное напряжение на пружине и поршне — через σ . Тогда, с учетом уравнений (2.39) и (2.58), скорость развития деформации ϵ можно описать следующим соотношением:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d(\epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{тек}})}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (2.60)$$

Рассмотрим случай, когда деформация модели фиксируется, т. е. $\epsilon = \text{const}$ и напряжение начнет постепенно уменьшаться в результате возвращения пружины к исходному состоянию. Процесс этот является замедленным, поскольку связан с перемещением поршня в вязкой жидкости. Если в начальный момент, отвечающий фиксации деформации, $t = 0$, $\epsilon = \epsilon_0$, $\sigma = \sigma_0$ и $d\epsilon/dt = 0$, то в результате интегрирования уравнения (2.60) получаем:

$$\sigma(t) = E\epsilon_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\} \quad (2.61)$$

или

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau}\right\}, \quad (2.62)$$

где

$$\tau = \eta/E. \quad (2.63)$$

Параметр τ называется временем релаксации. Согласно (2.62), τ можно определить как время, в течение которого напряжение уменьшается в « e » раз. Согласно более общему определению, τ можно представить как время, необходимое для перестройки структуры системы, подвергающейся воздействию, из исходного равновесного состояния к конечному. Явление уменьшения напряжения при фиксированной деформации упруговязкого тела называется релаксацией напряжения.

2.3.2. Теория репгаций

Из уравнения (2.63) следует, что свойства упруговязкой жидкости определяются временем релаксации τ . Для того, чтобы теоретически рассчитать τ концентрированного раствора или расплава полимера, необходимо иметь

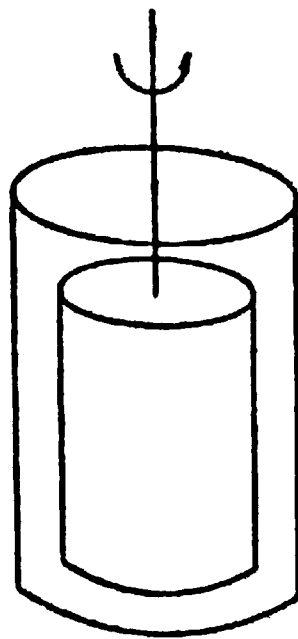


Рис. 2.29. Схема ротационного вискозиметра

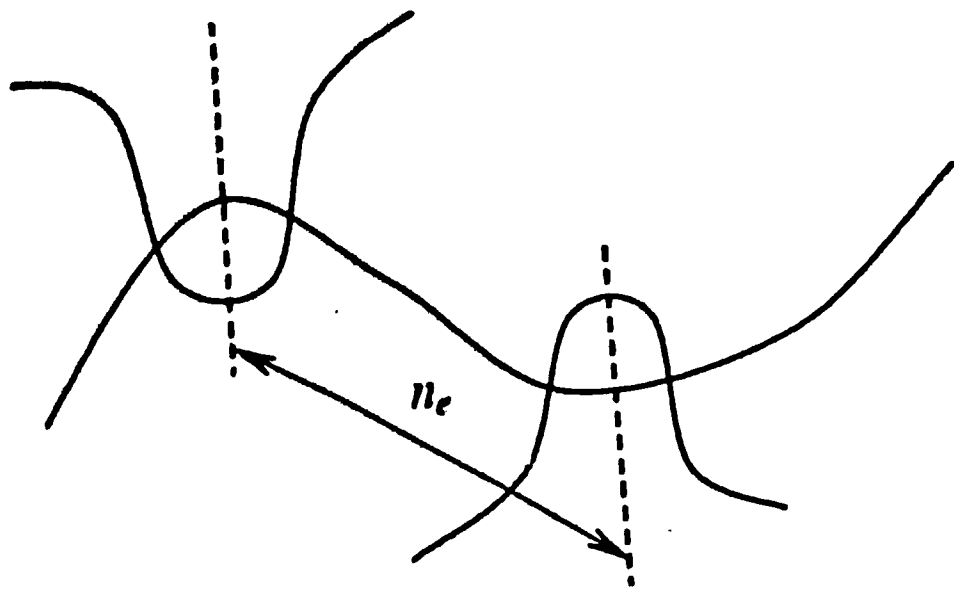


Рис. 2.30. Зацепления макромолекул

их физическую модель. Первое положение, касающееся этой модели, состоит в том, что в концентрированных растворах и расплавах полимеров макромолекулы образуют сплошную флуктуационную сетку зацеплений, подобных тем, что изображены на рис. 2.30.

Образование такой сетки объясняет возникновение упругих свойств у раствора при достижении определенной концентрации полимера. Второе положение касается характера движения макромолекул в окружении себе подобных. Согласно теории рептаций, разработанной в 70-х годах XX века Де Женом, Эдвардсом и Доем, макромолекула в таких условиях движется подобно ужу в куче хвоста, т.е. совершает змееподобные движения в трубке, образованной окружением других макромолекул.

Рассмотрим механизм образования трубки. Для этого необходимо представить, что конформации всех цепей, кроме рассматриваемой нами так называемой «пробной», заморожены. Это и приведет к образованию трубки, поскольку «пробная» макромолекула не может двигаться в направлении, перпендикулярном оси трубки, она может двигаться лишь вдоль этой оси путем змееподобной диффузии, называемой рептацией. Расчеты показывают, что «размораживание» конформаций соседних цепей принципиально не изменяет ситуацию – основным способом перемещения макромолекул остается рептация.

Соседние цепи, образующие стенки трубки, периодически обновляются. Существует характерное время τ^* , аналогичное по физическому смыслу времени релаксации, называемое временем обновления трубки. Его можно также охарактеризовать как время пребывания «пробной» цепи в трубке. Механизм проявления вязкоупругости в рассмотренной модели можно представить на рис. 2.31 следующим образом:

при $t < \tau$ упруговязкая полимерная жидкость* проявляет упругий отклик благодаря наличию сетки зацеплений;

при $t > \tau$ трубки обновляются, макромолекула успевает выползти из зацеплений, и полимерная жидкость проявляет вязкий отклик.

* Концентрированный раствор полимера с зацеплениями.

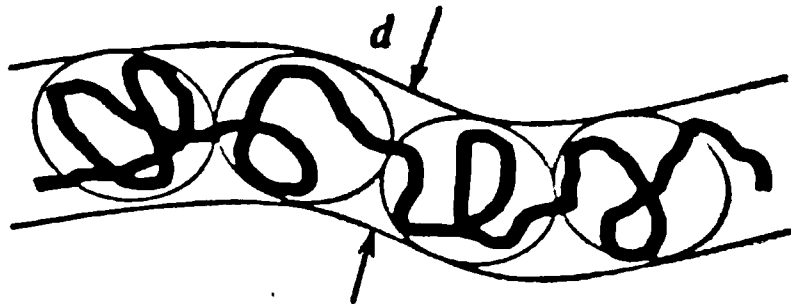


Рис. 2.31. К вычислению параметров трубки согласно теории рептации

Для того, чтобы вычислить τ на основе рассматриваемой модели, следует оценить параметры трубки. Считается, что флуктуационная сетка зацеплений, присущая упруговязким полимерным жидкостям, образуется при достижении определенной плотности физических сшивок, которая оценивается параметром n_e , равным числу звеньев между двумя сшивками. Для гибкоцепных полимеров $500 > n_e > 50$, что соответствует $10^5 > \bar{M}_n > 10^4$. Для столь длинных участков цепей справедливы все соображения, изложенные в разделе 2.1 о неизбежности сворачивания макромолекул в рыхлые клубки. Отрезок цепи между двумя зацеплениями образует так называемый субклубок или «блоб» с характерным размером

$$d \sim l \cdot n_e^{1/2}, \quad (2.64)$$

который задает толщину трубки. Сама трубка при этом может быть представлена последовательностью n/n_e блобов, где n – число звеньев в цепи, ее длина L_T равна:

$$L_T = (l \cdot n_e^{1/2}) \frac{n}{n_e} = \frac{l \cdot n}{n_e^{1/2}}. \quad (2.65)$$

Естественно, что длина трубки много меньше контурной длины цепи $L = n \cdot l$.

В современной динамической теории полимерных жидкостей, основанной на модели рептации, принимается, что время релаксации τ^* равно времени выхода макромолекулы из трубки. Из этого следует, что за время τ^* молекула должна продиффундировать на расстояние, равное L_T . Поскольку движение является диффузионным, броуновским, следует применять известное уравнение, описывающее броуновское движение:

$$\Delta x^2 = 2Dt, \quad (2.66)$$

где Δx – смещение в избранном направлении; D – коэффициент диффузии, t – время. Согласно выводу Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{\mu}, \quad (2.67)$$

где μ – коэффициент трения диффундирующей частицы. Коэффициент трения макромолекулы μ_M складывается аддитивно из коэффициентов трения звеньев цепи μ , поэтому

$$D_M = \frac{kT}{\mu l}, \quad (2.68)$$

где D_M – коэффициент диффузии макромолекулы. Объединяя (2.65) и (2.68), получаем:

$$\tau \sim \frac{L_T^2}{D_M} \sim \frac{n^3 l^2 \mu}{n_c kT} \quad (2.69)$$

или, выделяя главное,

$$\tau \sim n^3. \quad (2.70)$$

Последний результат дает возможность найти зависимость вязкости концентрированных растворов и расплавов полимеров от молекулярной массы, используя (2.63). Это важно сделать потому, что полученный результат легко проверить экспериментально. Необходимое для этого выражение для модуля упругости может быть легко получено, исходя из теории эластичности полимерных сеток, рассмотренной в разделе 2.2.4, согласно которой модуль упругости пропорционален плотности сшивки. Применим это положение к флуктуационной сетке зацеплений макромолекул, полагая, что число сшивок в единице объема обратно пропорционально n_c и объему звена цепи l^3 , где l – длина цепи. Тогда:

$$E \sim \frac{kT}{n_c l^3}. \quad (2.71)$$

Подставив (2.71) в (2.63), получаем:

$$\eta = \tau E \sim \frac{\mu}{l \cdot n_c} n^3, \quad (2.72)$$

или

$$\eta \sim n^3 \sim M^3, \quad (2.73)$$

где M – молекулярная масса цепи. Опыт в целом подтверждает зависимость, однако в отдельных случаях наблюдается и несколько более сильная зависимость $\eta \sim M^{3.4}$.

Поскольку многие физические свойства полимеров определяются их большим временем релаксации, целесообразно вернуться к соотношению (2.69). Оно может быть записано в следующем виде:

$$\tau \sim \frac{n^3}{n_c} \tau', \quad (2.74)$$

где $\tau' = \mu l^2 / kT$ можно рассматривать как время релаксации низкомолекулярной жидкости, молекулы которой соизмеримы по величине со звеньями полимерной цепи. Этот вывод следует из допущения по аналогии с опреде-

лением τ для макромолекулы в трубке, что время релаксации низкомолекулярных жидкостей равно времени перемещения молекул на расстояние порядка их размера.

Следует ожидать, что вязкоупругость какого-либо материала или жидкости будет проявляться в том случае, когда время воздействия на него l соизмеримо со временем релаксации τ . Если $\tau > l$, будут проявляться упругие свойства, при $l > \tau$ – течение. Рассмотрим с этой точки зрения низкомолекулярные и полимерные жидкости. Используя типичные значения $l = 0,5$ нм и $D \sim 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, характерные для низкомолекулярных жидкостей, получим $\tau \sim 10^{-12}$ с. Это означает, что при столь малых временах релаксации низкомолекулярные жидкости могут проявлять вязкоупругие свойства лишь при сверхкратких временах воздействия.

Для полимерных жидкостей время релаксации τ в n^3/n_e раз больше по сравнению с низкомолекулярными. Если $n_e \sim 10^2$, $n \sim 10^4$, то n^3/n_e составляет порядка 10^{10} , что приводит ко времени релаксации полимерных жидкостей $\tau \sim 10^{-2}$ с. Сама по себе эта величина уже макроскопическая, однако, как правило, сильные межмолекулярные взаимодействия или водородные связи приводят к значительному увеличению τ (до нескольких секунд) в результате увеличения μ . Поэтому вязкоупругие свойства многих полимерных жидкостей проявляются в макроскопических экспериментах.

2.3.3. Модель Кельвина. Ползучесть

В модели Кельвина упругий и вязкий элементы соединены параллельно (см. рис. 2.28, б). Сила, прилагаемая к модели, эквивалентна напряжениям, развивающимся в вязкоупругом теле, а смещение точек A и B относительно друг друга – деформации. Данная модель описывает закономерности деформации вязкоупругого тела, которому наиболее полно отвечает сшитый каучук или резина. При приложении к модели силы растягивается пружина и перемещается поршень в цилиндре. Благодаря параллельному соединению упругого и вязкого элементов возникают две характерные особенности деформации:

пружина не может мгновенно растягиваться и сжиматься, поскольку поршень перемещается в вязкой жидкости;

после снятия нагрузки цилиндр в поршне возвращается пружиной к исходному положению, т. е. деформация носит обратимый характер.

Таким образом, в данном случае мы имеем дело с обратимой деформацией, отличающейся от деформации идеально упругого тела тем, что она протекает во времени. Такой вид упругости называется эластичностью или высокоэластичностью.

При мгновенном задании какого-либо напряжения $\sigma = \text{const}$ развитие деформации происходит с запаздыванием, т. е. со временем деформация будет возрастать. Это явление называется ползучестью. Оно описывается уравнением:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - e^{-t/\theta}), \quad (2.75)$$

где ϵ_0 – предельно достигаемая деформация, которая зависит от модуля упругости пружины $E_{упр}$:

$$\epsilon = \lim_{t \rightarrow \infty} \epsilon = \sigma / E_{упр}, \quad (2.76)$$

а θ – время запаздывания – параметр, характеризующий скорость ползучести; он равен времени, за которое деформация достигнет значения, равного $(1 - 1/e) \approx 0,63$ от предельного равновесного. Параметр θ связан с характеристиками модели соотношением:

$$\theta = \eta / E. \quad (2.77)$$

2.3.4. Динамическая вязкоупругость

При постоянной нагрузке или определенной деформации моделей или материалов вязкоупругость называется статической, при переменных нагрузках и деформациях – динамической. Переменные нагрузки изучаются с помощью модели Кельвина, переменные деформации – с помощью модели Максвелла.

Упругий гистерезис. Упругий гистерезис проявляется при периодическом деформировании, а также при электрической поляризации полимеров. Упругий механический гистерезис оказывает большое влияние на эксплуатационные свойства полимеров. На рис. 2.32 приведена зависимость напряжения как функции циклически изменяющейся деформации. Зависимость имеет форму петли, одна часть которой отвечает растяжению образца, другая – сокращению. Несовпадение зависимостей, отвечающих растяжению – сжатию, свидетельствует о потере части упругой энергии, которая превращается в тепло и необратимо рассеивается в результате трения, возникающего при перемещении сегментов и при определенных условиях макромолекул. В последнем случае в системе накапливается необратимая деформация. Следует иметь в виду, что приведенная на рис. 2.32 петля гистерезиса соответствует одному циклу нагружения, для нескольких следующих циклов форма петли изменится, что связано, главным образом, с разогревом образца вследствие механических потерь. При установившемся тепловом режиме петля приобретает форму эллипса и остается неизменной.

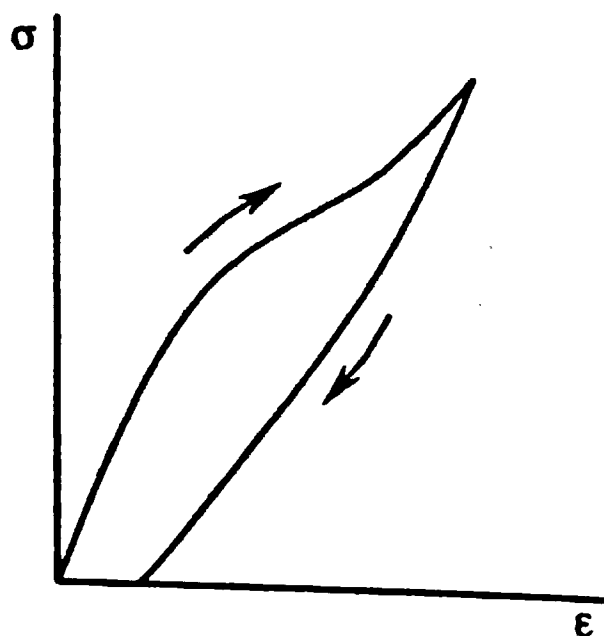


Рис. 2.32. Механический упругий гистерезис

Наибольшее практическое значение имеет проявление упругого гистерезиса при циклическом нагружении по гармоническому закону:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad (2.78)$$

где ω – круговая частота, связанная с периодом колебания ν соотношением $\omega = 2\pi/\nu$; σ_0 – амплитудное значение напряжения. В данном

случае упругий гистерезис проявляется в отставании ϵ от σ на некоторый угол сдвига фаз δ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta). \quad (2.79)$$

Угол сдвига фаз связан с так называемыми механическими потерями, т. е. долей упругой энергии, превращенной в тепловую, которые пропорциональны площади петли гистерезиса, изображенной на рис. 2.32.

Динамическая вязкоупругость и, в частности, обусловленные ею динамические потери, могут быть охарактеризованы с помощью комплексного модуля. Зададим модели Максвелла деформацию по гармоническому закону, выраженному функцией с комплексной переменной:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp\{i\omega t\}, \quad (2.80)$$

где $i = \sqrt{-1}$, из (2.61) получаем:

$$\sigma(t) = E\epsilon_0 \frac{i\omega t}{1 + i\omega t} \exp\{i\omega t\}. \quad (2.81)$$

Учитывая, что $E = \sigma/\epsilon$, имеем:

$$E^* = E' + iE'', \quad (2.82)$$

где E^* – комплексный модуль упругости; E' – динамический модуль упругости, E'' – модуль механических потерь, характеризующий внутреннее трение в системе. Два последних соответственно равны:

$$E' = E \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.83)$$

$$E'' = E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.84)$$

где τ – время релаксации, а E отвечает максимальному значению модуля упругости, когда $\omega \rightarrow \infty$ и релаксационные процессы сведены к минимуму, при этом $E'' = 0$, $E^* = E' = E$.

Для угла δ , характеризующего в модели Максвелла сдвиг фаз периодических зависимостей деформации и напряжения, справедливо соотношение:

$$\operatorname{tg} \delta = E''/E', \quad (2.85)$$

а для механических потерь цикла соотношение:

$$A = \pi \sigma_0 \epsilon_0 E''/E'. \quad (2.86)$$

Поскольку $\operatorname{tg} \delta \sim A$, то $\operatorname{tg} \delta$, называемый тангенсом угла механических потерь, является мерой последних.

Аналогичный подход разработан по отношению к модели Кельвина. В данном случае в соответствии с гармоническим законом задается напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{i\omega t\}, \quad (2.87)$$

при этом деформация отстает и ее изменение во времени описывается зависимостью:

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E} \frac{1}{1 + i\omega\theta} \exp\{i\omega t\}, \quad (2.88)$$

где θ – время запаздывания. Используем в данном случае податливость – величину, обратную модулю $C = 1/E$. Комплексная податливость C^* равна:

$$C^* = C' - iC'', \quad (2.89)$$

где C' – динамическая податливость; C'' – податливость потерь, которые, в свою очередь, равны:

$$C' = \frac{1}{E} \frac{1}{(1 + \omega^2\theta^2)}, \quad (2.90)$$

$$C'' = \frac{1}{E} \frac{\omega\theta}{(1 + \omega^2\theta^2)}. \quad (2.91)$$

В модели Кельвина деформация запаздывает от прилагаемого напряжения. Угол сдвига фаз соответствующих гармонических колебаний равен:

$$\delta = \text{arctg } C''/C'. \quad (2.92)$$

На рис. 2.33 приведены некоторые зависимости динамического модуля упругости и податливости, наряду с модулем потерь и податливостью потерь.

Видно, что с увеличением частоты модуль потерь и податливость потерь уменьшаются до нуля. Это означает, что при большой частоте и, следовательно, малом времени воздействия макромолекулы и сегменты не вовлекаются в движение, вследствие чего потери упругой энергии, связанные с внутренним трением, отсутствуют. По той же причине при больших частотах динамиче-

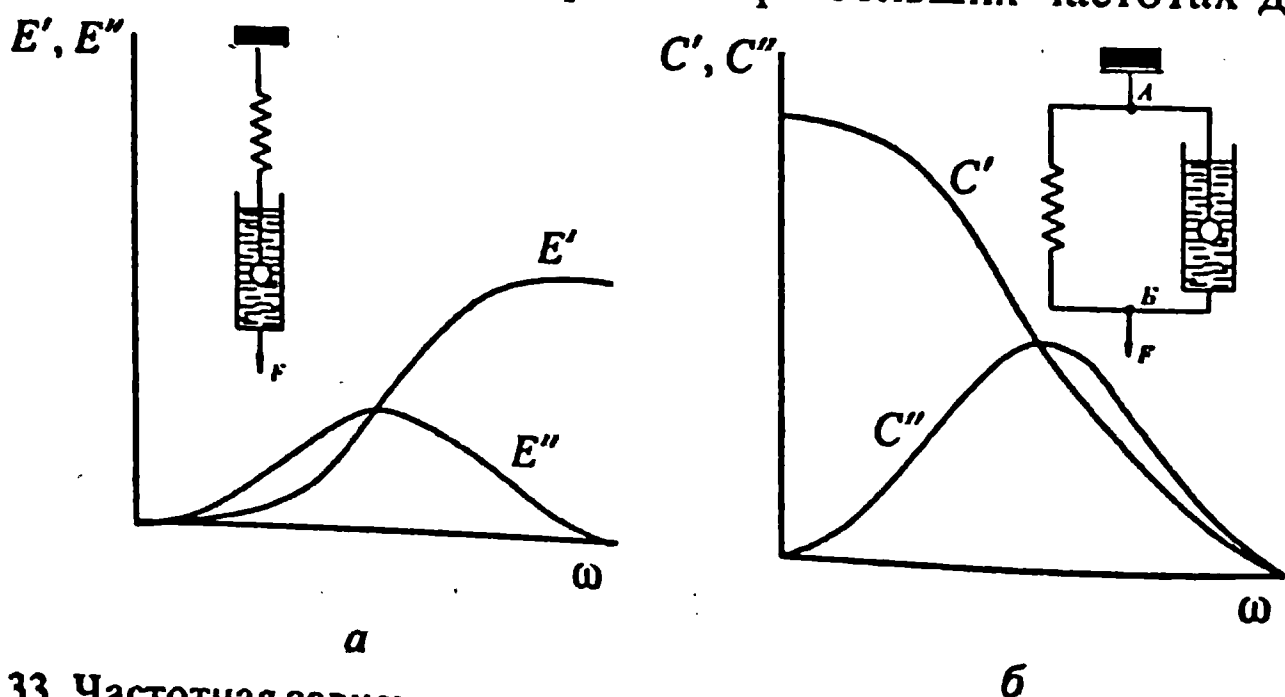


Рис. 2.33. Частотная зависимость динамического модуля упругости и модуля потерь (а), динамической податливости и податливости потерь (б)

ский модуль достигает максимального значения, а динамическая податливость сводится к нулю. Это означает, что как вязкоупругое тело, так и упруговязкое, при больших частотах воздействия ведут себя как идеально упругое.

2.3.5. Релаксационные свойства полимеров. Принцип суперпозиции

В общем случае под релаксационными явлениями в полимерах понимают изменение их свойств во времени, обусловленное достижением равновесного состояния. В принципе релаксационные явления должны иметь место при любых процессах, протекающих в полимерных системах, связанных с подвижностью макромолекул или ее фрагментов. Известны электрические, магнитные, механические релаксационные явления, явления, наблюдаемые при плавлении, кристаллизации, стекловании, растворении, набухании полимеров. При изучении свойств полимеров в широком интервале температур проявляются так называемые релаксационные переходы, связанные с возникновением или исчезновением подвижности тех или иных фрагментов макромолекул или макромолекулы в целом.

В основе механических релаксационных явлений в полимерах, которые проявляются как зависимость упругости и вязкости от времени, лежит явление вязкоупругости. Выше с использованием моделей Максвелла и Кельвина были охарактеризованы важнейшие вязкоупругие свойства полимеров:

релаксация напряжения и ползучесть при статическом характере нагружения;

отставание деформации от напряжения (или наоборот) при динамических нагрузках или деформациях.

Для описания релаксационных свойств реального полимера, т. е. зависимости тех или иных его свойств от времени, необходимо:

а) использовать обобщенную модель (см. рис. 2.28, в) для того, чтобы отразить все возможные виды деформаций;

б) увеличить количество вязких и упругих элементов в модели с различными E и η пружины и демпферов. При этом будет получен спектр времен релаксации τ и времен запаздывания θ , позволяющий со сколь угодно большой точностью приблизиться к количественному описанию релаксационных свойств полимеров.

На рис. 2.34 приведена зависимость, отражающая развитие деформации во времени обобщенной модели вязкоэластоупругого полимерного тела.

Как видно из рис. 2.34, при приложении напряжения $\sigma_0 = \text{const}$ начинает развиваться деформация, включающая три составляющие:

$\epsilon_{\text{упр}}$ — обратимая упругая деформация, развивающаяся мгновенно, обусловлена деформацией упругого элемента — пружины с модулем E_1 , последовательно присоединенной к модели, она равна σ_0/E_1 . В полимере развивается за счет незначительного изменения значений углов и длины связей;

$\epsilon_{\text{эл}}$ — высокоэластичная обратимая деформация, обусловленная растяжением пружины с модулем E_2 и демпфера, связанных параллельно, равна σ_0/E . В полимерном теле реализуется за счет подвижности сегментов;

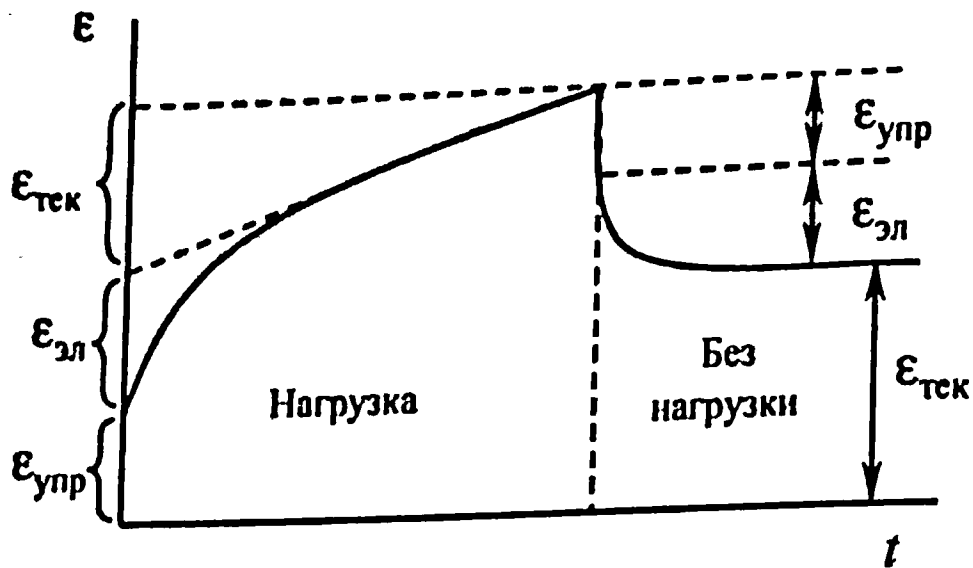


Рис. 2.34. Изменение во времени деформации объединенной модели

$\epsilon_{\text{тек}}$ – необратимая деформация течения, развивается за счет растяжения демпфера, присоединенного к модели последовательно, в полимерном теле – за счет перемещения макромолекул.

После сброса нагрузки мгновенно исчезает $\epsilon_{\text{упр}}$, затем в течение некоторого времени исчезает $\epsilon_{\text{эл}}$, $\epsilon_{\text{тек}}$ – необратима.

На рис. 2.35 представлены кривые изменения относительной деформации нагруженного полипропилена во времени. Такие кривые обычно называют кривыми ползучести, однако, это не совсем корректно, ибо к истинной ползучести относят лишь ту, которая связана с эластичностью (см. разд. 2.3.3).

Можно сделать вывод, что:

1. $\epsilon_{\text{упр}}$ достигает 3–5 %;
2. $\epsilon_{\text{эл}}$ развивается за время, порядка минут, в этом случае эластичность характеризуется модулем эластичности $E_{\text{эл}} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\epsilon \rightarrow 0}$;

3. Большие деформации достигаются за счет «холодного течения», которое обычно называют установившейся ползучестью.

Из рис. 2.35 видно, что в области установившейся ползучести деформация возрастает быстрее, чем это следует из закона Ньютона.

Принцип температурно-временной суперпозиции. Результаты динамических испытаний полимеров показывают, что влияние температуры и частоты на отставание деформации от напряжения эквивалентно. Из рис. 2.36

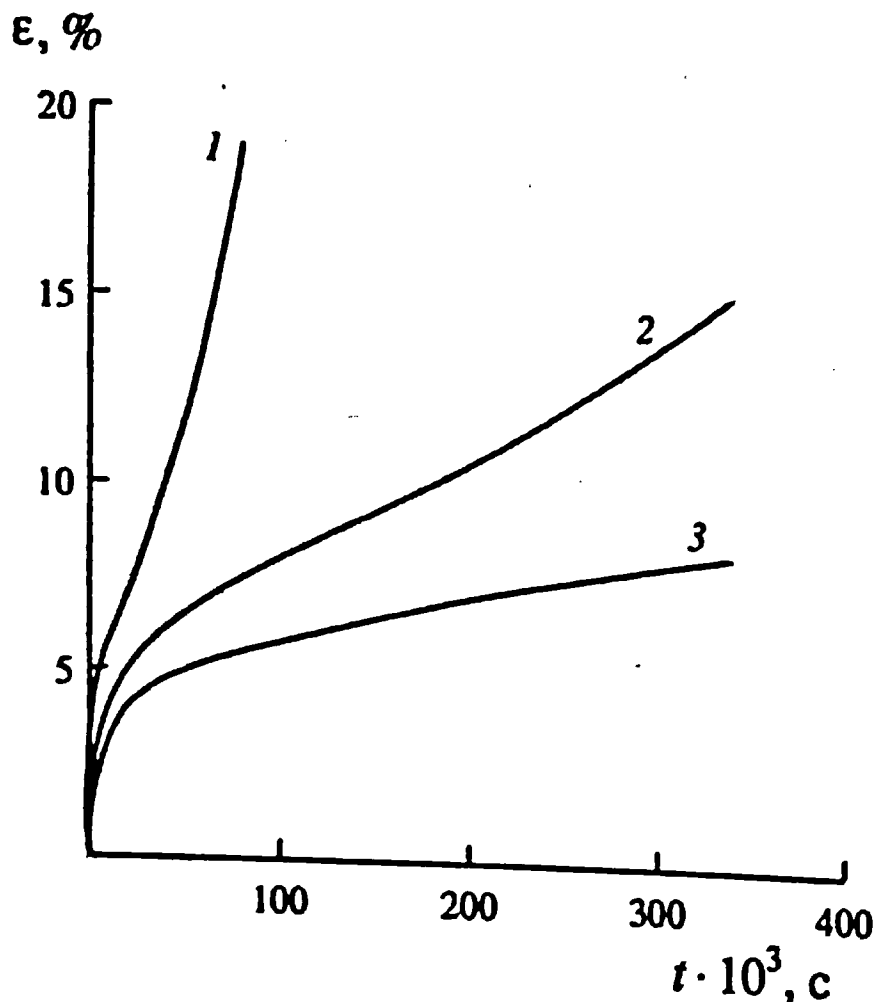


Рис. 2.35. Кривые изменения относительной деформации полипропилена при температуре испытаний $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и различных нагрузках: 1 – 20,69; 2 – 18,97; 3 – 17,24 МПа

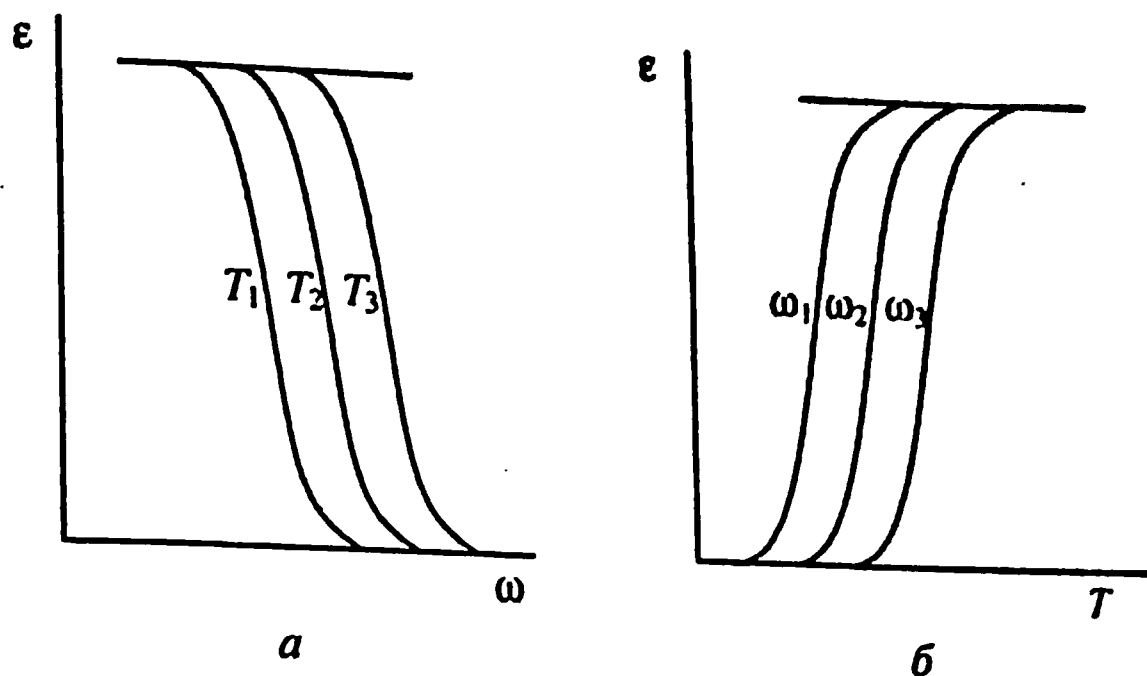


Рис. 2.36. Частотная (а) и температурная (б) зависимости амплитуды деформации.
 $T_1 > T_2 > T_3$, $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$

следует, что при больших частотах и низких температурах деформация не успевает развиваться из-за малого времени воздействия и малой подвижности сегментов макромолекул. При малых частотах и высоких температурах деформация достигает максимально возможного (равновесного) значения, так как в этих условиях подвижность сегментов реализуется полностью.

Отставание деформации от напряжения в этих опытах обусловлено тем, что время релаксации, понимаемое как время перестройки полимера, отстает от времени воздействия порядка периода колебаний. Однако это время можно существенно сократить путем повышения температуры, т.к. при этом происходит увеличение интенсивности различных форм молекулярного движения. В общем случае:

$$\tau = B \cdot \exp\{E_0/kT\}, \quad (2.93)$$

где B – постоянная, зависящая от объема структурного элемента. Следовательно, глубина релаксации определяется двумя факторами – временем и температурой и их влияние эквивалентно. Эквивалентность факторов времени и температуры позволяет осуществлять взаимный пересчет вязкоупругих характеристик полимерных материалов, такой подход носит название принципа температурно-временного приведения или температурно-временной суперпозиции.

Вернемся к разд. 2.3.1, в котором описана релаксация напряжения. Уменьшение напряжения во времени при фиксированной деформации означает уменьшение модуля упругости, который в этом случае называется релаксационным модулем упругости и обозначается $E(t)$. Предположим, что мы хотели бы иметь значения $E(t)$ в широком временном интервале при $T = T_0$. Для этого целесообразно в целях экономии времени воспользоваться методом приведения. За основу берутся экспериментальные данные по временной зависимости $E(t)$ в узком интервале при $T > T_0$ и $T < T_0$.

Поскольку большие времена эквивалентны высоким температурам с точки зрения влияния на глубину релаксации, то для получения зависимости $E(t)$ при $T = T_0$ при больших временах по сравнению с изученными необходимо

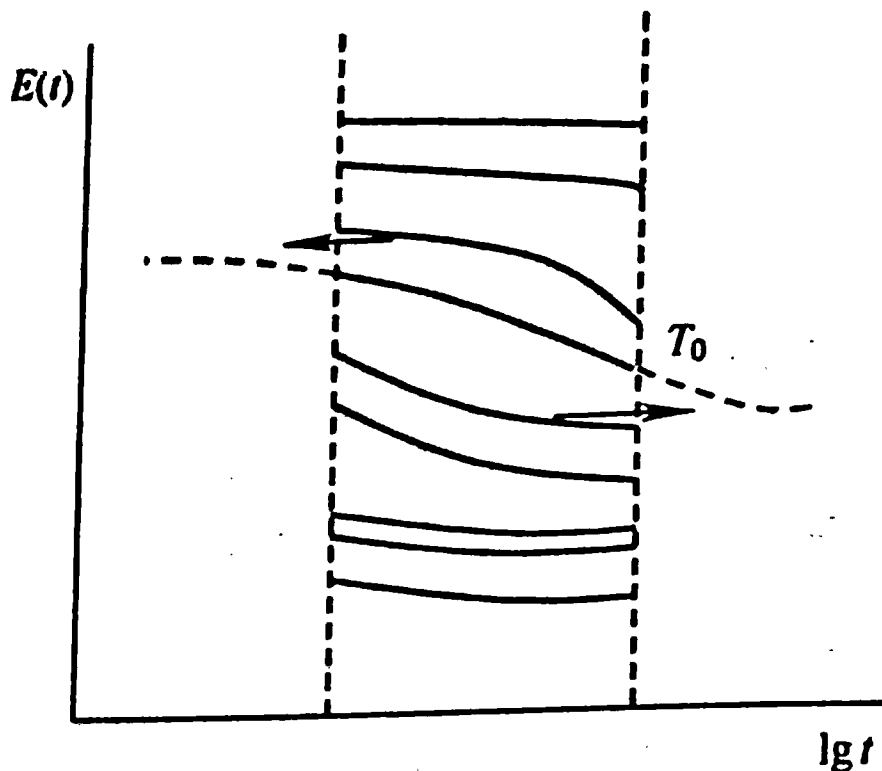


Рис. 2.37. К методу температурно-временной суперпозиции

одну из экспериментальных зависимостей, отвечающих условию $T > T_0$ (они лежат ниже базовой кривой, соответствующей T_0), сдвинуть вправо до совпадения с базовой кривой. Если нас интересует изменение $E(t)$ при малых временах, то необходимо сдвинуть одну из кривых, лежащих над базовой кривой ($T = T_0$) и отвечающих условию $T < T_0$, влево. В результате получается обобщенная кривая зависимости релаксационного модуля упругости в интервале от очень больших до очень малых времен. На рис. 2.37 экспериментальная часть кривой проведена сплошной линией, расчетные – пунктирной. Пересчет рассмотренных в предыдущих системах релаксационного модуля упругости и податливости, составляющих комплексного модуля упругости и комплексной податливости от температуры T к стандартной температуре T_0 производится по следующим формулам:

$$E_{T_0} \left(\frac{t}{\alpha_T} \right) = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} E_T(t), \quad (2.94)$$

$$C_{T_0} \left(\frac{t}{\alpha_T} \right) = \frac{T \rho}{T_0 \rho_0} C_T(t), \quad (2.95)$$

$$E'_{T_0}(\omega \alpha_T) = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} E'_T(\omega), \quad (2.96)$$

$$E''_{T_0}(\omega \alpha_T) = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} E''_T(\omega), \quad (2.97)$$

$$C'_{T_0}(\omega \alpha_T) = \frac{T \rho}{T_0 \rho_0} C'_T(\omega), \quad (2.98)$$

$$C'_{T_0}(\omega\alpha_T) = \frac{T\rho}{T_0\rho_0} C'_T(\omega), \quad (2.99)$$

где уравнения (2.94), (2.95) относятся к статическим испытаниям, (2.96)–(2.99) – к динамическим; во всех случаях t – время, ρ и ρ_0 – плотности при температурах T и T_0 , обычно $T\rho/T_0\rho_0 \approx 1$.

Фактор сдвига или приведения α_T зависит только от температуры, он рассчитывается из соотношения:

$$\lg \alpha_T = -\frac{C_1(T - T_s)}{C_2 - (T - T_s)}, \quad (2.100)$$

где $C_1 = 8,86$, $C_2 = 101,6$ – постоянные, практически не зависящие от природы полимера, T_s – температура приведения, превышающая температуру стеклования T_c полимера на 50°C : $T_s = T_c + 50^\circ\text{C}$ (установлено опытом).

Физический смысл коэффициента α_T определяется отношением:

$$\alpha_T = \frac{\tau_T}{\tau_{T_0}}, \quad (2.101)$$

где τ_T и τ_{T_0} – времена релаксации, отвечающие температуре T , от которой приводятся данные, и температуре T_0 , к которой приводятся данные. По-

Таблица 2.5

Характеристические температуры T_s для ряда полимеров и стеклющихся жидкостей

Полимер	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_s - T_c$
Полиизобутилен	-30	41
Полистирол	145	45
Поливинилацетат	76–78	44–46
Полиметилакрилат	51	48
Полиметилметакрилат	158–160	53–57
Поливинилхлорид	123	49
Сополимер (бутадиен – стирол, 75:25)	-5	57
Натуральный каучук:		
– невулканизированный	-22	51
– слабо вулканизированный	-22	51
Низкомолекулярные соединения:		
глюкоза	78	46
<i>n</i> -пропиловый спирт	-130	45
пропиленгликоль	-56	57
глицерин	-35	51

сколько время релаксации определяется, прежде всего, вязкостью системы, то, согласно полуэмпирическому уравнению,

$$\alpha_T = \frac{(\eta/T\rho)}{(\eta_0/T_0\rho_0)} = \frac{\eta T_0 \rho_0}{\eta_0 T \rho}, \quad (2.102)$$

где η_0, ρ_0 и η, ρ – вязкость и плотность полимера или его концентрированного раствора при температурах T и T_0 .

Принцип температурно-временной суперпозиции разработан в трудах Вильямса, Ландела и Ферри. Этот принцип является универсальным по отношению к системам с вязкоупругими свойствами – полимерам, расплавам и растворам полимеров, переохлажденным низкомолекулярным жидкостям, о чем можно судить, в частности, по близости значений $T_s - T_c$ (табл. 2.5).

ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Длительное время растворы высокомолекулярных соединений относили к лиофильным коллоидным. Считалось, что дисперсная фаза таких растворов состоит из мицелл-агрегатов макромолекул. Еще в 30-е гг. XX в. немецкий химик Г. Штаудингер одним из первых указывал, что полимеры в растворах диспергированы до макромолекул.

Решающее влияние на изменение взглядов на природу растворов высокомолекулярных соединений оказало построение первых фазовых диаграмм состояния растворитель – полимер и применение к ним правила фаз в работах Каргина, Папкова, Роговина. Из их опытов с очевидностью вытекало, что растворы высокомолекулярных соединений являются термодинамически обратимыми и, следовательно, истинными.

Для растворов высокомолекулярных соединений, так же как для коллоидных, характерны существенно меньшие величины скоростей диффузии, осмотического давления, изменения температур замерзания и кипения по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Напротив, интенсивность светорассеяния растворов высокомолекулярных соединений и коллоидных на несколько порядков больше по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ.

Вместе с тем растворы высокомолекулярных соединений имеют специфические, присущие только им свойства, наиболее важными из которых являются большая вязкость и наличие стадии набухания растворяемого вещества, предшествующего растворению.

Концентрацию растворов высокомолекулярных соединений обычно выражают в массовых, объемных долях или процентах растворенного вещества, а также числом граммов полимера в 100 мл раствора.

3.1. Термодинамика растворов полимеров

3.1.1. Используемые термодинамические понятия и величины

При изложении термодинамики растворов часто используют парциальные величины, которые характеризуют изменение экстенсивных свойств системы при добавлении бесконечно малого количества одного из компонентов. Так, парциальный мольный объем \bar{V}_i определяется выражением:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)}, \quad (3.1)$$

где V – объем компонента i в смеси; n_i – число молей компонента i .

Парциальный мольный объем в общем случае не равен объему одного моля вещества. Если мы имеем смесь двух веществ, содержащую n_1 моль компонента 1 и n_2 моль компонента 2, то общий объем смеси должен быть выражен лишь через парциальные объемы:

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (3.2)$$

и лишь для очень разбавленных растворов ($n_1 \gg n_2$) можно записать:

$$V = V_1^0 n_1 + \bar{V}_2 n_2. \quad (3.3)$$

Парциальная мольная функция Гиббса \bar{G}_i называется химическим потенциалом и обозначается как μ_i :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (i \neq j)} \quad (3.4)$$

Если смесь состоит из нескольких компонентов, количество каждого из которых определяется числом молей n_i , то функция Гиббса системы равна:

$$G = \sum_i \bar{G}_i n_i = \sum_i \mu_i n_i. \quad (3.5)$$

Аналогично определяются понятия парциальной мольной энтальпии и энтропии:

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (i \neq j)}, \quad (3.6)$$

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (i \neq j)} \quad (3.7)$$

Для парциальных величин справедливы все известные термодинамические соотношения.

Согласно определению, для идеального раствора:

$$d\mu_i = RT(d \ln X_i), \quad (3.8)$$

где X_i — мольная доля компонента i в смеси. После интегрирования (3.8) получаем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i, \quad (3.9)$$

где μ_i^0 является константой, называемой стандартным химическим потенциалом. Если уравнение (3.9) справедливо при всех значениях X_i , то $\mu_i^0 = G_i^0$, т.е. величина μ_i^0 равна мольной функции Гиббса чистого компонента i , отсюда:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - G_i^0 = RT \ln X_i, \quad (3.10)$$

где $\Delta\mu_i$ можно рассматривать как изменение химического потенциала растворителя при образовании раствора. Для реальных растворов в уравнении

(3.9) вместо концентрации используется активность a_i . Для предельно разбавленных растворов принимают, что активность равна концентрации.

Наиболее общей термодинамической характеристикой раствора при постоянной температуре и давлении является функция Гиббса. Образование Гиббса системы уменьшается:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (3.11)$$

Величины ΔG , ΔH , ΔS называются соответственно функцией Гиббса, энтальпией и энтропией смешения, они определяются соотношениями:

$$\Delta G_{\text{см}} = G - \sum_i n_i \mu_i^0, \quad (3.12)$$

$$\Delta H_{\text{см}} = H - \sum_i n_i \bar{H}_i^0, \quad (3.13)$$

$$\Delta S_{\text{см}} = S - \sum_i n_i \bar{S}_i^0, \quad (3.14)$$

где \bar{H}_i^0 , \bar{S}_i^0 равны мольным значениям H_i^0 , S_i^0 для чистых компонентов при тех же условиях, когда $\mu_i^0 = G_i^0$; G , H и S относятся к раствору.

3.1.2. Принципы расчета энтальпии и энтропии смешения

Принципы расчета энтальпии и энтропии смешения были развиты в работах Гильдебранда, Ван-Лаара, Лоренца и др. в 20–30 гг. XX в. применительно к растворам низкомолекулярных соединений и в 40-х гг. – Флори для растворов высокомолекулярных соединений.

Энтальпия смешения. При растворении происходит разрыв слабых межмолекулярных физических связей между одинаковыми молекулами, что приводит к поглощению тепла и образованию новых связей между разными молекулами, что сопровождается выделением тепла. Следовательно, суммарный тепловой эффект будет зависеть от энергии межмолекулярных контактов каждого типа и от числа контактов, приходящихся на одну молекулу. Рассмотрим процесс смешения двух веществ, молекулы которых имеют равные объемы. Обозначим через e_{ij} энергию одного контакта, т. е. энергию, необходимую для разделения двух молекул, и через E_{ij} – энергию, необходимую для разделения одного моля пар молекул. Пусть один моль компонента 2 переносится в большой избыток компонента 1. Тогда необходимая для этого энергия ΔE будет связана с энергиями межмолекулярных контактов следующим образом:

$$\Delta E = Z \left(\frac{E_{11}}{2} + \frac{E_{22}}{2} - E_{12} \right), \quad (3.15)$$

где E_{11} , E_{22} , E_{12} – мольные энергии взаимодействия одинаковых и разных молекул, Z – число контактов одной молекулы с окружающими ее молекулами. Величина ΔE или аналогичная ей $\Delta e = \Delta E/N_A$, где N_A – число Авогадро, называется энергией взаимообмена. Исходя из (3.15), можно выделить три случая.

При $E_{12} = (E_{11} + E_{22})/2$ растворение является атермическим, такая ситуация характерна для смешения неполярных веществ.

При $E_{12} > (E_{11} + E_{22})/2$ растворение является экзотермическим, т.е. происходит с выделением энергии в форме теплоты. Такая ситуация характерна для сильного межмолекулярного взаимодействия разных молекул, вызванного, например, образованием водородных связей.

Наибольший интерес представляет третий случай. В 1925 г. Ван-Лааром и Лоренцем было высказано предположение, что для веществ умеренной полярности

$$\Delta E_{12} = \sqrt{E_{11}E_{22}} \leq \frac{E_{11} + E_{22}}{2}. \quad (3.16)$$

Считается, что соотношение (3.16) хорошо описывает межмолекулярное взаимодействие посредством наиболее универсальных дисперсионных сил, следовательно, оно применимо к широкому кругу систем.

Из (3.16) следует, что тепловой эффект смешения малополярных веществ является эндотермическим, поскольку среднее геометрическое всегда меньше среднего арифметического.

Энергии межмолекулярных контактов непосредственно измерить невозможно, однако, они могут быть выражены через макровеличины. При парообразовании или сублимации тепловой эффект обусловлен затратой (расходом) энергии на разрыв межмолекулярных связей, следовательно:

$$\Delta_v H_1 = \frac{ZE_{11}}{2}, \quad \Delta_v H_2 = \frac{ZE_{22}}{2}, \quad (3.17)$$

где $\Delta_v H_1$, $\Delta_v H_2$ – мольные энтальпии парообразования или сублимации компонентов 1 и 2. Объединяя уравнения (3.16)–(3.18), получаем:

$$\Delta E = \Delta_v H_1 + \Delta_v H_2 - 2\sqrt{(\Delta_v H_1) \cdot (\Delta_v H_2)} = (\Delta_v H_1^{1/2} - \Delta_v H_2^{1/2})^2. \quad (3.18)$$

В более сложном случае, когда мольные объемы смешивающихся веществ V_1^0 и V_2^0 различаются, следует использовать другое уравнение. Оно может быть легко получено, исходя из аналогичных рассуждений на основе решеточной модели. При этом допускается, что число контактов молекулы с окружающими ее другими молекулами пропорционально мольному объему первой. Подобным путем было получено:

$$\Delta E = V\varphi_1\varphi_2 \left[\left(\frac{\Delta_v H_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta_v H_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (3.19)$$

или

$$\Delta E = V\varphi_1\varphi_2(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (3.20)$$

где V – объем смеси (раствора); φ_1, φ_2 – объемные доли компонентов. Величина $\Delta_v H_1/V$, равная энергии парообразования единицы объема жидкости или сублимации единицы объема твердого вещества, называется плотностью энергии когезии.

Величина

$$\delta = (\Delta_v H/V)^{1/2} \quad (3.21)$$

называется параметром растворимости Гильдебранда. В настоящее время это единственный количественный параметр, на основе которого можно сделать вывод о вероятности смешения (растворения) веществ. Считается, что вероятность образования истинного, т.е. термодинамически устойчивого рас-

Таблица 3.1

Значения параметров растворимости некоторых растворителей, полимеров и мономеров

Растворители	$\delta \cdot 10^{-3},$ (Дж/м ³) ^{0.5}	Полимеры	$\delta \cdot 10^{-3},$ (Дж/м ³) ^{0.5}	Мономеры	$\delta \cdot 10^{-3},$ (Дж/м ³) ^{0.5}
<i>n</i> -Гексан	14,6	Политетрафторэтилен	12,5	Изопрен	14,8
Диэтиловый эфир	14,8	Полидиметилсилоксан	14,6	Бутилметакрилат	17,0
<i>n</i> -Октан	15,1	Полиизобутилен	15,8	Винилхлорид	17,8
Этилацетат	18,2	Полиэтилен	15,9	Метилакрилат	18,2
Бензол	18,3	Полнизопрен	16,3	Стирол	18,3
Хлороформ	18,6	Полибутилметакрилат	17,6	Метилметакрилат	18,4
Дихлорэтан	19,6	Полистирол	18,2	Винилацетат	18,4
Тетрагидрофуран	19,8	Полиметилметакрилат	18,6	Акрилонитрил	21,4
Нитробензол	20,0	Поливинилацетат	18,8	N-Винилпирролидон	22,2
Ацетон	20,2	Поливинилхлорид	19,1		
Диметилформамид	24,2	Полиэтилентерефталат	20,2		
Этанол	25,4	Эпоксидная смола	21,8		
Метанол	29,0	Полиоксиметилен	22,0		
Вода	46,4	Полиакрилонитрил	30,8		

творя тем больше, чем меньше разница в величинах параметров растворимости компонентов, и максимальна при $\delta_1 = \delta_2$.

Рассмотренные представления были перенесены на растворы высокомолекулярных соединений, однако в этом случае, ввиду нелетучести макромолекул, параметры растворимости полимера приходится определять косвенным путем. Один из них состоит в том, что слабо сшитые образцы полимера помещают в разные растворители и за значение его параметра растворимости принимают значение параметра растворимости того растворителя, в котором полимер набухает в наибольшей степени. Согласно другому методу, измеряют характеристическую вязкость полимера в различных растворителях и за величину его параметра растворимости принимают величину параметра растворимости того растворителя, где характеристическая вязкость раствора полимера максимальна. В табл. 3.1 приведены значения параметров растворимости ряда растворителей, полимеров и мономеров.

Параметры растворимости оказались полезными при подборе растворителей полимеров, особенно в лакокрасочной промышленности, пластификаторов, при приготовлении смесей полимеров. Существуют способы расчета параметров растворимости низкомолекулярных соединений и полимеров, исходя из вкладов функциональных групп. В случае смесей растворителей параметр растворимости рассчитывается по аддитивной схеме. Однако, как следует из рис. 3.1, параметры растворимости некоторых смесей далеки от аддитивности.

Со временем представления о природе параметра растворимости расширились. Согласно Хансону, величина параметра растворимости определяется всеми составляющими сил межмолекулярного взаимодействия:

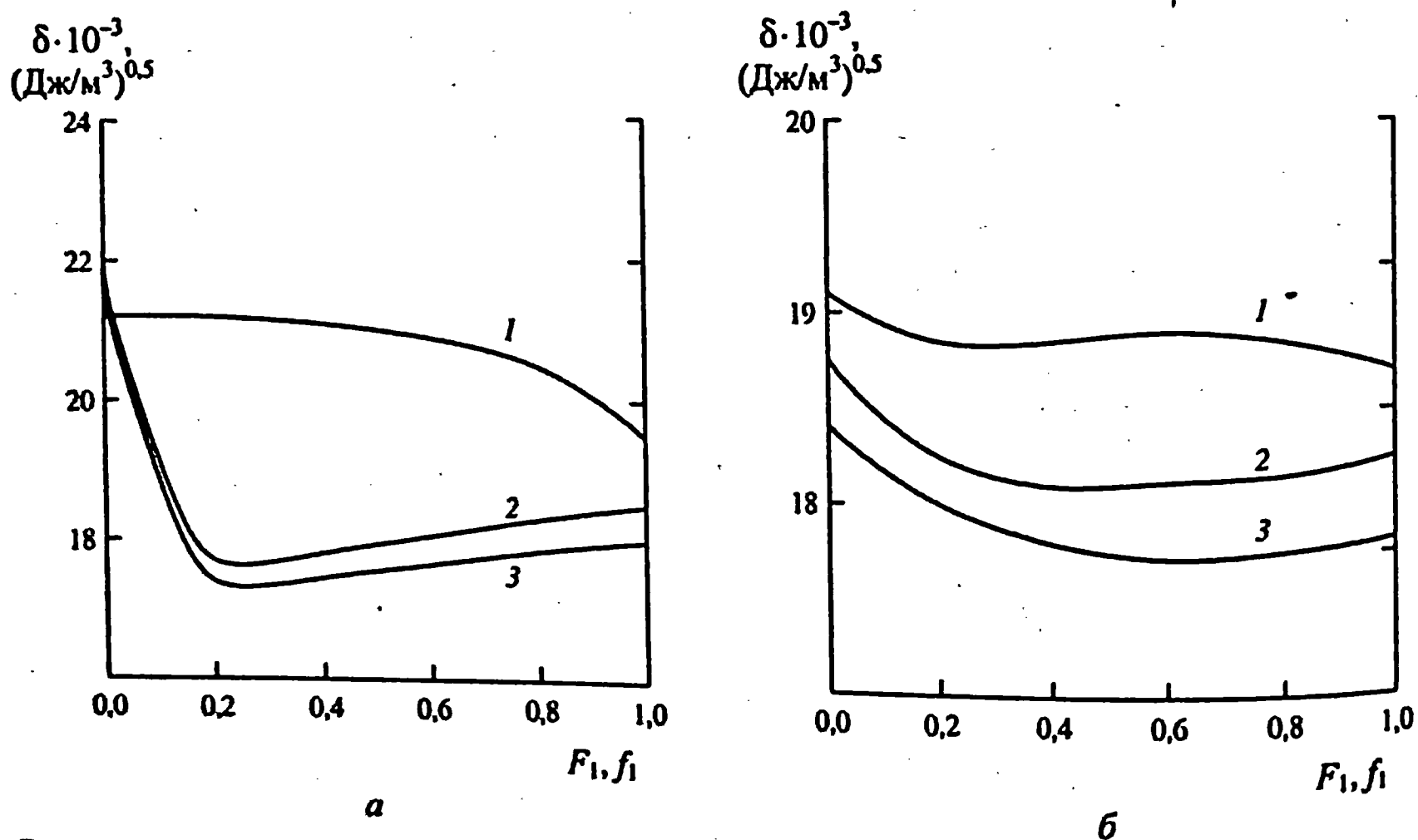


Рис. 3.1. Зависимость параметров растворимости смеси мономеров (1) и сополимера (2 – 25 °С, 3 – 45 °С) от состава; а – винилацетат – N-винилпирролидон, б – стирол – метилметакрилат. F_1, f_1 – мольные доли винилацетата и стирола в сополимере и мономерной смеси

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_l^2}, \quad (3.22)$$

где δ_d , δ_h , δ_l – вклады, определяемые дисперсионными силами, водородными связями и индукционным эффектом.

В общем случае энергия взаимодействия ΔE определяет изменение внутренней энергии системы при смешении компонентов. И лишь в том случае, когда объем не меняется, тепловой эффект растворения практически равен энергии взаимодействия, т. е.

$$\Delta E \cong -\Delta H. \quad (3.23)$$

Энтропия смешения. Рассмотрим изменение энтропии при смешении двух компонентов с одинаковым размером молекул и одинаковой энергией взаимодействия всех молекул ($\Delta E = 0$). В этом случае можно ожидать, что останутся неизменными составляющие энтропии, обусловленные вращательным, поступательным и колебательным движениями молекул, и, кроме того, в смеси появится новая составляющая энтропии, связанная с возможностью перестановок молекул относительно друг друга. Это специфическое приращение энтропии при образовании смеси носит название конфигурационной энтропии S_k . Исходя из сказанного выше, можно полагать, что для идеальных смесей именно этот вклад практически полностью обуславливает энтропию смешения, т. е.

$$\Delta S_{см} = S_k. \quad (3.24)$$

Для расчета S_k представим, что каждая из молекул смеси расположена в ячейке плоской решетки. Если мы имеем N_1 молекул компонента 1 и N_2 молекул компонента 2, то число возможных перестановок в $N_1 + N_2$ ячейках решетки равно:

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! \cdot N_2!}. \quad (3.25)$$

Рассматривая число перестановок как число микросостояний и, следовательно, как термодинамическую вероятность системы, мы можем применить формулу Больцмана:

$$S_k = k \ln W, \quad (3.26)$$

где k – постоянная Больцмана. Преобразовав (3.25) при помощи формулы Стирлинга ($y! = y/e^y$) и используя полученный результат в правой части (3.26), окончательно получаем:

$$\Delta S = S_k = -k(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (3.27)$$

или

$$\Delta S = S_k = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2), \quad (3.28)$$

где N_1, N_2 – число молекул; n_1, n_2 – число молей; X_1, X_2 – мольные доли компонентов 1 и 2; R – универсальная газовая постоянная, связанная с постоянной Больцмана k через число Авогадро $k = R/N_A$.

3.1.3. Теория Флори–Хаггинса

Первая термодинамическая теория растворов полимеров была разработана независимо Флори и Хаггинсом в 40–50 гг. XX в. Эта теория сыграла большую роль в понимании физической природы растворов полимеров, многие ее положения используются до настоящего времени.

В теории Флори–Хаггинса предполагается, что раствор является регулярным*, а звенья цепей распределены равномерно по всему объему. Это условие не может быть выполнено для очень разбавленных растворов, так как в таком растворе клубки разделены чистым растворителем. Поэтому, строго говоря, теория Флори–Хаггинса применима лишь к умеренно концентрированным или полуразбавленным растворам, для которых характерно заметное перекрывание клубков.

Расчет энтропии и энтальпии смешения в теории Флори–Хаггинса проводится на основе модели квазикристаллической решетки, каждая ячейка которой может быть занята либо молекулой растворителя, либо сегментом макромолекулы. В данном случае под сегментом понимается отрезок цепи, объем которого равен объему молекулы растворителя. На рис. 3.2 приведено двухмерное изображение заполненной решетки. Предполагается, что $\Delta V_{см} = 0$. Общее количество ячеек в решетке равно $N_1 + \sigma N_2$, где

$N_1 = n_1 \cdot N_A$, $N_2 = n_2 \cdot N_A$; n_1, n_2 – число молей молекул растворителя и растворенного вещества; $\sigma = \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ – число сегментов цепи.

Каждая ячейка окружена определенным числом ближайших ячеек. Это число, называемое координационным, обозначается как Z . Оно зависит от типа решетки, однако, на конечные результаты теории влияния не оказывает.

Обозначим через f_i долю ячеек, занятых сегментами:

$$f_i = \sigma N_2^i / (N_1 + \sigma N_2), \quad (3.29)$$

где N_2^i – i молекул N_2 . Рассмотрим число возможных способов размещения $(N_2^i + 1)$ -й макромолекулы, по-

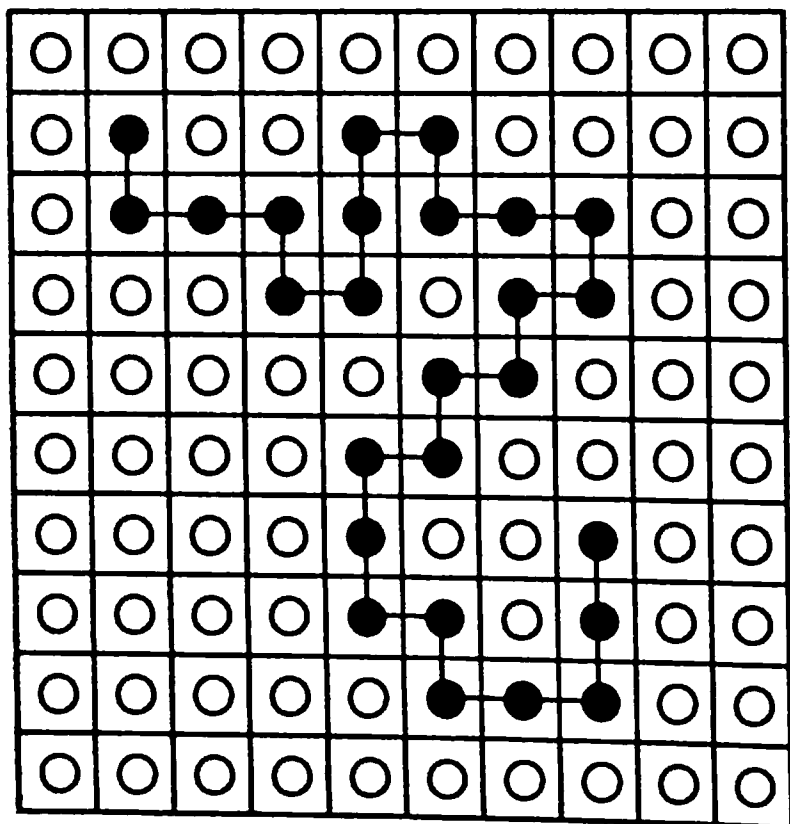


Рис. 3.2. Решеточная модель раствора полимера

* Регулярный раствор, в отличие от идеального, не является атермическим, но имеет такое же случайное распределение молекул растворенного вещества и растворителя.

следовательно заполняя ячейки сегментами. Первый сегмент может быть помещен в любую свободную ячейку, т. е. $(1 - f_i)(N_1 + \sigma N_2)$ способами. Вторым сегмент необходимо поместить в одну из Z ячеек, окружающих первый сегмент. Третий сегмент необходимо поместить в $Z - 1$ ячейку из окружающих второй сегмент. В теории Флори-Хаггинса принимается, что число способов размещения сегментов не отличается, начиная с третьего, оно обозначается как $(1 - f_i)u$, где u зависит от гибкости цепи. Из рассмотренного следует, что число способов размещения $(N_2^i + 1)$ -ой макромолекулы в решетке пропорционально произведению чисел способов размещения последовательно связанных сегментов:

$$v_{i+1} = \frac{1}{2}(1 - f_i)^\sigma (N_1 + \sigma N_2) Z u^{\sigma-2}. \quad (3.30)$$

Множитель $1/2$ вводится по той причине, что концы макромолекулы неразличимы, а при изложенном подходе каждая макромолекула помещается в решетку два раза, начиная с одного и другого конца.

После завершения расположения макромолекул на оставшиеся места (свободные ячейки) помещаются молекулы растворителя. Однако они не отличаются друг от друга, поэтому имеется лишь один способ их размещения. В итоге общее число возможных вариантов размещения сегментов в растворе, т. е. число микросостояний выразится произведением:

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=0}^{N_2-1} v_{i+1}, \quad (3.31)$$

где член $1/N_2!$ введен для того, чтобы учесть перестановки макромолекул между собой, которые не влияют на W . После логарифмирования уравнения (3.31) и ряда преобразований*, включающих использование формулы Стирлинга и уравнения (3.26), получаем:

$$\Delta S = R n_1 \ln \frac{n_1 + \sigma n_2}{n_1} + R n_2 \ln \frac{n_1 + \sigma n_2}{n_2}. \quad (3.32)$$

Поскольку в рассматриваемой модели предполагается равенство объемов, занимаемых молекулой растворителя и сегмента макромолекулы, то:

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sigma n_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\sigma n_2}{n_1 + \sigma n_2}, \quad (3.33)$$

где φ_1, φ_2 — объемные доли растворителя и растворенного полимера. С учетом этого уравнение (3.32) приобретает следующий вид:

$$\Delta S_{см} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2). \quad (3.34)$$

* Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.

На основе решеточной модели раствора была также рассчитана энтальпия смешения $\Delta H_{см}$. Обозначим e_{11} , e_{22} , e_{12} энергию одного контакта, т.е. энергию, необходимую для разделения двух молекул растворителя, двух сегментов макромолекул и молекулы растворителя с сегментом полимера. Каждая молекула растворителя имеет в своем непосредственном окружении (координационной сфере) из Z ячеек

$$Z \frac{N_1}{N_1 + \sigma N_2} \text{ молекул растворителя}$$

$$\text{и } Z \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2} \text{ сегментов макромолекул.}$$

То же самое можно сказать о сегментах макромолекул, но, поскольку их контакты с растворителем учтены выше, отметим лишь то, что каждый сегмент контактирует с

$$Z \frac{\sigma N_2}{N_1 + \sigma N_2} \text{ другими сегментами.}$$

С учетом обозначенных выше контактов энтальпия смешения n_1 моль и n_2 моль растворенного вещества (полимера) будет описываться следующим выражением:

$$\Delta H_{см} = -\frac{ZN_A}{n_1 + \sigma n_2} \left(\frac{1}{2} n_1^2 e_{11} + \sigma n_1 n_2 e_{12} + \frac{1}{2} \sigma^2 n_2^2 e_{22} \right) + \frac{ZN_A}{2} (n_1 e_{11} + \sigma n_2 e_{22}). \quad (3.35)$$

Это выражение можно переписать в более простой форме:

$$\Delta H_{см} = n_1 \phi_2 \Delta E, \quad (3.36)$$

где ΔE – энергия взаимообмена, в данном случае равная:

$$\Delta E = ZN_A \left(\frac{1}{2} e_{11} + \frac{1}{2} e_{22} - e_{12} \right). \quad (3.37)$$

Поскольку число Z не может быть определено в рамках теории Флори–Хаггинса, вводится полуэмпирический параметр χ , называемый параметром взаимодействия Флори–Хаггинса. Согласно определению:

$$\chi_1 = \frac{\Delta e}{kT} = \frac{\Delta E}{RT}, \quad (3.38)$$

где Δe и ΔE – молекулярная и молярная энергии взаимообмена. Из (3.38) следует, что χ_1 численно равен энергии, необходимой для переноса одной молекулы или одного моля растворителя из чистого растворителя в полимер, отнесенной к «тепловой» энергии kT или RT . С учетом (3.38)

$$\Delta H_{см} = n_1 \phi_2 \chi_1 RT. \quad (3.39)$$

Используя выражение для $\Delta S_{см}$ (3.34) и для $\Delta H_{см}$ (3.39), легко может быть получено выражение для функции Гиббса смешения:

$$\Delta G_{см} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi_1 n_1 \varphi_2). \quad (3.40)$$

Выражение, описывающее изменение химического потенциала растворителя в растворе полимера, Флори и Хаггинс получили через парциальную энтальпию и энтропию смешения \bar{H}_1 и \bar{S}_1 , поскольку

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1. \quad (3.41)$$

Конечный результат имеет вид:

$$\Delta \mu_1 = RT[\ln(1 - \varphi_2) + (1 - \frac{1}{\sigma})\varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2]. \quad (3.42)$$

Выражения для активности компонентов получены Хаггинсом. Ниже приводится одно из них, описывающее активность растворителя в растворе полимера:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \bar{V}_1/\bar{V}_2)\varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2. \quad (3.43)$$

Уравнения (3.40), (3.42), (3.43) наиболее значимы в рассматриваемой теории. Знак $\Delta G_{см}$ определяет принципиальную возможность растворения, а значения $\Delta \mu_1$ и $\ln a_1$ определяют экспериментально изучаемые свойства растворов полимеров – осмотическое давление и упругость пара растворителя над раствором.

Теория Флори – Хаггинса, несмотря на недостатки, некоторые из которых будут отражены ниже, по праву считается классической, а параметр взаимодействия χ_1 до настоящего времени остается основным параметром, характеризующим термодинамические свойства растворов и смесей полимеров. Значения этого параметра для некоторых систем приведены в табл. 3.2, откуда следует, что имеет место некоторая зависимость χ_1 от концентрации раствора и молекулярной массы полимера, хотя теория не предусматривает ни того, ни другого. Существует несколько вариантов «улучшенной» теории. Один из них разработан Флори и Киргбаумом для разбавленных растворов полимеров.

В модели Флори – Хаггинса предполагалось, что заполнение любой ячейки решетки равновероятно для молекулы или сегмента. Такое допущение справедливо лишь при $\Delta E \approx 0$. Если $\Delta E \neq 0$, то некоторые из контактов являются более предпочтительными, а это означает, что энтропия смешения не равна в точности конфигурационной энтропии. Эти соображения привели к необходимости корректировки теории, которая была проведена Флори и Киргбаумом путем введения некоторых дополнительных параметров. Было предположено, в частности, что параметр взаимодействия χ имеет две составляющие – энергетическую и энтропийную, обозначенные как κ_1 и ψ_1 . Их физический смысл определяется уравнениями:

$$\Delta \bar{H}_1 = RT\kappa_1\varphi_2^2, \quad (3.44)$$

$$\Delta \bar{S}_1 = R\psi_1\varphi_2^2. \quad (3.45)$$

Рассмотрим происхождение второго параметра. В первоначальной теории для парциальной энтропии растворителя получено:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial \Delta S}{\partial n} = -R \ln(1 - \varphi_2) - R \left(1 - \frac{1}{\sigma}\right) \varphi_2. \quad (3.46)$$

Разложив $\ln(1 - \varphi_2)$ в ряд и ограничившись двумя его первыми членами, получаем:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{\sigma} \right). \quad (3.47)$$

При большом числе σ вторым членом уравнения можно пренебречь, следовательно:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \frac{\varphi_2^2}{2}. \quad (3.48)$$

Поскольку оказалось, что парциальная энтропия смешения зависит от природы растворителя, авторы ввели множитель ψ_1 , чтобы учесть это явление. В результате было получено уравнение (3.45), приведенное выше.

Если в первоначальном варианте теории энергия взаимодействия Δe была выражена через параметр χ_1 , то в усовершенствованном варианте Флори и

Т а б л и ц а 3.2

Параметр термодинамического взаимодействия χ_1
для некоторых растворов полимеров

Полимер	χ_1 , растворитель		
Полиэтилен	0,36	-0,02	-0,05
	бензол	циклогексан	n-декан
Полиизобутилен	0,55	0,673	0,630
	n-пентан
	$\varphi_2 = 0,297$	$\varphi_2 = 0,496$	$\varphi_2 = 0,744$
Полистирол	0,434	0,468	0,478
	дихлорэтан $M = 2,4 \cdot 10^4$
Полиметилметакрилат	0,437	$M = 5,1 \cdot 10^5$	$M = 1,8 \cdot 10^6$
	бензол	0,452	0,478
Поливинилхлорид	0,770	толуол	ацетон
	бензол	0,457	0,506
Натуральный каучук	0,418	диоксан	хлорбензол
	бензол	0,444	1,36
		n-декан	ацетон

Киргбаум связали Δe с параметрами ψ_1 , κ_1 и θ -температурой следующим образом:

$$\frac{1}{2} - \frac{\Delta e}{RT} = \psi_1 - \kappa_1 = \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right). \quad (3.49)$$

Связь между упомянутыми выше параметрами дается соотношением:

$$\kappa_1 = \psi_1 \theta / T. \quad (3.50)$$

3.1.4. Коллигативные свойства растворов полимеров. Осмотическое давление

К коллигативным свойствам относятся:

снижение давления пара растворителя в растворе по сравнению с чистым растворителем;

понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя;

повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя;

осмотическое давление.

Общее определение коллигативных свойств состоит в том, что они являются количественной мерой химического потенциала растворителя в растворе.

Другое определение коллигативных свойств состоит в том, что они являются количественной мерой числа частиц растворенного вещества. Под частицами в данном случае понимаются молекулы, коллоидные частицы, макромолекулы. Для того, чтобы убедиться в справедливости такого определения, преобразуем уравнение (3.9). Для очень разбавленных растворов полимеров, когда $X_2 \rightarrow 0$, можно записать:

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) = -X_2 - \frac{1}{2} X_2^2 - \dots, \quad (3.51)$$

что приводит к

$$\Delta \mu_1 = -RT \left(X_2 + \frac{1}{2} X_2^2 + \dots \right). \quad (3.52)$$

Выразим концентрацию растворенного вещества через молярную концентрацию. В рассматриваемом случае ($X_2 \rightarrow 0$) объем раствора практически равен $n_1 V_1^0$, где n_1 — число молей растворителя, а V_1^0 — его молярный объем. Поскольку при $n_1 \gg n_2$ $X_2 \approx n_2/n_1$, то $C_2 = \frac{n_2}{n_1 V_1^0} 1000$, где V_1^0 выражен в миллилитрах. С практической точки зрения целесообразно использо-

вать массовые концентрации, поскольку это дает возможность определять по значениям коллигативных свойств молекулярные массы растворенного вещества. Если выразить массовую концентрацию через количество граммов растворенного вещества в 1 мл раствора, то:

$$c_2 = C_2 M_2 / 1000, \quad (3.53)$$

где c_2, C_2 – массовая и молярная концентрации; M_2 – молекулярная масса растворенного вещества. С учетом рассмотренного, уравнение (3.52) может быть записано следующим образом:

$$\Delta\mu_1 = -RTV_1^0 \left(\frac{1}{M_2} c_2 + \frac{V_1^0}{2M_2^2} c_2^2 + \dots \right). \quad (3.54)$$

Из уравнения (3.54) следует, что $\Delta\mu_1$ растворителя и, следовательно, значения коллигативных свойств растворов определяются числом частиц (c_2/M_2) растворенного вещества.

Коллигативные свойства обычно используются для определения молекулярной массы растворенных веществ. Значения этих свойств малы для растворов полимеров по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений с одинаковыми массовыми концентрациями растворенного вещества. Однако значения осмотического давления разбавленных растворов (порядка 10 мм рт. ст.) вполне пригодны для измерения. Поэтому данный метод широко используется для нахождения среднечисловой молекулярной массы полимеров и термодинамической характеристики их растворов.

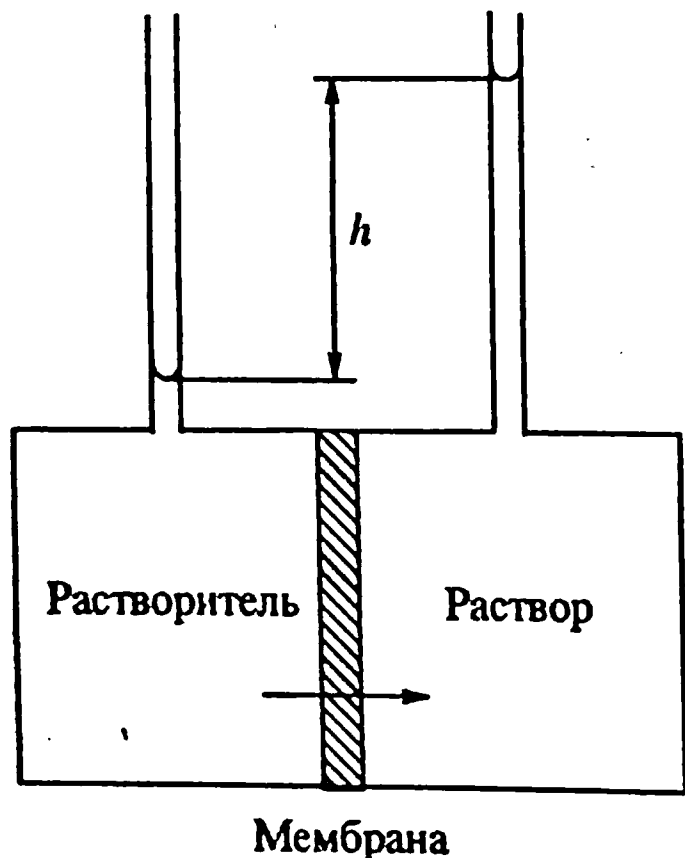


Рис. 3.3. Принципиальная схема осмометра; h – высота столба жидкости, уравновешивающего осмотическое давление

Осмотическое давление возникает вследствие самопроизвольной диффузии растворителя из раствора меньшей концентрации (или растворителя) в раствор большей концентрации через полупроницаемую перегородку (рис. 3.3). Избыточное гидростатическое давление, возникающее в той области, куда переносится растворитель, препятствует его диффузии, в результате чего в течение определенного времени устанавливается равновесие. Величина осмотического давления принимается равной гидростатическому давлению столба жидкости в капилляре, погруженном в жидкость той камеры осмометра (прибор для измерения), в которую направлен диффузионный поток растворителя (рис. 3.3).

При установлении равновесия химический потенциал растворителя по обе стороны мембраны, т. е. в растворе и раство-

рителе, должен быть одинаков. Следовательно, осмотическое давление можно определить как давление, которое следует приложить к раствору с тем, чтобы увеличить химический потенциал растворителя в нем до величины, характерной для чистого растворителя, т. е. $\mu_1^0 = G_1^0$:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \mu_1 - G_1^0 = \int_{p_0}^{p_0+\pi} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p} \right)_{T,p} dp. \quad (3.55)$$

Поскольку $\partial\mu_1/\partial p = \bar{V}_1$, и последняя величина практически не зависит от давления, то:

$$\Delta\mu_1 = -\pi \cdot \bar{V}_1. \quad (3.56)$$

В пределе, для очень разбавленных растворов, близких по свойствам к идеальным, используя (3.54) и ограничиваясь первым членом ряда в скобках, можно получить уравнение Вант-Гоффа:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{RT}{M_2}. \quad (3.57)$$

Среднечисловая молекулярная масса полимеров. Уравнение (3.57) необходимо скорректировать с учетом полидисперсности полимера. Рассмотрим пример, содержащий n_1, n_2, n_3, \dots моль макромолекул с молекулярными массами M_1, M_2, M_3, \dots . Суммарные массы макромолекул с одинаковой молекулярной массой в этом случае будут равны $c_1 = n_1 M_1, c_2 = n_2 M_2, c_3 = n_3 M_3, \dots$, а суммарная масса полимера $c = c_1 + c_2 + c_3 + \dots = \sum n_i M_i$.

Уравнение (3.57) можно записать в виде:

$$\pi = nRT, \quad (3.58)$$

где n – число молей растворенного вещества, тогда для раствора полидисперсного полимера

$$\pi = \sum_i n_i RT. \quad (3.59)$$

Разделив уравнение (3.59) на $c = \sum_i n_i M_i$ и учитывая, что, согласно определению, среднечисловая молекулярная масса полимера равна

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}, \text{ окончательно получаем:}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{RT}{\bar{M}_n}. \quad (3.60)$$

3.1.5. Уравнение состояния. Термодинамическая характеристика раствора

В том случае, когда нужно охарактеризовать осмотическое давление раствора полимера в достаточно широком диапазоне концентраций, раствор нельзя рассматривать как идеальный с невзаимодействующими молекулами растворенного вещества. Химический потенциал растворителя в реальном растворе наилучшим образом может быть представлен степенным рядом, т. е. путем вириального разложения.

Применительно к разбавленному реальному раствору указанный подход приводит к следующему выражению для химического потенциала растворителя:

$$\Delta\mu_1 = -RTV_1^0 c \left(\frac{1}{M_2} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots \right). \quad (3.61)$$

Исходя из (3.61) и с учетом (3.56), зависимость осмотического давления раствора от концентрации растворенного вещества будет представлена следующим выражением:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots \right), \quad (3.62)$$

где A_1, A_2, \dots или соответствующие им B, C, \dots в других, также принятых обозначениях, являются константами, зависящими от температуры и природы растворенного вещества, которые называются вириальными коэффициентами.

Для теории растворов полимеров особое значение имеет второй вириальный коэффициент, обозначаемый как A_2 или B . Под первым вириальным коэффициентом подразумевается первый член в скобках уравнения (3.61), равный $1/M_2$.

Значения вириальных коэффициентов могут быть определены, исходя из выражения для химического потенциала растворителя, полученного как конечный результат теории Флори-Хаггинса. Из (3.42) с учетом (3.56) имеем:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{\sigma} \right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right]. \quad (3.63)$$

При малых концентрациях полимера член $\ln(1 - \varphi_2)$ можно разложить в ряд по степеням φ_2 , тогда:

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \left[\frac{\varphi_2}{\sigma} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \varphi_2^2 + \frac{\varphi_2^3}{3} + \dots \right]. \quad (3.64)$$

Поскольку $\phi_2 = c_2 \cdot \bar{v}_2$, где $\bar{v}_2 = \frac{\partial V}{\partial c_2}$ – парциальный удельный объем полимера, то $\frac{\phi_2}{V_1} = \frac{c_2 \cdot \bar{v}_2}{V_1} = \frac{c_2}{M_2}$ и уравнение (3.64) можно записать в виде:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c + \frac{\bar{v}_2^3}{3V_1} c^2 + \dots \right] \quad (3.65)$$

Сравнивая (3.61) с (3.65), приходим к выводу:

$$A_1 = \frac{1}{M_2}, \quad A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (3.66)$$

или

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 \cdot M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right), \quad (3.67)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности растворителя и полимера; M_1 – молекулярная масса растворителя. При достаточно малой концентрации полимера членами ряда в скобках, начиная с третьего, в уравнении (3.65) можно пренебречь, тогда:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M_2} + A_2 c \right] \quad (3.68)$$

Уравнения (3.65), (3.68) относятся к уравнениям состояния, поскольку они связывают значения параметров раствора и его термодинамических характеристик со свойствами, доступными для измерения, в данном случае – с осмотическим давлением.

Зависимость, вытекающая из уравнения (3.68), используется для термодинамической характеристики качества растворителя в растворе. На рис. 3.4 приведены три возможных случая:

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

кривая 3 $A_2 = 0, \chi = 1/2$ – идеальный растворитель;

кривая 4 $A_2 < 0, \chi > 1/2$ – плохой растворитель.

Экспериментально найдено, что в хороших растворителях величина A_2 обратно пропорциональна молекулярной массе полимера в степени 0,05–

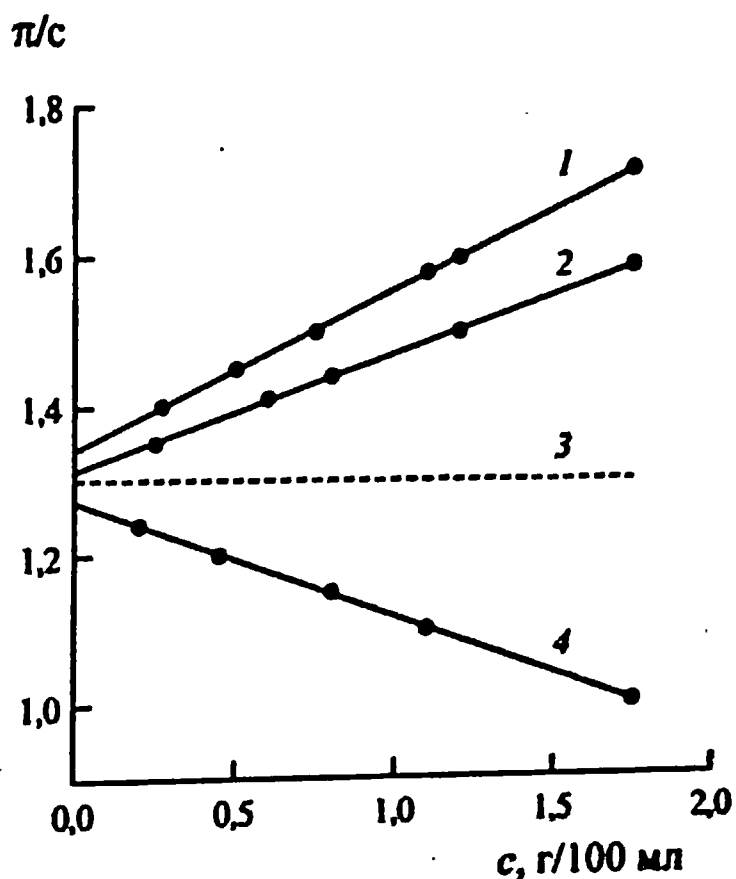


Рис. 3.4. Зависимость приведенного осмотического давления раствора полистирола в циклогексане от концентрации: 1 – 50 °C; 2 – 40 °C; 3 – 35 °C (интерполяция); 4 – 30 °C

0,25, т. е. $A_2 \sim 1/M^{0.1}$. Напомним, что состояние, отвечающее термодинамически плохому растворителю, реализуется в очень узком интервале, т. к. при $T < \theta$ раствор становится термодинамически неустойчивым и разделяется на две фазы.

3.1.6. Исключенный объем и термодинамические свойства раствора

Вернемся вновь к проблеме исключенного объема (2.1.2) с тем, чтобы выявить влияние на него параметров, характеризующих термодинамическое качество растворителя.

Исключенный объем макромолекулы β_M определяется исключенным объемом сегмента β^* :

$$\beta_M = (n^*)^2 \beta^*, \quad (3.69)$$

где n^* – число сегментов*. Эффективный исключенный объем сегмента β^* учитывает вероятность того, что в элементарном объеме, занятом одним сегментом, не может находиться другой сегмент. Он определяется соотношением:

$$\beta^* = 4\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-U(r)/kT}) r^2 dr, \quad (3.70)$$

где r – расстояние между взаимодействующими сегментами; $U(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия двух сегментов в растворе. Эффективный исключенный объем сегмента определяется балансом сил притяжения и отталкивания. Из рассмотренного ранее ясно, что при θ -условиях $\beta^* = 0$, в хороших растворителях $\beta^* > 0$.

В теории Флори–Хаггинса влияние исключенного объема учитывается параметром z , который для гауссова клубка описывается соотношением:

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} (n^*)^{1/2} \frac{\beta^*}{(l^*)^3}, \quad (3.71)$$

где l^* – длина сегмента Куна. Из (3.71) следует, что параметр z пропорционален исключенному объему сегмента и обратно пропорционален объему макромолекулы. Последнее указывает на то, что параметр z зависит от частоты столкновений сегментов в макромолекулярном клубке.

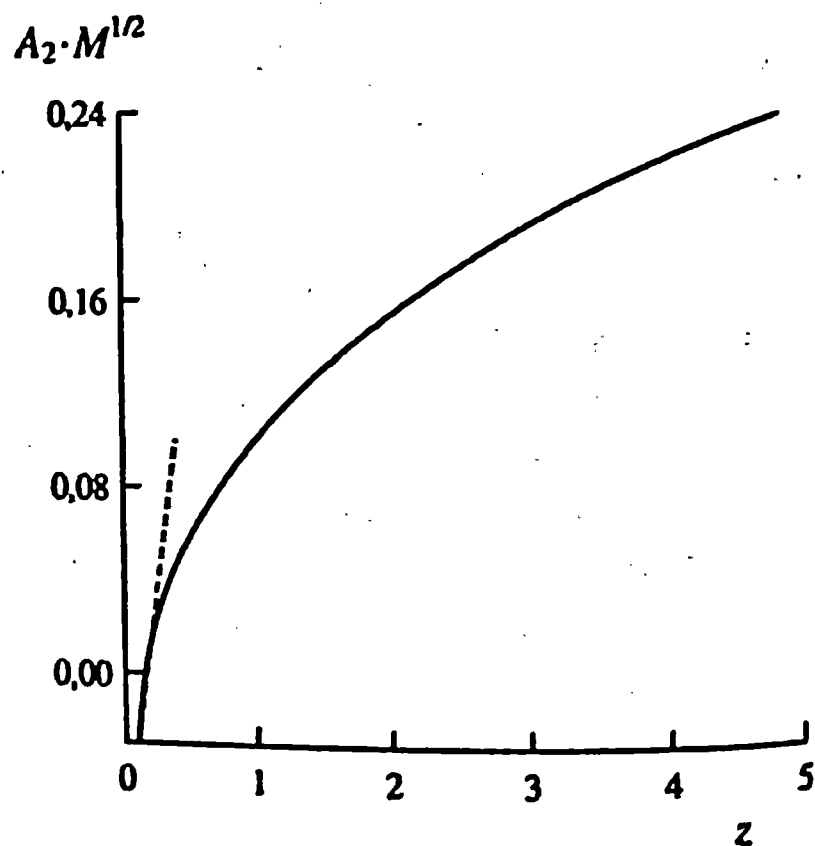


Рис. 3.5. Зависимость $A_2 \cdot M^{1/2}$ от z для полистирола в декалине (пунктирная прямая – асимптота при малых z)

* Имеется в виду термодинамический сегмент Куна.

Решеточная модель Флори–Хаггинса позволяет рассчитать величину параметра z теоретически. Было получено следующее выражение:

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{2\bar{v}_2^2}{\bar{V}_1 N_A} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \left(\frac{M}{\langle R^2 \rangle_0}\right)^{3/2} M^{1/2} = C \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2}, \quad (3.72)$$

где \bar{v}_2 – парциальный удельный объем полимера. Параметр z связан определенным образом со вторым вириальным коэффициентом A_2 . Типичная для растворов полимеров зависимость приведена на рис. 3.5.

Связь параметра z с коэффициентом набухания клубка α была отмечена нами ранее (2.25). Более строгие по сравнению с теорией Флори–Хаггинса расчеты показывают, что числовой коэффициент в этом уравнении должен быть несколько изменен. Таким образом, имеем окончательно:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276z. \quad (3.73)$$

3.1.7. Ограниченная растворимость. Фракционирование

Для растворов высокомолекулярных соединений, как и для смесей низкомолекулярных веществ, характерно явление ограниченной растворимости. При достижении предельной растворимости полимеров в результате изменения температуры или концентрации раствор разделяется на две фазы. Здесь возможны два случая. Если полимер способен кристаллизоваться, то при определенных условиях выделяется твердая кристаллическая фаза. Растворы аморфных полимеров разделяются на две жидкие фазы – разбавленный и концентрированный растворы полимера. Такое разделение называется жидкостным. На рис. 3.6 приведены типичные фазовые диаграммы состояния растворов полимеров в координатах температура – состав. Кривые, называемые бинодалью, разделяют каждую из диаграмм на две области. Область внутри бинодали соответствует двухфазному раствору. При определенных температурах ветви бинодали сходятся. Такие температуры называются критическими, в этих точках составы соответствующих фаз равны. Максимум бинодали отвечает верхней критической температуре смешения (ВКТС), а минимум – нижней (НКТС).

Выше было показано, что в зависимости от температуры растворитель может быть плохим, идеальным и хорошим для одного и того же полимера. Ясно, например, что, в окрестности ВКТС, когда полимер выделяется из раствора, растворитель является плохим, $A_2 < 0$. Последнее условие не может реализоваться в достаточно широком температурном интервале, поэтому θ -температура ($A_2 = 0$) должна быть достаточно близка к ВКТС.

Для растворов полимеров НКТС и ВКТС наблюдаются для одной системы, как и для смесей низкомолекулярных жидкостей. Однако если в последнем случае ВКТС $>$ НКТС и диаграмма состояния раствора является замкнутой фигурой, близкой к овалу, то для растворов полимеров часто харак-

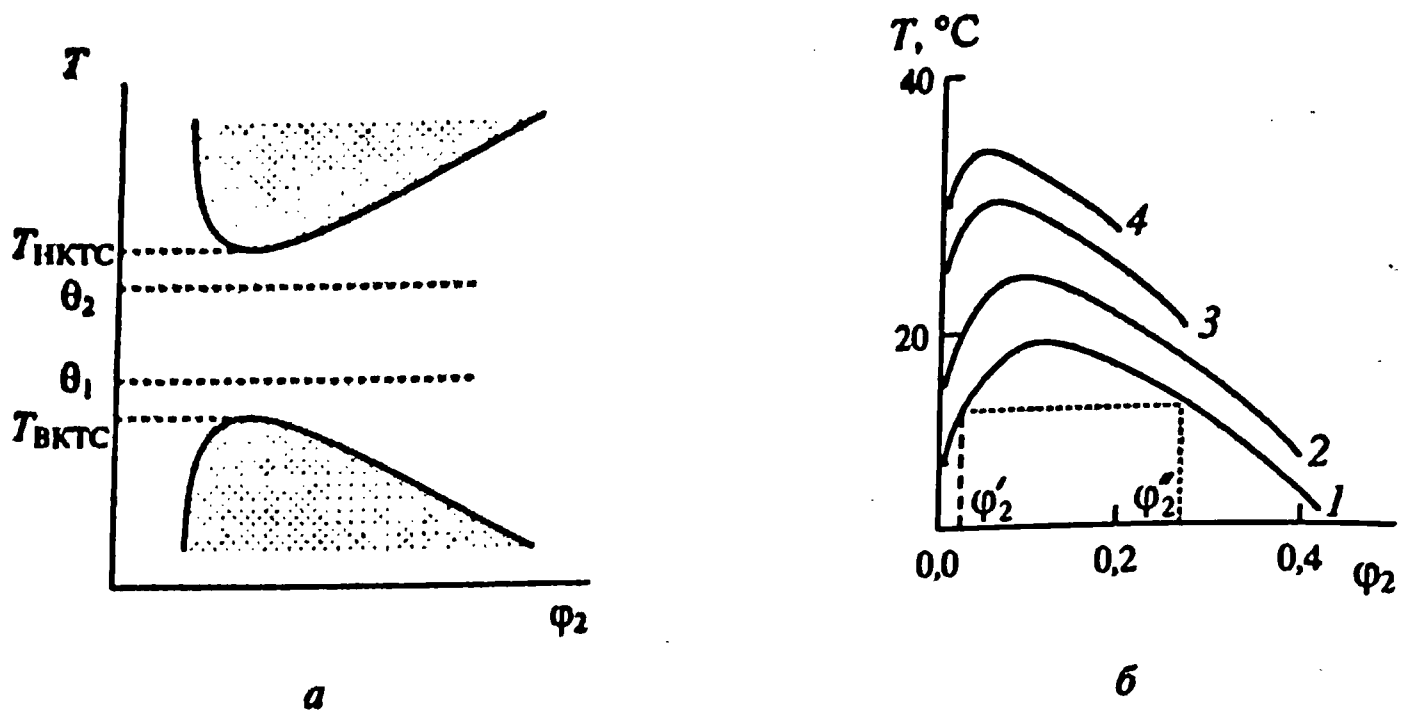


Рис. 3.6. Фазовые диаграммы растворов полимеров: а – общий вид; б – раствор полистирола в циклогексане. Молекулярные массы $M \cdot 10^{-4}$: 1 – 4,4; 2 – 8,9; 3 – 25; 4 – 127. ϕ_2' и ϕ_2'' – концентрации полимера в менее и более концентрированных фазах

терно НКТС > ВКТС, что приводит к необычному виду диаграммы (рис. 3.6). Обычно НКТС реализуются при высоких температурах (табл. 3.3), как правило, превышающих температуру кипения растворителя, вследствие чего система оказывается под значительным давлением. Для систем с ВКТС и НКТС существуют две θ -температуры; та, что соответствует ВКТС, называется θ -температурой Флори, вторая – θ -температурой Роулинса. Последняя обычно близка к критической температуре растворителя.

Термодинамическим условием существования ВКТС и НКТС является соответственно $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ и $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Теория Флори–Хаггинса рассматривает системы с $\Delta H \geq 0$, поэтому эта теория может предсказать существование лишь ВКТС. Согласно теории, положение точки ВКТС ($\phi_{2к}$) определяется выражением:

Таблица 3.3

Критические температуры смешения и θ -температуры для некоторых растворов полимеров, °С

Раствор	$T_{\text{ВКТС}}$	θ	$T_{\text{НКТС}}$
Полистирол – циклогексан	30	34,0	180–210
Полиизобутилен – бензол	23	24,0	160
Полистирол – этилбензол	–6		295
Полистирол – циклопентан	6		150
Поливинилацетат – метанол	–3		210
Поливиниловый спирт – вода	70		240
Поливинилхлорид – диметилформамид		36,3	
Полиметилметакрилат – ацетонитрил		27,6	
Полипропилен – фениловый эфир		153,0	

$$\varphi_{2к} = \frac{1}{1 + \sqrt{\bar{V}_2/\bar{V}_1}}. \quad (3.74)$$

Поскольку парциальный мольный объем полимера \bar{V}_2 пропорционален его молекулярной массе и по этой причине намного больше парциального мольного объема растворителя \bar{V}_1 , при $M_2 \rightarrow \infty$ ($\bar{V}_2/\bar{V}_1 \rightarrow \infty$) и $\varphi_{2к} \rightarrow 0$. Отсюда следует, что точка ВКТС наблюдается при малом содержании полимера, и следовательно, диаграммы фазового состояния растворов полимеров смещены в область малых концентраций по сравнению с аналогичными диаграммами для растворов низкомолекулярных веществ. Второй вывод относится к термодинамической характеристике раствора в точке ВКТС. Величина параметра взаимодействия в этой точке описывается выражением:

$$\chi_1 = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}} + \frac{\bar{V}_1}{2\bar{V}_2}. \quad (3.75)$$

При $M_2 \rightarrow \infty$ ($\bar{V}_1/\bar{V}_2 \rightarrow 0$) и $\chi_1 \rightarrow 1/2$, следовательно, ВКТС может рассматриваться как θ -температура раствора полимера с бесконечно большой молекулярной массой, и в этих условиях растворитель можно охарактеризовать как идеальный.

Из рис. 3.6 видно, что растворимость полимера зависит от его молекулярной массы. Это обстоятельство широко используется на практике для фракционирования – разделения полидисперсного полимера по молекулярным массам.

Теория фракционирования разработана Бренстедом и Шульцем. Выше упоминалось, что при жидкостном разделении раствора полимера образуются две фазы – разбавленная и концентрированная. Согласно теории фракционирования,

$$\frac{\varphi_2^{\text{II}}}{\varphi_2^{\text{I}}} = e^{\sigma x}, \quad (3.76)$$

где φ_2^{II} , φ_2^{I} – объемные доли полимера в концентрированной и разбавленной фазах, x – параметр, пропорциональный молекулярной массе полимера. В том случае, когда молекулярные массы звена полимера и растворителя совпадают, $x = p = M/M_0$, где p – число звеньев в цепи, M и M_0 – молекулярные массы полимера и мономерного звена. Величина параметра σ связана с термодинамическим качеством растворителя, из которого выделяется полимер, следующим образом:

$$\sigma = 2\chi_1(\varphi_2^{\text{I}} - \varphi_2^{\text{II}}) - \ln\left(\frac{\varphi_2^{\text{II}}}{\varphi_2^{\text{I}}}\right), \quad (3.77)$$

где χ_1 – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Из уравнения (3.76) следует, что отношение $\phi_2^{\text{II}}/\phi_2^{\text{I}}$ растет экспоненциально с увеличением молекулярной массы, следовательно, наиболее высокомолекулярные макромолекулы будут преимущественно находиться в концентрированной фазе.

На практике фракционирование из раствора проводят, уменьшая термодинамическое качество растворителя, путем изменения температуры или добавлением осадителя. При этом последовательно выделяются фракции полимера в порядке уменьшения их средней молекулярной массы. Последнее нужно подчеркнуть особо, так как выделяющиеся фракции не являются монодисперсными.

3.2. Свойства растворов полимеров

3.2.1. Набухание. Гели

Как уже отмечалось, растворению полимера предшествует его набухание, т.е. увеличение объема и массы высокомолекулярного соединения, находящегося в контакте с растворителем или его парами. Набухание вызвано проникновением молекул растворителя в полимер и является необходимой стадией процесса растворения. Это объясняется тем, что макромолекулы в полимере перепутаны. Растворитель, накапливаясь в полимере, увеличивает подвижность сегментов и уменьшает их межмолекулярное взаимодействие. Возникающая вследствие этого сегментальная диффузия способствует распутыванию клубков и последующему их разделению. Набухание может быть неограниченным и ограниченным, как например, в случае сшитых полимеров или при набухании полимеров в жидкостях, не являющихся для них растворителями. Неограниченное набухание обычно сопровождается растворением. Для относительно низкомолекулярных полимеров скорости этих процессов близки, поэтому их набухание не сопровождается значительным изменением объема. Для очень высокомолекулярных полимеров ($M \geq 10^6$) скорость растворения существенно меньше скорости набухания, поэтому объем полимера увеличивается весьма значительно, а процессом растворения на начальной стадии набухания можно пренебречь.

Количественно набухание характеризуется степенью набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (3.78)$$

где m_0 , V_0 – масса и объем исходного полимера; m , V – набухшего. Для гибкоцепных полимеров с очень большой молекулярной массой величина α может достигать порядка 10^2 .

В наиболее простом случае кинетическая кривая набухания напоминает известную кривую изотермы адсорбции Ленгмюра. Тогда, при ограниченном набухании

$$\frac{dV}{dt} = K(\alpha_{\max} - \alpha) \quad (3.79)$$

или в интегральной форме

$$K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} \right), \quad (3.80)$$

где α_{\max} , α – максимальная степень набухания и соответствующая времени t ; K – константа скорости набухания.

К более сложным случаям относится набухание анизотропных полимеров, например, ориентированных волокон, и набухание, сопровождающееся синерезисом. В первом случае размеры образца изменяются более существенно в направлении ориентации оси. Во втором случае набухание облегчает перестройку структуры полимера, в результате чего часть жидкости оказывается лишней и выделяется из набухшего полимера.

Явление набухания используется для определения величины параметра растворимости, плотности сшивки, степени ориентации. Очень большое практическое значение имеет процесс набухания полимеров в пластификаторах, что реализовано, в частности, в так называемой пластизольной технологии получения покрытий и пленок.

Гели. Гелями называются нетекучие или малотекучие растворы полимеров обладающие упругими свойствами. К первому типу относятся гели, образующиеся при набухании сшитых полимеров, в которых пространственный каркас образуется за счет химических связей. При набухании сшитого полимера участки цепей между сшивками распрямляются. Этот эффект достигает максимального значения при равновесном набухании. Примером образования гелей этого типа является набухание резины.

Ко второму типу относятся гели с пространственным каркасом, образованным слабыми межмолекулярными связями, обусловленными действием сил Ван-дер-Ваальса или водородными связями. Гели этого типа образуются при расслаивании раствора на две фазы в результате изменения температуры или добавки осадителя. Более концентрированная фаза образует каркас, в котором находятся микрокапли менее концентрированной фазы. При этом вязкость концентрированной фазы должна быть достаточно высока для того, чтобы предотвратить слияние капель менее концентрированной фазы и расслоение системы. В растворах частично кристаллизующихся полимеров, например в растворах поливинилового спирта, узлами сшивки макромолекул являются кристаллические образования.

Физико-химические свойства гелей в значительной степени определяются их природой. Так, для гелей первого типа обратимая деформация достигается сотен процентов и имеет энтропийную природу, т. е. связана с изменением конформаций участков цепей. Для гелей второго типа обратимая деформация достигает меньших величин (50–100 %) и имеет энергетическую природу, что связано с упругим изгибом элементов каркаса при приложении внешней силы. При приложении больших нагрузок и длительном времени их воздействия в гелях обоих типов возникает остаточная необратимая де-

формация, т. е. течение. Необратимая деформация гелей первого типа сопровождается разрывом химических связей и образованием новых за счет рекомбинации частиц. Этот процесс называется химическим течением.

По отношению к изменению температуры гели делятся на обратимые и необратимые. Гели первого рода являются необратимыми. Гели второго рода обратимы, их температуры плавления (застудневания) близки к температурам фазового расслоения системы и, следовательно, могут быть представлены диаграммами состояния, приведенными на рис. 3.6.

Оптические свойства гелей двух типов принципиально отличны. Гели первого типа прозрачны, второго – мутны или отличаются большим светорассеянием.

Старение гелей связано с развитием двух процессов – кристаллизации полимера и синерезиса. Явление синерезиса наблюдается при изменении температуры или увеличении плотности сшивок гелей первого рода. Для гелей второго рода синерезис – самопроизвольное явление, вызванное слипанием частиц разбавленной фазы.

Гели играют большую роль в природе и производственной деятельности человека. Формообразование в живых организмах, а также в различных технологических процессах, например при приготовлении пищи, часто происходит путем гелеобразования. Велика его роль при переработке полимеров, например, при формовании волокон, пленок, полупроницаемых мембран из растворов.

3.2.2. Вязкость разбавленных растворов полимеров

Существуют две модели движения макромолекулярного клубка в жидкости. Согласно модели Рауза, звенья (сегменты) цепи испытывают при движении трение, но не увлекают за собой жидкость. Согласно модели Зимма, существует гидродинамическое взаимодействие между звеньями и жидкостью, которая, благодаря этому, вовлекается в движение. В результате макромолекулярный клубок становится «непротекаемым», т. е. движется как единое целое с растворителем внутри себя. Ряд экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели Зимма. Так, согласно модели Рауза, коэффициент диффузии макромолекулы обратно пропорционален числу звеньев, т. е. $D \sim 1/n$, согласно модели Зимма – обратно пропорционален квадратному корню из числа звеньев $D \sim 1/n^{1/2}$. Эксперимент согласуется с последним выводом. Таким образом, в качестве модели движения макромолекулярного клубка мы будем использовать модель Рауза (модель Зимма справедлива для коротких жестких цепей).

Макромолекулярные клубки гибкоцепных полимеров, заключенных в растворителе при движении в потоке жидкости, вращаются вокруг центра массы, что связано с градиентом скорости прилегающих слоев жидкостей полимеров. Основным законом, описывающим ламинарное течение жидкостей, является закон Ньютона:

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx}, \quad (3.81)$$

где F – сила трения слоев жидкости; S – площадь соприкасающихся слоев; dv/dx – градиент скорости, нормальный к направлению течения, η – коэффициент вязкости. В отличие от выражения (2.58), в данном случае в правой части уравнения стоит знак минус. Это связано с тем, что сила трения противоположна направлению движения.

Единицей измерения вязкости является $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Вязкость воды и глицерина при 20°C соответственно равна $1 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Высокие вязкости растворов полимера объясняются значительным эффективным объемом клубков макромолекул, их вращением в разбавленных растворах и зацеплениями в концентрированных.

Вязкость жидкостей определяют с помощью специального прибора, называемого вискозиметром. В наиболее простых капиллярных вискозиметрах измеряют время истечения определенного объема жидкости через капилляр вискозиметра. Этот метод основан на уравнении Пуазейля, которое является частным случаем закона Ньютона:

$$\eta = \frac{\pi R^2}{8dV} \Delta p t, \quad (3.82)$$

где R и d – радиус и длина капилляра, V – объем жидкости, протекающей через капилляр за время t , Δp – разность давлений на концах капилляра.

Если жидкость течет через капилляр под действием силы тяжести, то ее вязкость η рассчитывается через соотношение, являющееся следствием из закона Пуазейля:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta \rho_0}{\eta_0 \rho}, \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}, \quad (3.83)$$

где t_0 , t и ρ_0 , ρ – соответственно время истечения и плотности стандартной (с известным значением вязкости η_0) и исследуемой жидкостей. Для разбавленных растворов полимеров обычно рассчитывают так называемую относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}, \quad (3.84)$$

где η , t и η_0 , t_0 – соответственно вязкость и время истечения раствора и чистого растворителя (плотности раствора полимера и растворителя приняты равными). Через $\eta_{\text{отн}}$ рассчитывается удельная и приведенная вязкости растворов полимеров:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad \eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c}. \quad (3.85)$$

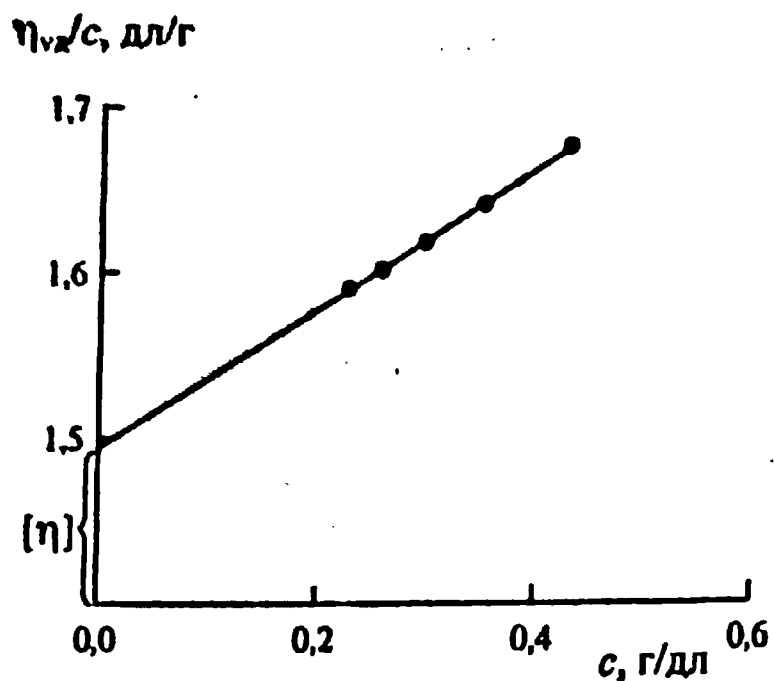


Рис. 3.7. Зависимость приведенной вязкости раствора полистирола в бензоле от концентрации полимера

Как видно из рис. 3.7, приведенная вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера. Экстраполяция этой зависимости до нулевой концентрации позволяет определить характеристическую вязкость полимера $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right). \quad (3.86)$$

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

Зависимость приведенной вязкости раствора полимера от его концентрации описывается уравнением Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (3.87)$$

где K' – константа, зависящая от взаимодействия полимера с растворителем (константа Хаггинса). Величина и наклон прямой зависимости (3.87) чувствительны к природе растворителя и температуре. С ухудшением качества растворителя макромолекулярные клубки сжимаются, что приводит к уменьшению $[\eta]$ и увеличению константы Хаггинса.

Согласно модели Зимма, полимерный клубок в растворе можно рассматривать как непроницаемую сферу. Для раствора непроницаемых сфер Эйнштейн вывел соотношение:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi_2), \quad (3.88)$$

где φ_2 – объемная доля растворенного вещества; η_0 – вязкость растворителя. Характерной особенностью данного уравнения, описывающего вязкость суспензий, состоит в том, что она не зависит от размера частиц.

Для раствора полимера

$$\varphi_2 = \frac{c}{n} \cdot \frac{4\pi(R^2)^{3/2}}{3}, \quad (3.89)$$

где c – концентрация звеньев в растворе; n – число звеньев в одном клубке. Таким образом, в случае растворов полимеров η/η_0 зависит как от размеров клубков, так и от числа звеньев в них, другими словами, от молекулярной массы полимера. Это принципиальное обстоятельство позволило разработать вискозиметрические методы определения молекулярной массы и размера макромолекул полимера. Используя это и исходя из уравнения

Эйнштейна, Флори и Фокс установили зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от размера макромолекулы:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle R^2 \rangle^{3/2}}{\bar{M}}, \quad (3.90)$$

где Φ – постоянная Флори, равная $2,84 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ при выражении $[\eta]$ в дл/г, \bar{M} – средняя молекулярная масса. Если измерения $[\eta]$ проводятся в θ -растворителе, где объемные эффекты исключены, то по формуле Флори–Фокса могут быть рассчитаны невозмущенные размеры макромолекулы:

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{\langle R_0^2 \rangle^{3/2}}{\bar{M}}. \quad (3.91)$$

Разделив соотношение (3.90) на (3.91) и учитывая зависимость (2.17), получаем простую формулу, которая позволяет определить коэффициент набухания α макромолекулярных клубков вискозиметрическим методом:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = \frac{\langle R^2 \rangle^{3/2}}{\langle R_0^2 \rangle^{3/2}} = \alpha^3. \quad (3.92)$$

Проблема нахождения невозмущенных размеров макромолекулы осложняется тем, что не всегда удается подобрать подходящий θ -растворитель. Поэтому невозмущенные размеры цепи часто определяются в хорошем растворителе с экстраполяцией измерений к $M \rightarrow 0$ с использованием уравнения Штокмайера–Фиксмана:

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_0 + 0,51BM^{1/2}, \quad (3.93)$$

где $K_0 = \Phi \left(\frac{\langle R_0^2 \rangle}{\bar{M}} \right)^{3/2}$, B – так называемый параметр дальнего действия, связанный с параметром χ_1 Флори–Хаггинса следующим образом:

$$B = \bar{v}_2(1 - 2\chi_1)\bar{V}_1N_A. \quad (3.94)$$

Наиболее часто измерения характеристической вязкости используются для определения молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом. В этом случае применяется уравнение Марка–Куна–Хаувинка, которое первоначально было получено эмпирически:

$$[\eta] = KM^a, \quad (3.95)$$

где K – постоянная, зависящая от природы растворителя, полимера и температуры; a – постоянная, определяемая конформацией макромолекулы в растворе (табл. 3.4). Величина a может служить приближенной характеристикой меры свернутости макромолекул в растворе. Для гибкоцепных полиме-

Константы K и a уравнения $[\eta] = KM^a$ (концентрация полимера в растворе – г/дл)

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	$T, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен	1-Хлорнафталин	5,55	0,684	130
	1,2,4-Трихлорбензол	3,92	0,725	130
Полипропилен	Декалин	7,40	0,64	135
Полиметилакрилат	Ацетон	0,56	0,75	25
Поливинилхлорид	Циклогексанон	1,37	0,78	25
Поливиниловый спирт	Вода	2,00	0,77	25
Полистирол	Бензол	1,15	0,73	30
Полиоксиэтилен	Тетрахлорметан	6,20	0,64	25
Ацетат целлюлозы	Ацетон	1,60	0,82	25
Полидиметилсилоксан	Бензол	1,29	0,68	25
Поливинилацетат	Ацетон	1,90	0,66	25
Полиметилметакрилат	Бензол	2,25	0,635	35

ров $0,5 < a < 0,8$, в θ -растворителе при $T = \theta$ $a = 0,5$, поэтому в последнем случае

$$[\eta] = KM^{1/2}, \quad (3.96)$$

для жестких сферических частиц $a = 0$ (глобулярные белки), для менее жестких сфер (сверхразветвленные полимеры и дендримеры) $0 < a < 0,2$, для палочкообразных жесткоцепных полимеров $a = 1,8$.

3.2.3. Концентрированные растворы полимеров

В общем случае свойства растворов полимеров зависят от концентрации, молекулярной массы полимера и природы растворителя. Два последних фактора в определенной степени учитываются величиной характеристической вязкости. Поэтому области концентраций удобно характеризовать произведением $[\eta]c$. При $[\eta]c \leq 1$ раствор считается разбавленным ($c \sim 0,1 - 1\%$), макромолекулы разделены растворителем, и контакты между ними незначительны.

При $1 < [\eta]c \leq 10$ раствор является полуразбавленным, т.е. умеренно концентрированным, для такого раствора характерно взаимодействие и взаимное проникновение макромолекулярных клубков.

При $[\eta]c > 10$ раствор является высококонцентрированным. Макромолекулы в таком растворе настолько сближены и переплетены, что образуют пространственную флуктуационную сетку зацеплений. Такие растворы, а также расплавы полимеров, называют полимерными жидкостями. Обычно характер течения какой-либо жидкости наиболее полно может быть охарактеризован зависимостями вязкости от напряжения сдвига или пропорциональной ей величине скорости сдвига.

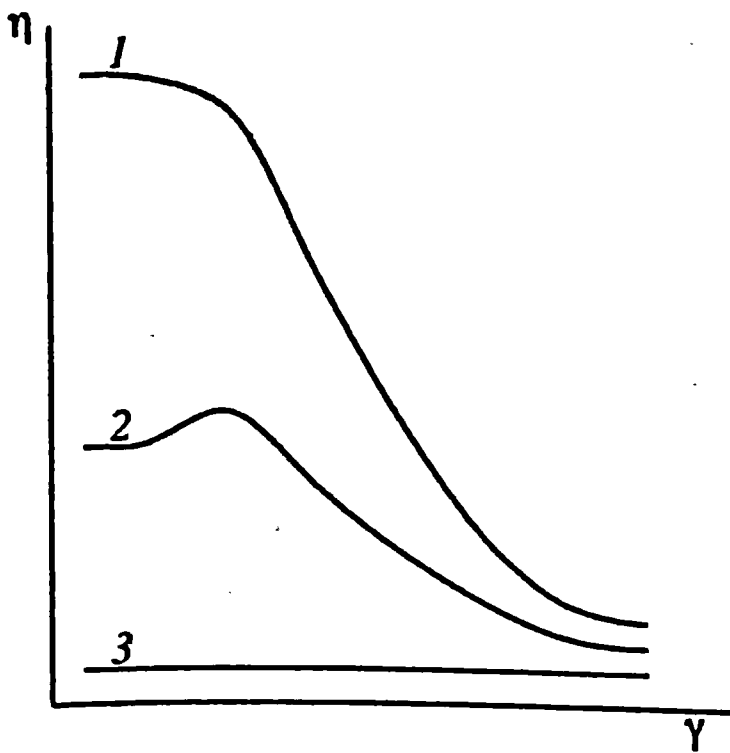


Рис. 3.8. Зависимость вязкости от скорости сдвига. 1, 2 – неньютоновские жидкости; 3 – ньютоновская жидкость

Течение, вызываемое напряжением сдвига, наиболее наглядно можно представить при рассмотрении сосуда, в котором перемешивание осуществляется вращательной мешалкой. На аналогичном принципе построены ротационные вискозиметры – приборы, служащие для измерения вязкости концентрированных растворов полимеров (см. рис. 2.29). Жидкость в этом приборе помещается в зазор между двумя вращающимися цилиндрами. При вращении одного из них вращательный момент за счет вязкости жидкости (трения) передается на другой, величина этого момента является мерой вязкости жидкости.

На рис. 3.8 приведены кривые зависимости вязкости различных жидкостей от скорости сдвига, рассчитанные по уравнению Ньютона (2.59).

Ньютоновской жидкости отвечает кривая 3, вязкость такой жидкости не зависит от скорости сдвига. Кривая 1 наиболее характерна для неньютоновской жидкости. Вязкость такой жидкости остается постоянной лишь при очень малых значениях скорости сдвига и с ее ростом уменьшается, часто на несколько порядков. Наибольшая вязкость, проявляющаяся при $\gamma \rightarrow 0$, называется наибольшей ньютоновской вязкостью. Она обозначается как $\eta_{нб}$. Наименьшее значение вязкости, наблюдаемое при $\gamma \rightarrow \infty$, называется наименьшей ньютоновской вязкостью $\eta_{нм}$; вязкость, значение которой отвечает условию $\eta_{нб} > \eta > \eta_{нм}$, называется эффективной вязкостью. В некоторых случаях наблюдаются аномалии вязкости в виде максимума на кривой течения (кривая 2).

Как правило, по прекращении воздействия на раствор, т.е. при прекращении течения, вязкость вновь принимает значение, равное $\eta_{нб}$. Эффект обратимого уменьшения вязкости называется тиксотропией. Эффект обратимого увеличения вязкости (кривая 2) называется дилатансией.

Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации приведена на рис. 3.9. Из рисунка видно, что кривая разбивается на ряд участков, для каждого последующего из которых характерна более сильная зависимость вязкости от концентрации.

Область «а» соответствует разбавленным растворам полимеров, когда $[\eta]c \leq 1$, такие растворы ведут себя как ньютоновские жидкости, поэтому их физическое состояние характеризуется как вязко-ньютоновское.

Область «б» соответствует умеренно-концентрированным растворам, для которых $[\eta]c \leq 10$. Изменение их вязкости с увеличением напряжения сдвига объясняется или обратимым разрушением структуры, образованной зацеплениями макромолекул (тиксотропия) или, наоборот, перестройкой струк-

туры, приводящей к ее упрочнению под действием относительно малых напряжений сдвига (дилатансия). Связь вязкости со структурой раствора отражается в определении его физического состояния в данной области, которое характеризуется как структурно-вязкое.

Область «в» относится к концентрированным растворам полимеров, для которых $[\eta]c > 10$, их физическое состояние принципиальным образом отличается от рассмотренных выше, что проявляется в наличии двух видов деформации – необратимой (течения) и обратимой (упругой). Возникновение последней является следствием образования сплошной трехмерной флуктуационной (подвижной) сетки зацепления макромолекул. Сочетание свойств, присущих твердому телу (упругость) и жидкости (текучесть), называется вязкоупругостью (см. разд. 2.3).

Как уже упоминалось, для концентрированных растворов полимеров $\eta \sim M^{3.4}$. Концентрационная зависимость отвечает степенному закону:

$$\eta \sim c^n, \quad (3.97)$$

где n зависит от концентрации. Для области «а» $n=1$, «б» – $1 < n < 6$, «в» – $6 < n < 20 - 50$.

Обычно вязкость концентрированных растворов полимеров изучают в ротационных вискозиметрах, изменяя в широком диапазоне скорость сдвига. Получаемая при этом зависимость $\sigma - \dot{\gamma}$ называется кривой течения, которая описывается уравнением вида:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}^n, \quad (3.98)$$

где n называется индексом течения. Этот показатель является важной с практической точки зрения характеристикой растворов и расплавов полимеров.

3.3. Полиэлектролиты

3.3.1. Влияние зарядов на конформации макромолекул

Полиэлектролитами называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации групп полиэлектролиты делятся на сильные и слабые поликислоты и поли-

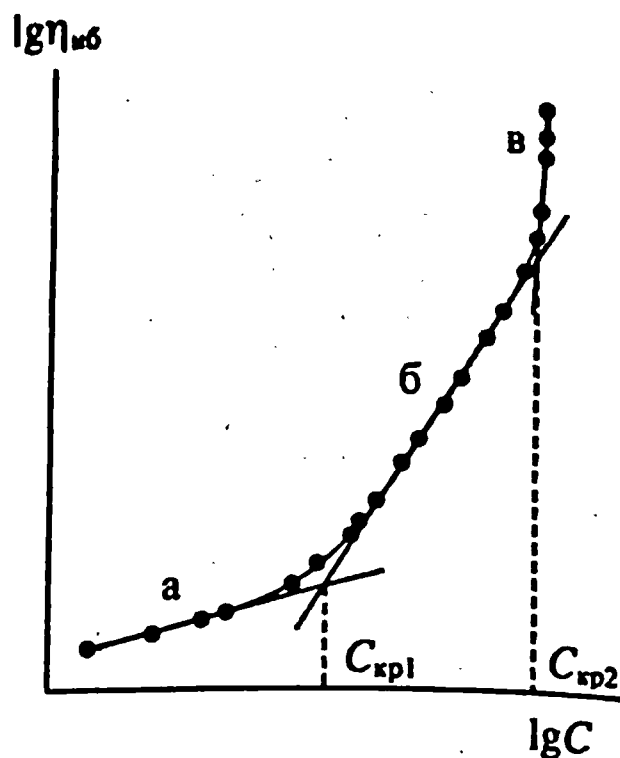
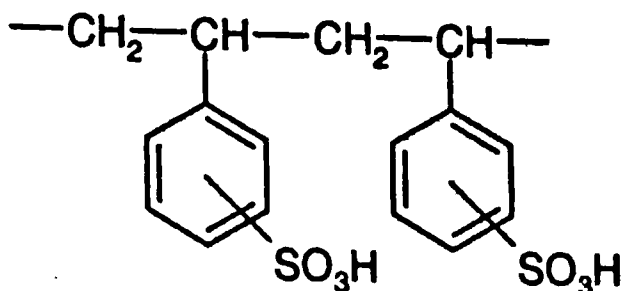
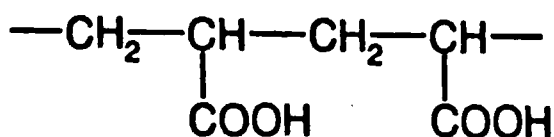


Рис. 3.9. Зависимость логарифма наибольшей вязкости концентрированного раствора полимера от логарифма концентрации

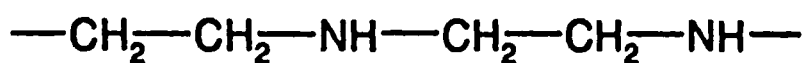
основания, а также на полиамфолиты. Полиэлектролиты последнего типа содержат основные и кислотные группы. Известно много синтетических и природных полиэлектролитов. Из последних особенно большое значение имеет белок, который образуется из аминокислот различного строения (см. табл. 1.2) и содержит полипептидную цепь с повторяющейся группировкой $-\text{CO}-\text{NH}-$. Некоторые из заместителей полипептидной цепи содержат кислотные и основные группы, поэтому белок является полиамфолитом. Ниже приведены примеры отдельных полиэлектролитов:



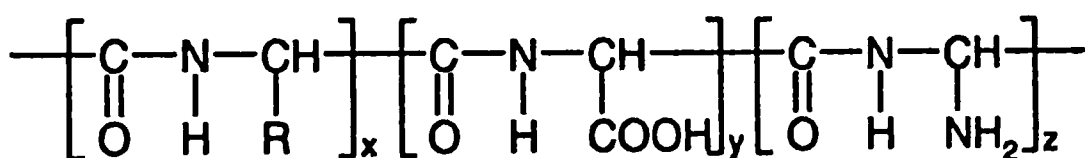
Полистиролсульфокислота – сильная поликислота



Полиакриловая кислота – слабая поликислота



Полиэтиленимин – слабое полиоснование.



Белок – полиамфолит

Свойства заряженных макромолекул качественно отличаются в зависимости от суммарной величины заряда каждой макромолекулы: различают сильно заряженные полиэлектролиты, например ДНК, и слабо заряженные (слабые полиэлектролиты), например полиакриловая кислота. В сильно заряженных макромолекулах ионизирована большая часть звеньев, поэтому их свойства в основном определяются электростатическими (кулоновскими) взаимодействиями. В слабо заряженных макромолекулах ионизирована меньшая часть звеньев, их свойства определяются как электростатическими, так и неэлектростатическими взаимодействиями, среди последних, помимо рассмотренного ранее столкновения незаряженных звеньев, следует отметить для водных растворов так называемое гидрофобное взаимодействие, играющее большую роль в биологических системах. Под этим термином подразумеваются силы притяжения между неполярными группами в полярной водной среде. Чередование микрообластей с полярными и неполярными взаимодействиями приводит к появлению регулярных неоднородностей в растворах полиэлектролитов.

Кулоновское взаимодействие между двумя зарядами в растворе описывается потенциалом Дебая – Хюккеля:

$$U(r) = \frac{e^2}{\epsilon r} \exp\left\{-\frac{r}{r_D}\right\}, \quad (3.99)$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная растворителя, r – расстояние между зарядами e ; $r_D = \left(\frac{\epsilon kT}{4\pi n e^2}\right)^{1/2}$ – так называемый дебаевский радиус, в выражении для которого n равно суммарной концентрации низкомолекулярных ионов. Дебаевский радиус учитывает экранирование электростатического взаимодействия между двумя ионами, так как с увеличением n r_D и $U(r)$ уменьшаются.

Из теории двойного электрического слоя известно, что с уменьшением концентрации электролита диффузное облако противоионов, локализованное вблизи границы раздела заряженных фаз, «размывается» – в пределе по всему объему жидкой фазы. По аналогии можно считать, что с уменьшением концентрации растворов полиэлектролитов заряженные макромолекулы все в большей степени лишаются противоионов. Кроме того, в случае слабых полиэлектролитов константа диссоциации ионогенных групп увеличивается с разбавлением. В результате в разбавленных растворах полиэлектролитов электростатическое взаимодействие зарядов цепи достигает максимальной величины. Отталкивание зарядов одного знака приводит к максимально возможному распрямлению цепи, следовательно, в разбавленных растворах сильных электролитов

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \sim n, \quad (3.100)$$

где n – число звеньев в цепи.

В случае слабо заряженных макромолекул расстояние между двумя соседними зарядами достаточно велико, поэтому энергия электростатического взаимодействия оказывается меньшей, чем энергия теплового движения звеньев, и недостаточной для распрямления цепи. Однако, и в этом случае электростатическое взаимодействие приводит к заметному изменению конформационного набора слабо заряженной цепи по сравнению с невозмущаемым клубком в виде последовательности клубков меньшего размера (рис. 3.10) – субклубков или блобов. Величина блоба обычно выбирается, исходя из конкретных условий, но в любом случае блоб рассматривается как гауссов субклубок, т. е. невозмущенный клубок со свободным блужданием звеньев. В рассматриваемом случае размер блоба задается, исходя из прилового равенства электростатической энергии отталкивания блобов и тепловых, а тепловое движение препятствует этому.

Допустим, что каждый блоб содержит q зарядов, число звеньев между зарядами σ , тогда электростатическая энергия взаимодействия соседних по

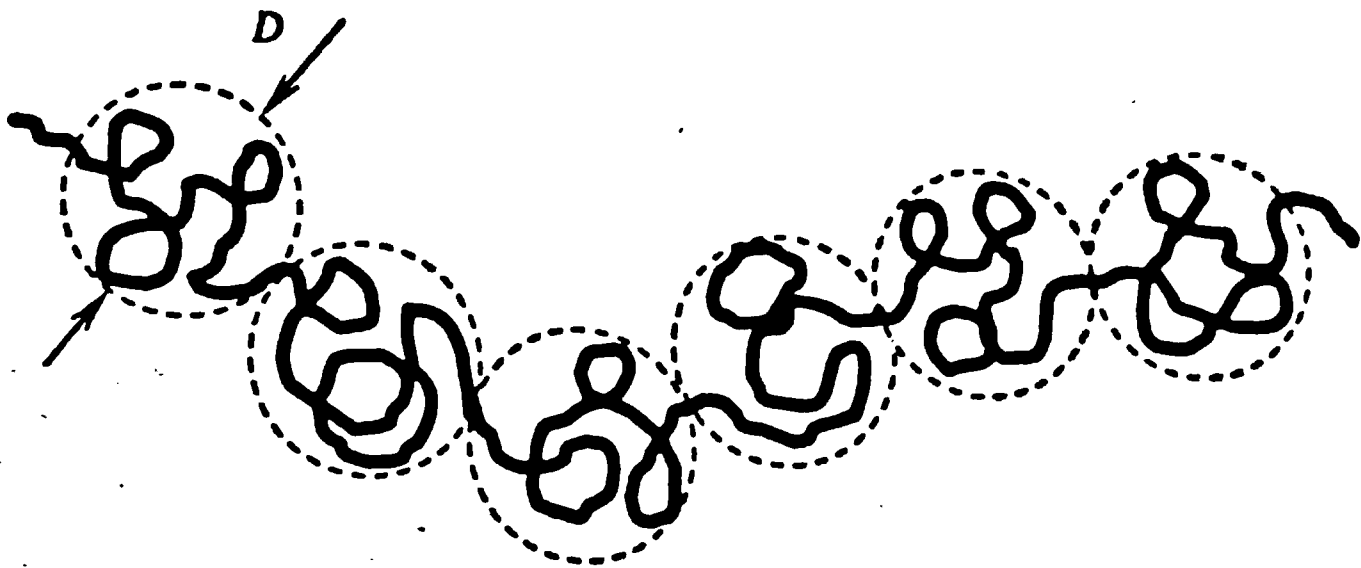


Рис. 3.10. Вытянутая макромолекула слабо заряженного полиэлектролита как система субклубков – блобов. D – характерный размер блоба, соизмеримый с «толщиной» цепи

цепи блобов равна $q^2 e^2 / \epsilon D$, где D – расстояние между центрами заряда двух соседних блобов, равное размеру блоба. Поскольку тепловая энергия пропорциональна T , из сказанного выше следует:

$$\frac{q^2 e^2}{\epsilon D} \sim T. \quad (3.101)$$

Рассмотрим два возможных случая. Плотность заряда внутри блоба недостаточна для его деформации, поэтому его размер может оцениваться, исходя из известной ранее зависимости (2.10) для гауссова клубка:

$$D \sim l(q\sigma)^{1/2}, \quad (3.102)$$

где l – длина звена; $(q\sigma)$ – число звеньев блоба.

Суммарный заряд блоба достаточен для того, чтобы отталкивание таких зарядов вызвало некоторое вытягивание умеренно заряженной цепи. В таком случае необходимо учитывать два ее размера – продольный R_{\parallel} и поперечный R_{\perp} (рис. 3.10). Первый пропорционален числу блобов n/q , второй – квадратному корню из этого числа:

$$R_{\parallel} \sim \frac{n}{q} D, \quad (3.103)$$

$$R_{\perp} \sim \left(\frac{n}{q} \right)^{1/2} D. \quad (3.104)$$

Таким образом, макромолекулы как сильного, так и слабого электролита в предельно разбавленных растворах вытянуты, причем, первые можно уподобить вытянутым нитям, тогда как вторые похожи на вытянутые эллипсоиды.

С увеличением концентрации раствора полиэлектролита вокруг зарядов на макромолекулах формируется диффузная оболочка противоионов, кото-

рая уменьшает электростатическое взаимодействие между зарядами цепи, в результате цепи приобретают конформацию клубка, более рыхлого по сравнению с гауссовым. В присутствии постороннего электролита макромолекулы полиэлектролита сворачиваются в клубки при любой концентрации последнего.

3.3.2. Взаимодействие заряженных цепей с противоионами. Коллапс сеток

Из теории двойного электрического слоя известно, что часть ионов адсорбируется на границе раздела, образуя так называемый слой Гельмгольца. В случае полиэлектролитов часть противоионов также находится в непосредственной близости от заряженной макромолекулы, что было показано Онзагером в 1947 г. Это явление называется конденсацией противоионов (контрионов). В случае слабых полиэлектролитов относительное количество противоионов, связанных с заряженными макромолекулами, очень сильно зависит от термодинамического качества растворителя. В хороших растворителях «прилипания» ионов к макромолекулам практически не происходит. При ухудшении термодинамического качества растворителя, вызванном изменением температуры или добавками осадителя, начинается кооперативный процесс поглощения противоионов, сопровождаемый переходом «ожерелья» глобул в шарообразную глобулу.

Коллапс полимерных сеток. В разд. 3.1 было показано, что с уменьшением температуры в окрестностях θ -точки происходит фазовый переход клубок-глобула. Можно было полагать, что аналогичный переход приведет к значительному изменению объема набухшей полимерной сетки в окрестностях θ -точки, поскольку отрезок цепи между узлами сшивки по свойствам не отличается от гауссова клубка. Действительно, в 1978 г. Танакой было открыто явление, которое получило название коллапса полимерной сетки, заключающееся в колоссальном обратимом изменении объема набухшей полимерной сетки (1000 %) при незначительном изменении условий, определяющих термодинамическое качество растворителя.

Зависимость, представленная на рис. 3.11, была получена для набухшего сшитого полиакриламида, в качестве растворителя использовалась смесь вода-ацетон, причем последний компонент ухудшал растворяющую способность смешанного растворителя. Однако, последующие исследования показали, что в данном случае полимер представляет собой сополимер акриламида и акриловой кислоты, который образуется вследствие гидролиза амидных звеньев:

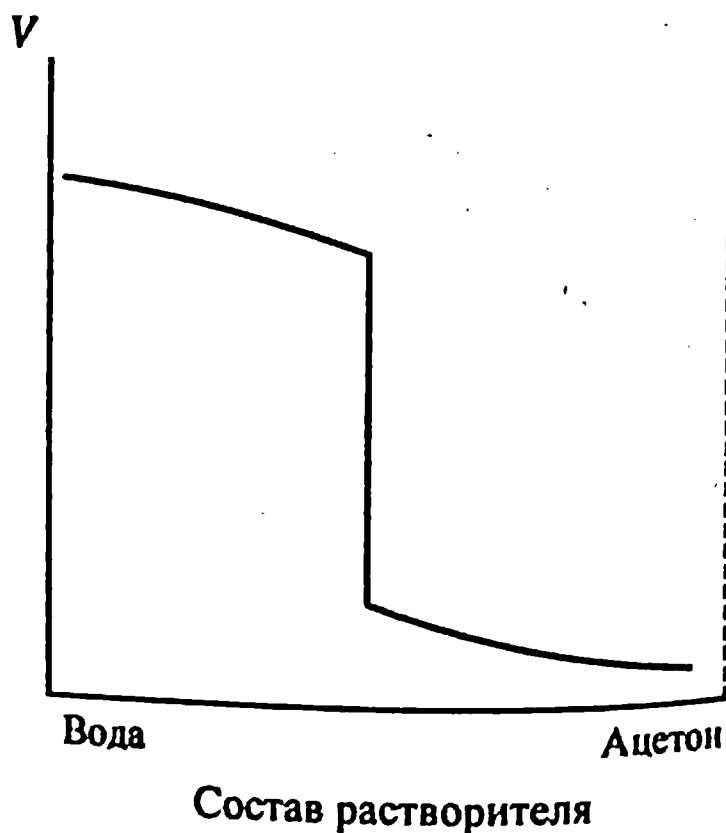
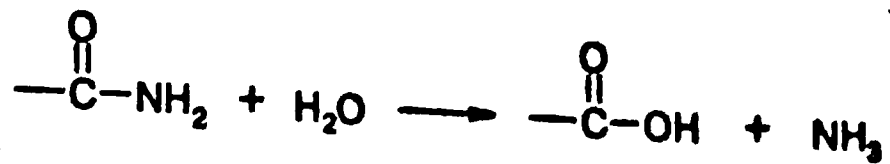


Рис. 3.11. Зависимость объема геля сшитого полиакриламида от состава растворителя

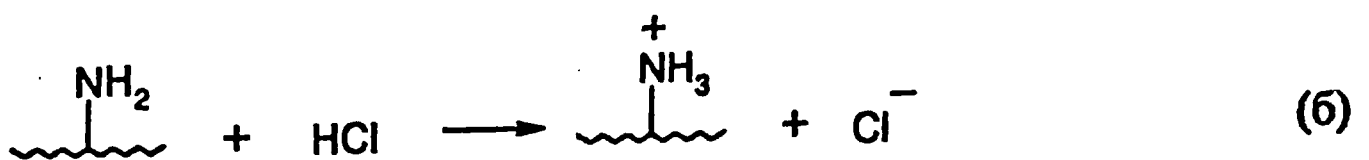
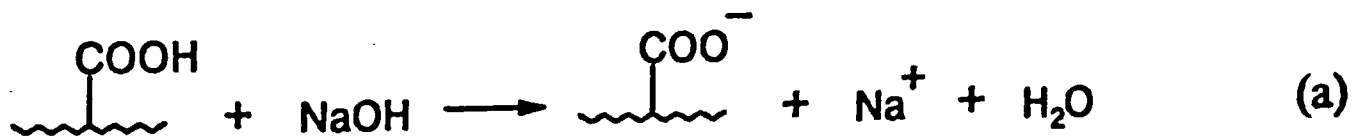


Таким образом, в данном случае мы имеем дело с коллапсом полимерной сетки слабого полиэлектролита. Наличие даже небольшой доли заряженных сеток, как с точки зрения относительной величины изменения объема, так и с точки зрения дискретности перехода. Усиление эффекта связано с существованием облака противоионов внутри слабо заряженной набухшей полимерной сетки. Осмотическое давление противоионов придает дополнительную упругость сетке, подобно тому, как некоторое избыточное давление придает упругость надутому резиновому мячу. При ухудшении качества растворителя происходит поджатие субцепей, расположенных между узлами сетки, вследствие чего объем сетки в целом уменьшается. Но не этот эффект определяет явление коллапса. Как указывалось выше, при ухудшении качества растворителя происходит «прилипание» противоионов к цепям, в результате чего облако противоионов конденсируется и вместе с ним исчезает обусловленное ими осмотическое давление.

3.3.3. Свойства растворов полиэлектролитов

Наиболее ярко влияние зарядов проявляется при изучении вязкостных свойств полиэлектролитов. Рассмотрим зависимость вязкости раствора желатины (белка) от рН среды (рис. 3.12). Минимальной вязкостью обладают растворы при рН 4,7, отвечающем изоэлектрической точке. В изоэлектрическом состоянии число диссоциированных кислотных и основных групп макромолекулы амфолита равно и минимально, вследствие чего суммарный заряд макромолекулы равен нулю. При этих условиях для цепи характерны свернутые конформации.

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



В обоих случаях цепь разворачивается в результате возникновения и отталкивания одноименных зарядов в ней. Это приводит к значительному возрастанию вязкости раствора. По достижении определенной степени диссоциации кислотных или основных групп, равной примерно 0,8, вязкость раствора при дальнейшем изменении рН начинает уменьшаться. Это проис-

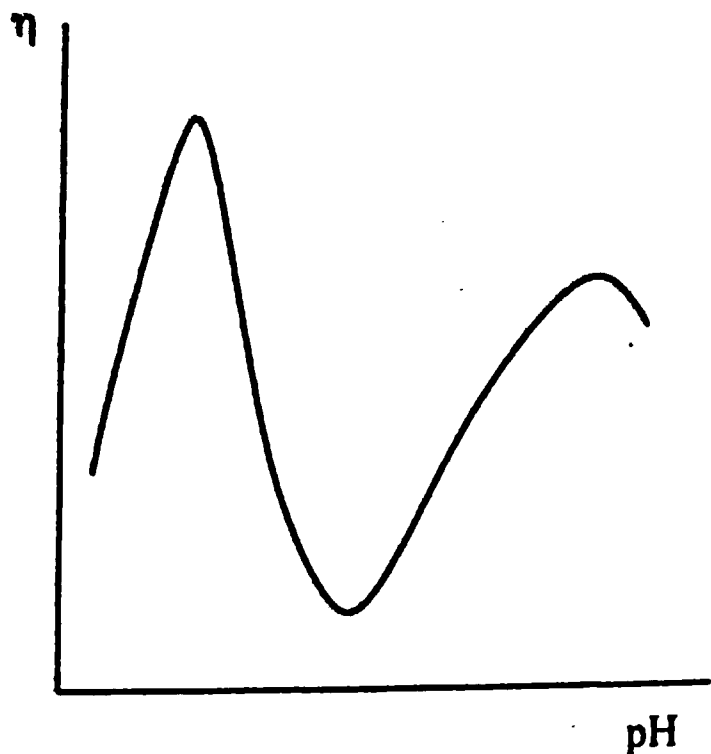


Рис. 3.12. Вид зависимости вязкости раствора амфотерного полиэлектролита (раствор желатины) от рН среды

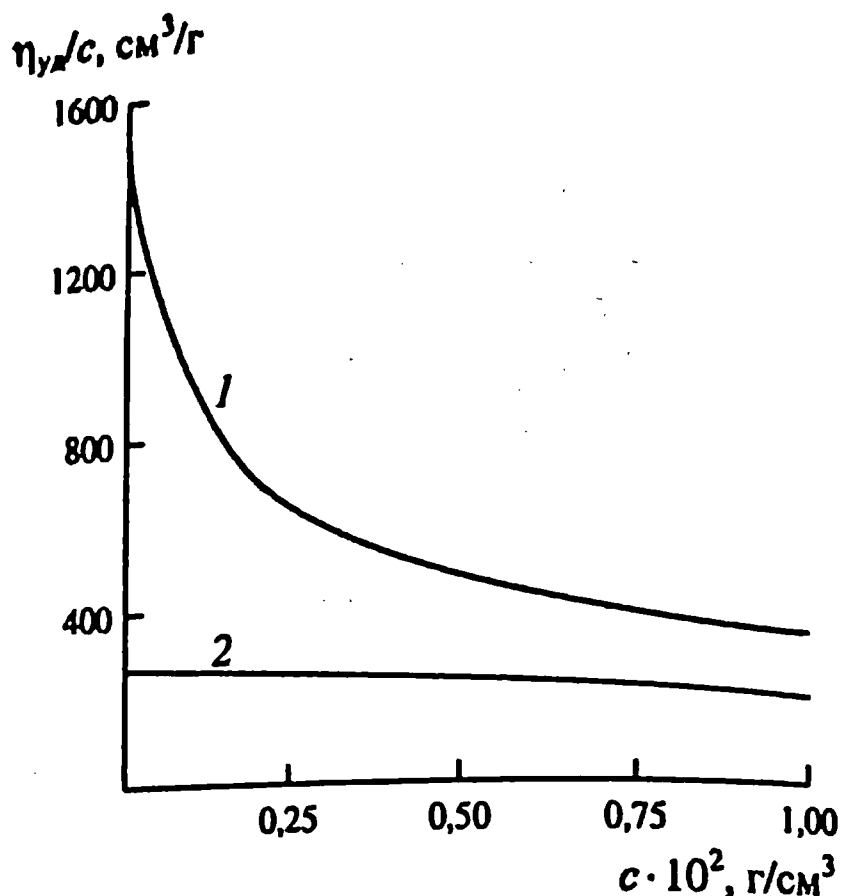


Рис. 3.13. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиэлектролита: 1 – водный раствор поли-4-винил-N-бутилпиридиний-бромиды, 2 – то же, с добавкой KBr

ходит из-за уменьшения электростатического отталкивания зарядов цепи вследствие их экранирования противоионами добавляемого электролита.

Взаимодействие полииона с низкомолекулярными противоионами приводит также к необычному виду зависимости приведенной вязкости раствора полиэлектролита от концентрации. Из рис. 3.13 видно, что с уменьшением концентрации раствора полиэлектролита его приведенная вязкость не уменьшается, как в случае растворов электронейтральных полимеров, а увеличивается. Этот эффект объясняется тем, что разбавление раствора приводит к уменьшению степени экранирования заряда полииона. В результате электростатическое отталкивание зарядов цепи увеличивается, и она разворачивается. Описанный эффект получил название полиэлектролитного набухания. Он может быть устранен добавками электролита, ионы которого вызывают дополнительное экранирование зарядов полииона.

Благодаря взаимодействию полиионов с противоионами, поликислоты и полиоснования являются более слабыми полиэлектролитами по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Так, в процессе титрования полиакриловой кислоты отрыв ионов водорода затрудняется из-за возрастающего притяжения их к полианиону. Поэтому поликислота ведет себя по мере дальнейшего ее титрования как все более слабый полиэлектролит.

В случае полимерного основания, например поливинилпиридина, по мере протонирования основных групп положительно заряженная цепь все сильнее отталкивает ионы водорода, в результате ее основность уменьшается. Отсюда понятно, что измеряемая константа диссоциации полиэлектролита является усредненной, кажущейся величиной. От величины молекуляр-

ной массы полиэлектролита его кажущаяся константа диссоциации не зависит, за исключением области очень малых значений молекулярных масс.

Большое теоретическое и практическое значение имеют данные потенциометрического титрования полиэлектролитов. С их помощью могут быть рассчитаны электростатические характеристики полиэлектролитов и определены области рН, в которых они наиболее эффективно могут быть использованы в качестве ионообменников. Рассмотрим характерные особенности кривых потенциометрического титрования полиэлектролитов на примере поликислот. При малых концентрациях растворенного вещества в термодинамических выражениях могут быть использованы не активности, а аналитически определяемые концентрации:

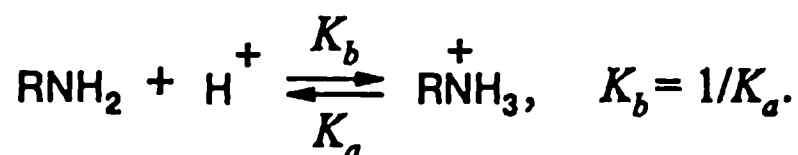
$$K = \frac{[H^+][-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} = [H^+] \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (3.105)$$

где α – степень диссоциации. После логарифмирования получаем:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right), \quad (3.106)$$

где $\text{pH} = -\lg[H^+]$, $\text{p}K_a = -\lg K_a$.

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



Уравнение (3.106) может быть применено к слабым основаниям при замене $\text{p}K_a$ на $\text{p}K_b$. В случае полиэлектролитов электростатическое взаимодействие полиионов с низкомолекулярным ионом, участвующим в кислотно-основном взаимодействии, учитывается введением специального члена в уравнение (3.106). Так, при учете электростатического взаимодействия полианиона с ионом водорода уравнение (3.106) принимает следующий вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^0 + \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) + 0,43\left(\frac{G_{\text{эл}}}{RT}\right), \quad (3.107)$$

где $\text{p}K_a^0 = \text{p}K_a$ при $\alpha \rightarrow 0$. В общем случае величина $G_{\text{эл}}$ может быть определена из данных потенциометрического титрования при известном значении $\text{p}K^0$. Последнее также определяется из данных потенциометрического

титрования в результате экстраполяции зависимости $\text{pH} - \lg\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right) = f(\alpha)$

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

весьма чувствительна к его конформации, микроструктуре цепи, а также на-
личию в растворе ионов низкомолекулярного электролита. Во многих слу-
чаях было обнаружено, что величина $G_{эл}$ пропорциональна $\lg \alpha / (1 - \alpha)$ в
области $0,1 < \alpha < 0,9$. Это означает, что кривые потенциометрического
титрования большинства полиэлектролитов описываются уравнением:

$$pH = pK^0 + n \cdot \lg \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right), \quad (3.108)$$

где $n > 1$, причем, величина отклонения n от единицы характеризует вели-
чину электростатического эффекта.

На рис. 3.14 приведены кривые потенциометрического титрования сте-
реорегулярной полиакриловой кислоты и ее низкомолекулярного аналога –
пропионовой кислоты. Как и следовало ожидать, полиакриловая кислота яв-
ляется более слабой по сравнению с пропионовой. Ее кривые потенциометри-
ческого титрования располагаются в области более высоких значений pH.
Вид кривых потенциометрического титрования зависит от микроструктуры
цепи полиэлектролита. Полион с фиксированными зарядами стремится
принять форму спирали – в случае изотактической цепи и форму плоского
вытянутого зигзага в случае синдио- или атактической цепи. Изотактиче-
ская цепь характеризуется более высокой плотностью заряда. Следова-
тельно, при одинаковых значениях α энергия электростатического взаимодейст-
вия такой цепи с противоионами будет наибольшей по сравнению с цепями
другой микроструктуры, а кривая потенциометрического титрования рас-
положена правее (кривая 3).

Термодинамические свойства раство-
ров полиэлектролитов заметно отлича-
ются от термодинамических свойств
растворов низкомолекулярных элек-
тролитов. Специфичным для раство-
ров полиэлектролитов является так
называемое равновесие Доннана или
мембранное равновесие. Равновесие
Доннана устанавливается в системах,
имеющих границу раздела и содержа-
щих ионы, способные и неспособные
переходить через эту границу. К по-
следним относятся полиионы и орга-
нические ионы большого размера.
Равновесие Доннана с участием поли-
ионов, например полианионов, может
возникнуть в двух типах систем:

а) раствор полиэлектролита M^+R^- -
разделен с раствором низкомолекуляр-
ного электролита M^+A^- полупрони-
цаемой перегородкой;

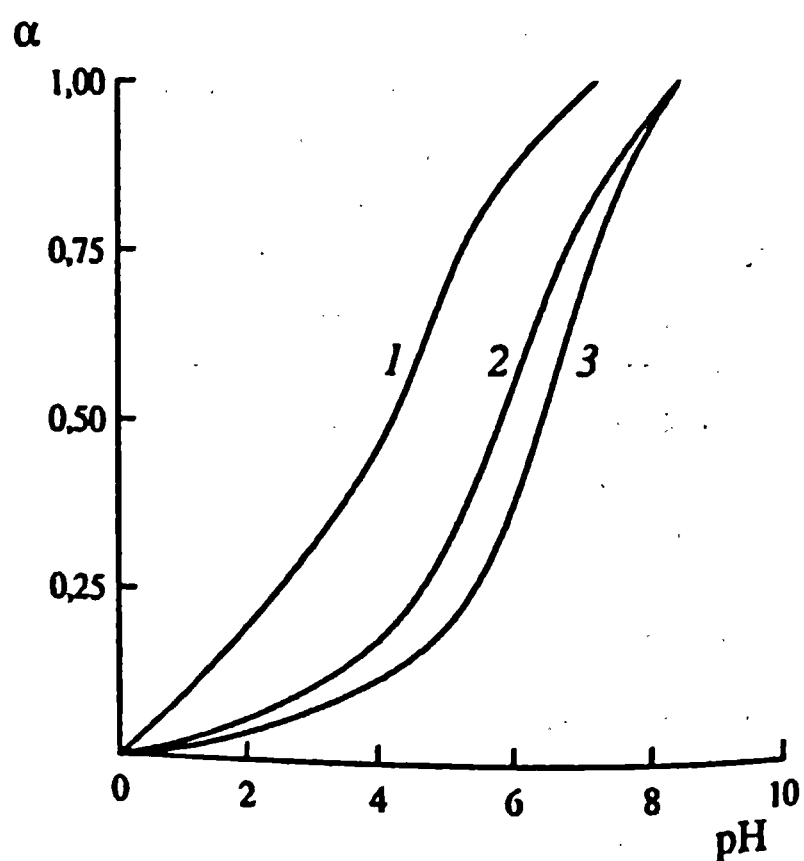


Рис. 3.14. Кривые потенциометриче-
ского титрования растворов:
1 – пропионовой кислоты в воде;
2, 3 – синдио- и изотактической поли-
акриловой кислоты в воде

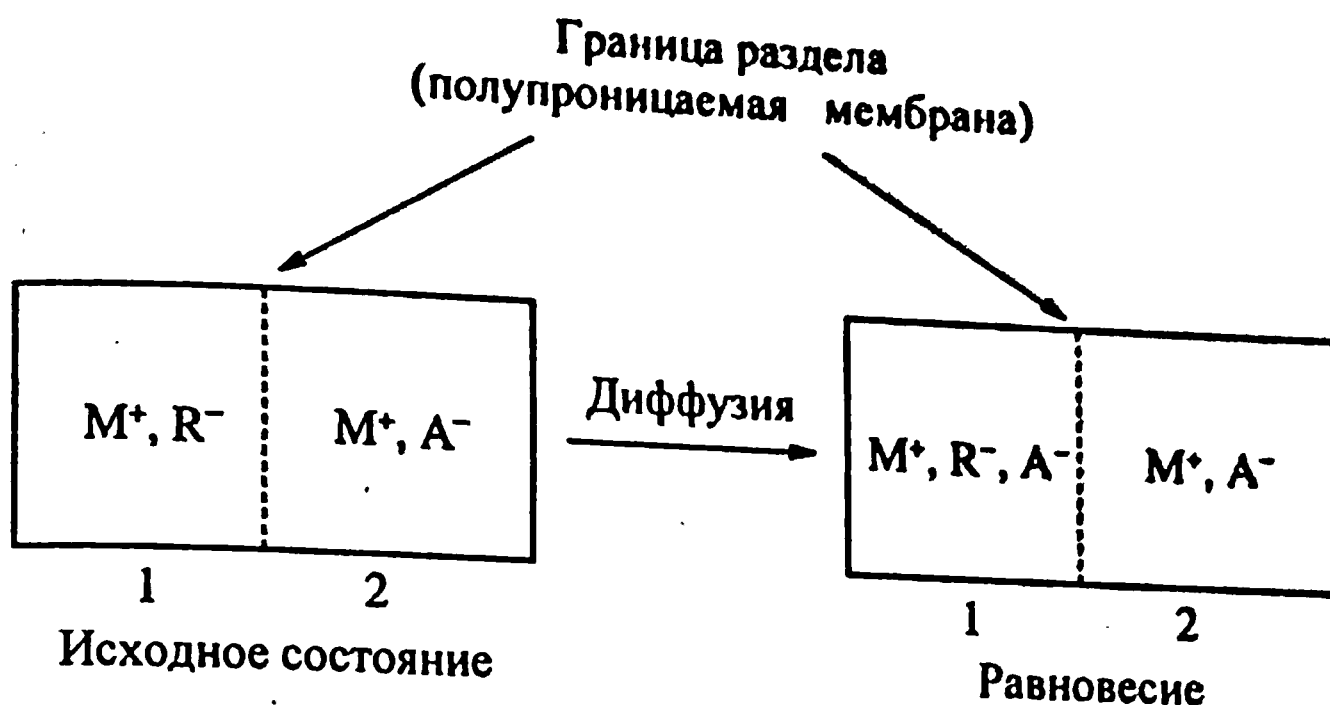


Рис. 3.15. К равновесию Доннана

б) ограниченно набухший «сшитый» полиэлектролит M^+R^- (гель) находится в растворе низкомолекулярного электролита M^+A^- .

В обоих случаях систему можно представить следующей условной схемой (рис. 3.15), где R^- – полианионы, не способные переходить из области 1 в область 2; M^+ , A^- – низкомолекулярные ионы, способные диффундировать через границу раздела областей 1 и 2.

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

$$([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_1 = ([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_2. \quad (3.109)$$

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

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2. \quad (3.110)$$

Обозначим исходную молярную концентрацию ионогенных групп полиэлектролита c_1 , электролита c_2 . До установления равновесия часть низкомолекулярного электролита перейдет из области 2 в область 1, вследствие чего его концентрация в области 2 уменьшится на Δc . На эту же величину возрастет концентрация иона M^+ в области 1. После подстановки принятых значений концентраций в уравнение (3.110) получаем:

$$[(c_1 + \Delta c) \cdot \Delta c]_1 = [(c_2 - \Delta c)^2]_2, \quad (3.111)$$

откуда:

$$\Delta c = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (3.112)$$

Анализ выражения (3.111) приводит к трем возможным результатам:

$$c_1 \gg c_2, \quad \Delta c \rightarrow 0;$$

$$c_1 \ll c_2, \quad \Delta c = \frac{c_2}{2};$$

$$c_1 = c_2, \quad \Delta c = \frac{c_2}{3}.$$

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

Растворы полиэлектролитов еще более далеки от идеальных по сравнению с растворами электронейтральных полимеров. Это связано, в первую очередь, с наличием в них противоионов. Поэтому величины коллигативных свойств растворов (т. е. зависящих от числа частиц) определяются вкладом как полиионов, так и противоионов, причем вклад последних более существенен.

Рассмотрим в качестве примера осмотическое давление растворов полиэлектролитов. В первом приближении неидеальность таких растворов можно связать только с наличием низкомолекулярных противоионов. Тогда:

$$\pi = cRT + \Phi c \bar{r} \alpha RT = cRT(1 + \alpha \bar{r} \Phi), \quad (3.113)$$

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

3.4. Жидкокристаллическое состояние полимеров

3.4.1. Природа жидкокристаллического состояния вещества

Структура веществ в жидкокристаллическом состоянии является промежуточной между структурой жидкости и кристалла. Это промежуточное состояние называется мезомерным, от «мезос» – промежуточный. Существует несколько типов мезофаз:

жидкие кристаллы, которые могут быть названы позиционно неупорядоченными кристаллами или ориентационно упорядоченными жидкостями, числе жесткоцепными макромолекулами;

пластические кристаллы, образуемые молекулами с малой анизотропией формы, полимерными глобулами, для них характерно наличие позиционно-го и отсутствие ориентационного порядка;

кондис-кристаллы, образуемые гибкоцепными макромолекулами и органическими циклическими структурами.

Молекулы или фрагменты макромолекул, образующие мезофазы, называются мезогенными, а соответствующие кристаллы – мезоморфными. Наиболее общее свойство жидких кристаллов состоит в анизотропии свойств, что приводит, в частности, к их помутнению. Именно благодаря этой особенности, жидкие кристаллы были открыты в конце XIX в. Ф. Рейнитцером – при понижении температуры жидкое вещество холестерилбензоат мутнело и затем при ее повышении становилось прозрачным. Существование температуры просветления является одним из характерных признаков наличия жидкокристаллического упорядочения. Другим характерным признаком образования мезофазы является незначительный тепловой эффект. Тип молекулярной упаковки, ее характерный рисунок – «текстура», определяются в поляризационном микроскопе. Параметры жидкокристаллической структуры определяются рентгеноструктурным анализом. Жидкие кристаллы, образующиеся в расплавах при плавлении кристаллических тел, называют термотропными. Жидкие кристаллы, возникающие в растворах при изменении их концентрации, называют лиотропными.

Первыми учеными, которые предсказали возможность образования полимерами мезофазы, были В. А. Каргин и П. Флори. В 1960-х гг. жидкокристаллическое упорядочение было обнаружено сначала для жесткоцепных, затем для гибкоцепных полимеров. Важным преимуществом жидкокристаллических полимеров перед низкомолекулярными жидкими является способность первых к стеклованию, благодаря чему жидкокристаллическая структура фиксируется в твердом состоянии. Данное обстоятельство существенно расширяет области практического использования рассматриваемого явления, в частности, в устройствах для записи и хранения информации.

Основным критерием возможности перехода полимеров в мезоморфное состояние является отношение длины сегмента или фрагмента заместителя к диаметру $x = L/d \gg 1$, которому удовлетворяют ароматические полиамиды, эфиры целлюлозы, α -спиральные полипептиды, ДНК, гребнеобразные полимеры и др. Приведенное характерное отношение позволяет рассчитать концентрацию фазового перехода:

$$\varphi_2^* = A/x, \quad (3.114)$$

где A – постоянная, равная 5–10. Это соотношение хорошо выполняется для лиотропных систем, т. е. растворов жесткоцепных полимеров с различными механизмами гибкости – персистентным, поворотным-изомерным, свободно сочлененным.

Известны три основных вида кристаллической фазы: нематическая, смектическая и холестерическая (рис. 3.16). В первой молекулы стремятся ориентироваться вдоль одного преимущественного направления; во второй – вдоль преимущественного направления, представленного спиралью; в третьей – наряду с ориентацией молекул, имеется дальний трансляционный порядок в одном или нескольких измерениях, другими словами, слоистая упорядоченность.

Жидкокристаллическая фаза может образовываться в растворах и расплавах жесткоцепных полимеров, а также сополимерах, макромолекулы которых содержат гибкие и жесткие участки. Жидкокристаллическое упорядочение полимеров полифосфазена, полидиэтилсилоксана и полидипропилсилоксана, которые явно не соответствуют критерию $L \gg d$, заставило предположить, что в определенных условиях возможно ожесточение цепи, самопроизвольное ее распрямление и последующая укладка в так называемую

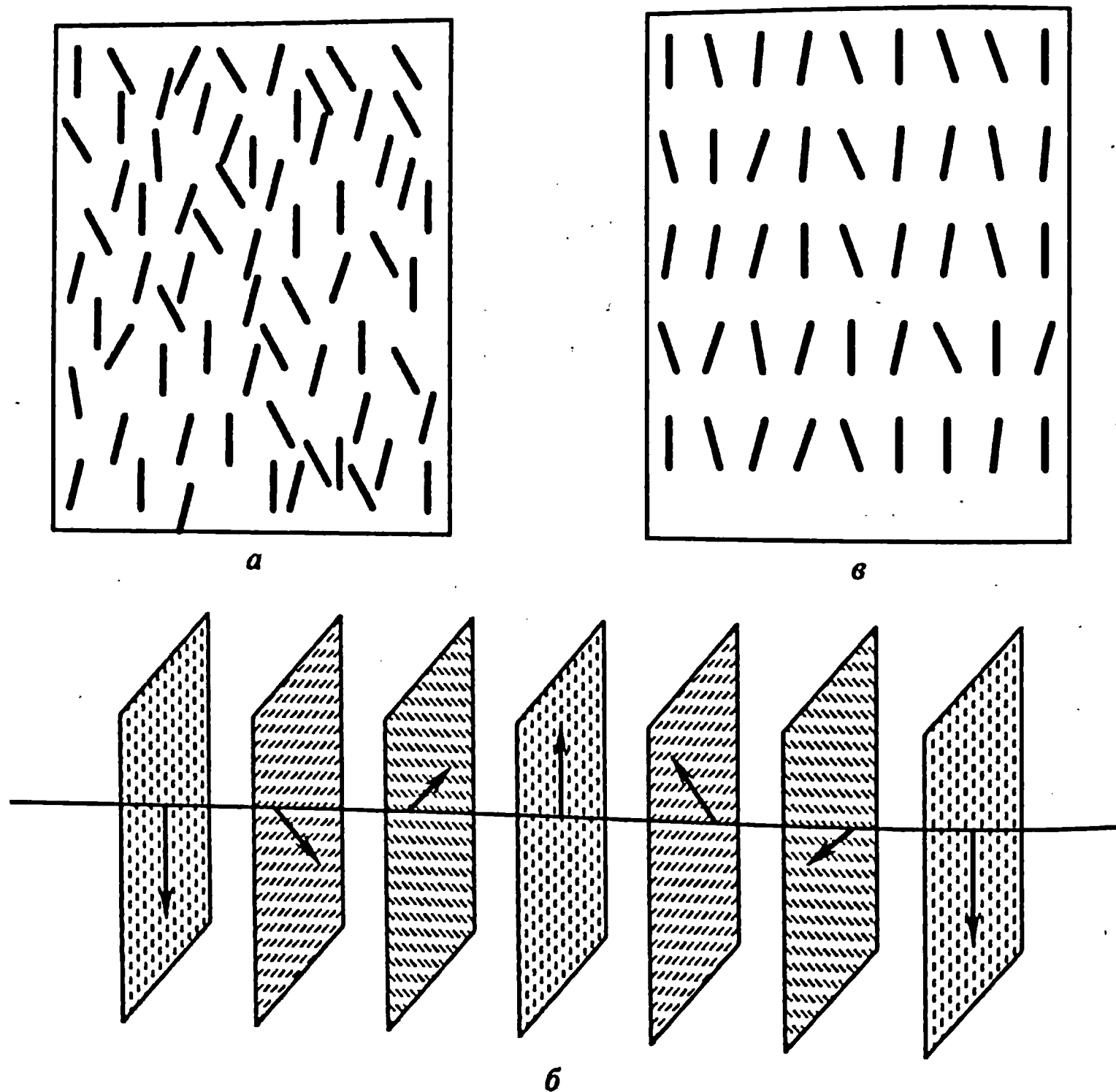


Рис. 3.16. Три типа жидкокристаллического упорядочения: а – нематическое, б – смектическое; в – холестерические жидкие кристаллы. Стрелкой указано направление директора – вектора преимущественной ориентации

мый кондис-кристалл. Под этим термином понимается конформационно разупорядоченный кристалл с вытянутыми цепями.

Первая теория жидкокристаллического нематического упорядочения полимеров предложена Л. Онзагером в 1949 году для модельного раствора цилиндрических длинных стержней длиной L и диаметром d при условии $L \gg d$. Если в растворе объемом V содержится N стержней, то их концентрация c и объемная доля φ соответственно равны:

$$c = \frac{N}{V}, \quad \varphi = \frac{\pi c L d^2}{4}. \quad (3.115)$$

Вследствие теплового движения макромолекул ориентация их длинных осей вдоль одного направления при жидкокристаллическом упорядочении не может быть строгой, их распределение по направлениям относительно заданного характеризуется функцией распределения $f(\vec{u})$. Для рассматриваемой системы произведение $c f(\vec{u}) d\Omega$ равно числу стержней в единице объема с направлениями, лежащими внутри малого телесного угла $d\Omega$ вокруг вектора \vec{u} . Вектор \vec{u} может принимать любое направление, при этом, для изотропного раствора $f(\vec{u}) = \text{const}$, для упорядоченного $f(\vec{u})$ имеет максимум при направлении \vec{u} , совпадающим с направлением ориентации.

В теории Онзагера функция Гиббса раствора стержней выражается суммой трех слагаемых:

$$G = G_1 + G_2 + G_3, \quad (3.116)$$

где G_1 представляет вклад в функцию Гиббса, связанный с перемещением стержней, G_2 учитывает энтропийные потери, неизбежные при переходе к упорядоченному состоянию. Наибольший интерес представляет третье слагаемое G_3 , относящееся к функции Гиббса (свободной энергии) взаимодействия стержней. Согласно Онзагеру,

$$G_3 = cNT \iint f(\vec{u}_1) f(\vec{u}_2) B(\gamma) d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (3.117)$$

где $B(\gamma)$ – второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, длинные оси которых составляют между собой угол γ . В данном случае взаимодействие стержней ограничивается лишь их возможным отталкиванием вследствие взаимной непроницаемости. Поэтому величина $B(\gamma)$ равна объему, исключенному одним стержнем для движения другого. Из рис. 3.17 следует, что исключенный объем и, следовательно, $B(\gamma)$ равны:

$$B(\gamma) = L^2 d |\sin \gamma|, \quad (3.118)$$

что соответствует параллелепипеду, изображенному на рис. 3.17.

Из (3.118) видно, что при $\gamma \rightarrow 0$, $G_3 \rightarrow 0$, следовательно, ориентационное упорядочение или, другими словами, параллельное друг другу расположение стержней термодинамически выгодно, т.к. оно приводит к уменьшению функции Гиббса системы. Этот вывод имеет общий характер. Тип молеку-

лярной упаковки мезофазы, ее текстура, сколь бы она ни была причудливой, всегда соответствуют минимальному значению функции Гиббса.

В теории Онзагера получены следующие конечные результаты.

1. Ориентационное упорядочение в растворе длинных жестких стержней является фазовым переходом второго рода.
2. При $\varphi < \varphi_i$ раствор изотропен, при $\varphi > \varphi_a$ – анизотропен, при $\varphi_i < \varphi < \varphi_a$ раствор разделяется на две фазы – изотропную и анизотропную.
3. Области перехода связаны с характеристиками асимметрии макромолекулы:

$$\varphi_i = 3,34 \frac{d}{L}, \quad \varphi_a = 4,49 \frac{d}{L}, \quad \frac{\varphi_a}{\varphi_i} - 1 = 0,34. \quad (3.119)$$

Жидкокристаллическое упорядочение в растворе жестких стержней было теоретически изучено также Флори на основе решеточной модели раствора. Им выведено следующее соотношение, связывающее критическую концентрацию φ_2^* и параметр асимметрии x :

$$\varphi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x} \right). \quad (3.120)$$

При достижении концентрации стержней или стержнеподобных жесткоцепных макромолекул, равной φ_2^* , раствор разделяется на две фазы – изо-

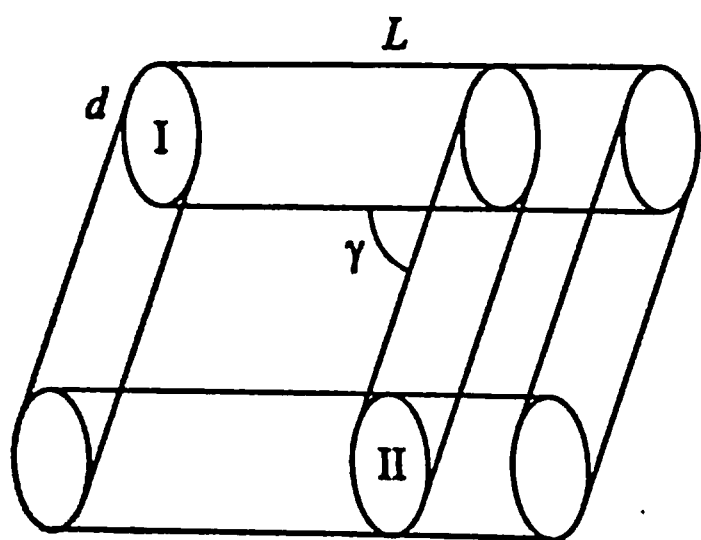


Рис. 3.17. К расчету исключенного объема стержнеобразных макромолекул, $L \gg d$

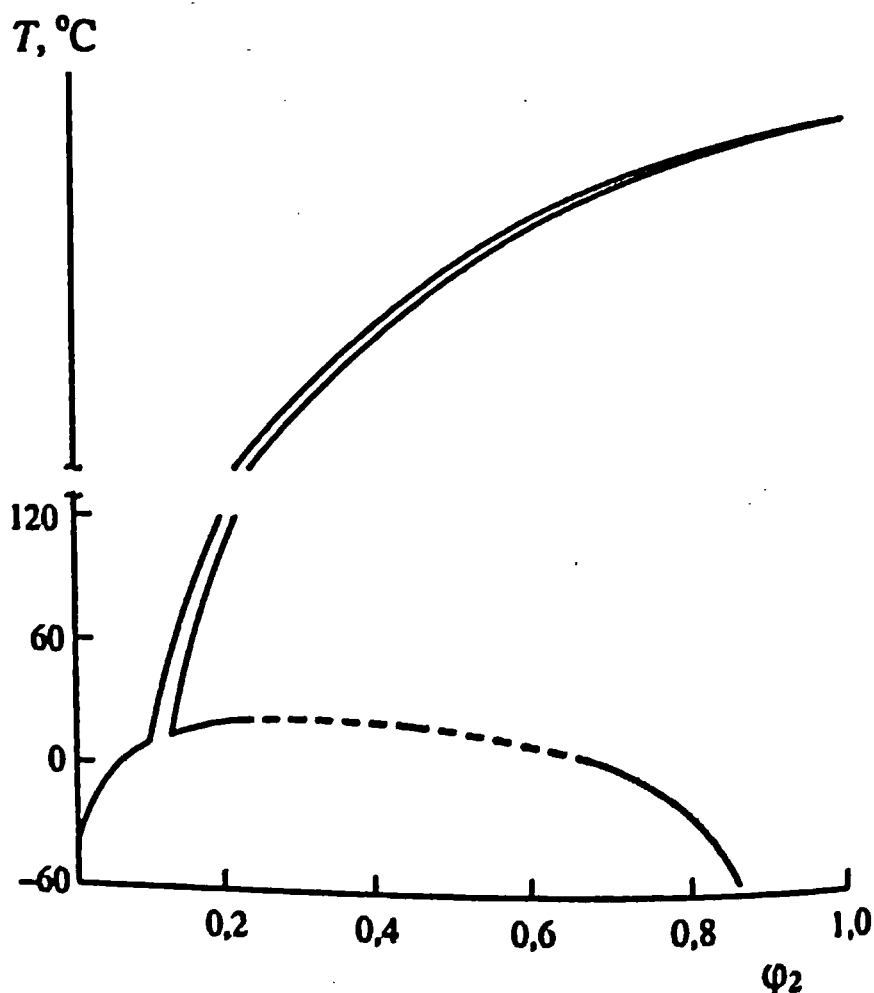


Рис. 3.18. Диаграмма фазового состояния системы поли-γ-бензил-L-глутамат – диметилформамид в координатах состав – температура (φ_2 – объемная доля полимера; пунктиром показана область недостоверных данных)

тропную и анизотропную (жидкокристаллическую). С увеличением $\varphi_2 > \varphi_2^*$ относительное количество первой убывает, второй – возрастает, в пределе раствора с жидкокристаллическим упорядочением. Общий вид фазовой диаграммы получен впервые Флори. Ей соответствует приведенная на рис. 3.18 γ -бензил-*L*-глутамата. Левая верхняя часть диаграммы соответствует изотропной фазе, правая верхняя – анизотропной фазе, средняя часть, ограниченная кривыми, отвечает сосуществованию изотропной и анизотропной фаз.

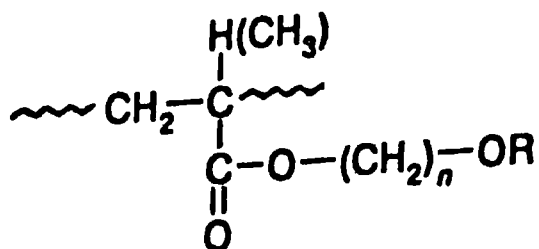
Для диаграмм подобного рода характерно существование узкого коридора фазового расслоения. Считается, что он должен сходиться в точке, отвечающей гипотетической температуре перехода полимера из изотропного в жидкокристаллическое состояние. Ясно, что эта точка должна быть расположена в правом верхнем углу диаграммы, отсюда следует, что с повышением температуры коридор должен сужаться и поворачивать вправо. При повышении температуры выше 15°C (начало коридора) отношение концентраций полимера в сосуществующих изотропной и анизотропной фазах отличается относительно мало – $(\varphi_2)_{\text{из}}/(\varphi_2)_{\text{аниз}} = 1,5$. Этот результат был предсказан Флори. При $T < 15^\circ\text{C}$ в широкой двухфазной области концентрация полимера в анизотропной фазе ($\varphi_2 \approx 0,7 - 0,85$) значительно выше по сравнению с изотропной ($\varphi_2 \approx 0,01 - 0,05$).

3.4.2. Влияние температуры и полей на жидкокристаллические системы

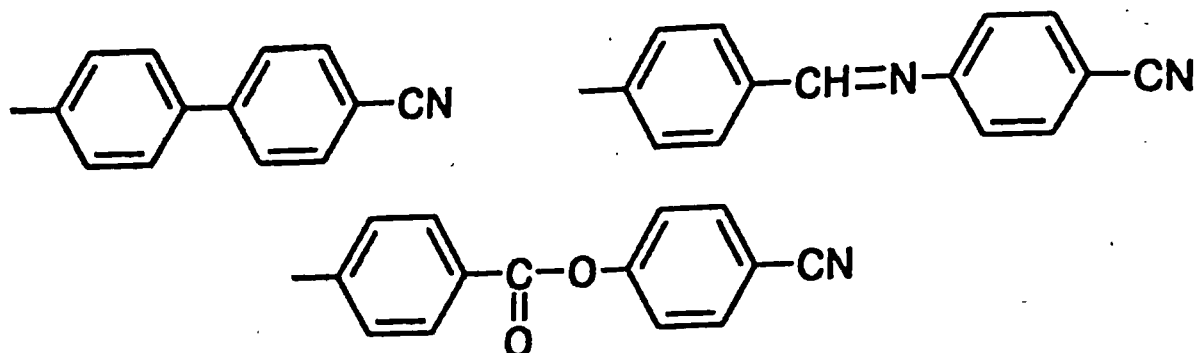
Шаг холестерической спирали l имеет порядок длины волны видимого света и зависит от температуры. Кроме того, соответствующие мезофазы способны селективно отражать свет с длиной волны $n l$, где n – средний коэффициент преломления. Поэтому цвет холестерического материала зависит от температуры, что широко используется при создании термоиндикаторов. Жидкие кристаллы способны претерпевать структурные превращения под действием электрического и магнитного полей. В основе так называемых полевых электро- и магнитооптических эффектов, нашедших практическое применение, лежит переориентация директора L , т. е. оптической оси определенного объема жидкого кристалла под действием поля. Непосредственной причиной ориентации является анизотропия электрических и магнитных свойств среды. Переориентация вызывает упругие деформации жидкого кристалла, которые ей препятствуют. Поэтому переориентация наступает при определенных значениях напряженности электрического и магнитного полей, которые зависят от анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ и диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$.

Поведение гребнеобразных полимеров во внешних полях напоминает реакцию на них низкомолекулярных жидких кристаллов. В расплавах гребнеобразных полимеров, строение которых приведено ниже, полевые эффекты обусловлены ориентационными процессами в жидкокристаллической фазе,

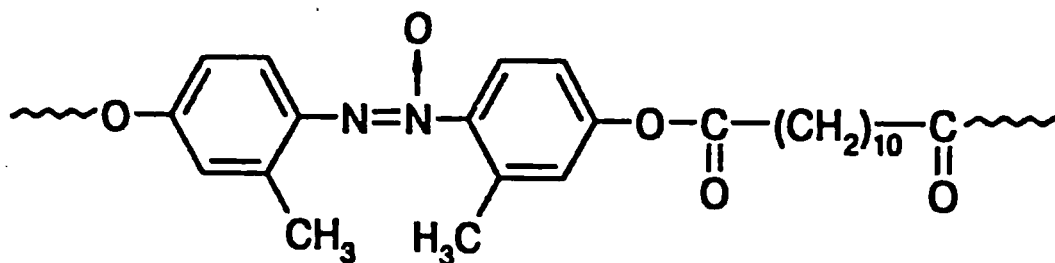
образованной ответвлениями (гребнями), для которой характерна диэлектрическая и диамагнитная анизотропия:



где R:



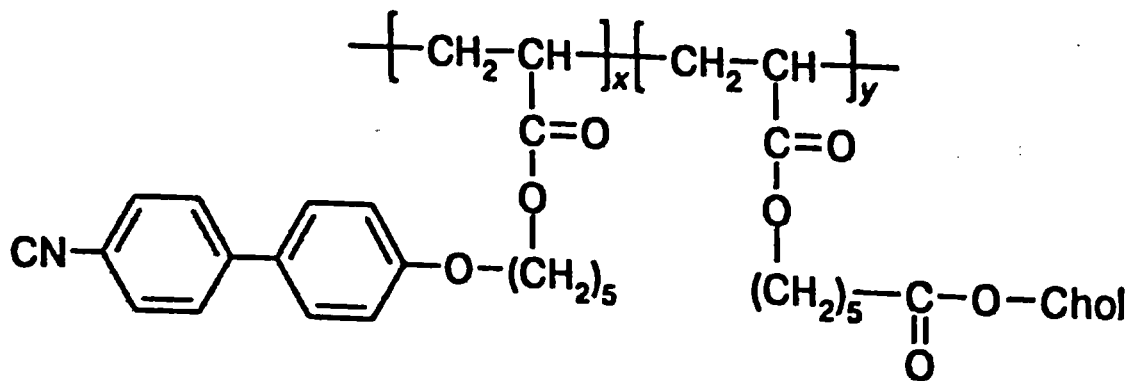
Взаимодействие боковых групп с внешним полем приводит к движению сегментов основной цепи, что, однако, не отражается на ориентации макромолекулы в целом. Принципиально иной результат наблюдается в том случае, когда мезогенные группы включены в состав линейной цепи. На примере нематического азоксипроизводного полиэфира рентгенографическим методом была доказана ориентация макромолекул линейного полимера в магнитном поле напряженностью 1,17 Тл. Аналогичные результаты были получены и для других жидкокристаллических полимеров, при этом было замечено:



а) эффект ориентации уменьшается с увеличением числа групп $-\text{CH}_2-$ в гибкой развязке (блоке) основной цепи;

б) упорядочение структуры линейных полимеров за счет мезогенных групп в основной цепи приводит к повышению упругих характеристик.

В холестерических сополимерах, подобных представленному ниже,



где Chol – холестеринный фрагмент, структурные превращения, вызванные действием электрического поля, приводят к раскрутке спирали. Необходимым условием является значительное $\Delta\epsilon$, что обеспечивается введением в

цепь звеньев, содержащих полярные группы $-\text{CN}$ (звенья второго типа обеспечивают холестерический тип мезофазы). На первом этапе изменяется ориентация спирали в целом – от положения, нормального к плоскости пленки, к положению вдоль плоскости пленки. На втором этапе происходит раскрутка спирали и формирование смектической мезофазы.

Структурные изменения и ориентационные процессы, протекающие в жидкокристаллической фазе под действием полей, приводят к изменению ее прозрачности и окраски. Данное обстоятельство широко используется в технике при создании различных индикаторных устройств. Жидкокристаллическим полимерам трудно конкурировать в данной области с низкомолекулярными соединениями из-за малого быстрогодействия. Однако, их способность к последующей фиксации вновь образованной структуры в застеклованной матрице позволяет использовать жидкокристаллические полимеры при разработке материалов для записи и хранения информации.

3.4.3. Вязкость растворов жидкокристаллических полимеров

Жидкокристаллическое упорядочение в растворах приводит к появлению максимума на зависимости вязкости от концентрации. На рис. 3.19 приведена подобная зависимость для растворов поли-*n*-бензамида различной молекулярной массы. В области критических концентраций, отвечающих жидкокристаллическому упорядочению раствора, наблюдается четкий максимум, положение которого закономерно связано с молекулярной массой для предельно жестких полимеров:

$$c^* \sim 1/M, \quad (3.121)$$

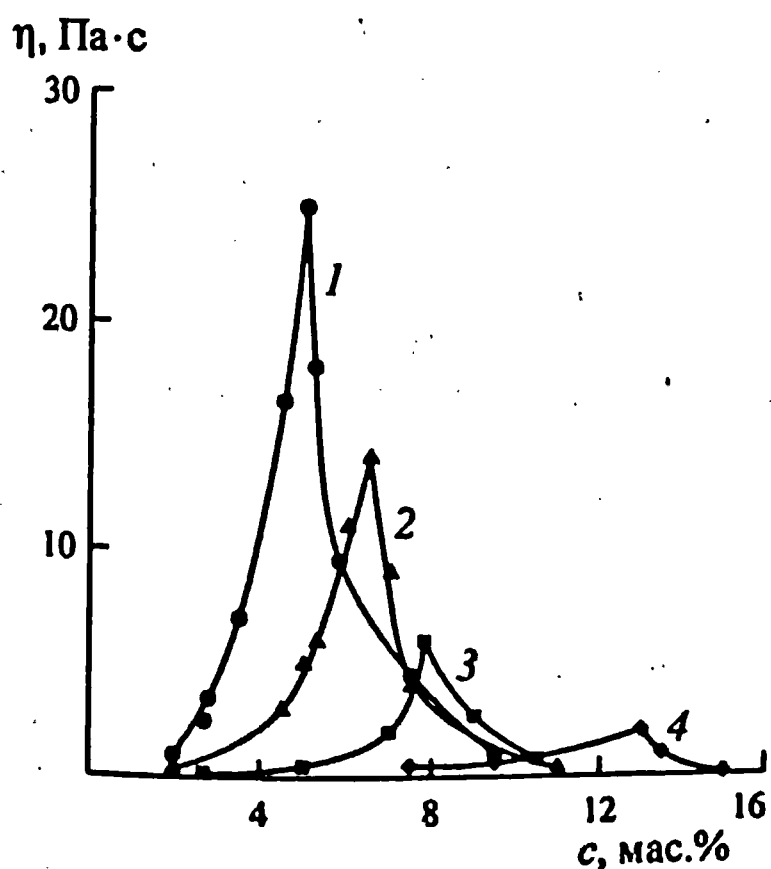


Рис. 3.19. Концентрационные зависимости вязкости для растворов поли-*n*-бензамида с $M \cdot 10^{-3}$: 1 – 29,4; 2 – 22,2; 3 – 17,5, 4 – 11,0

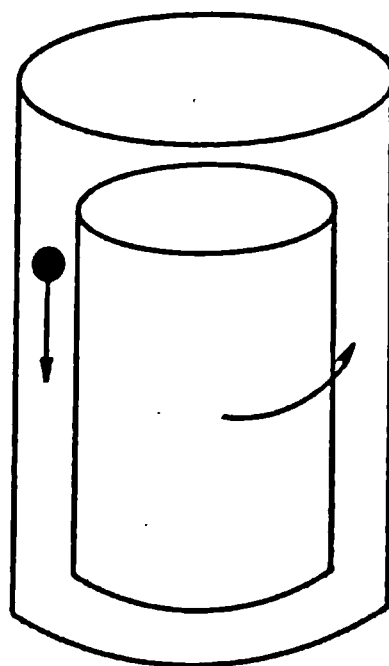


Рис. 3.20. Схема определения поперечной и продольной вязкости раствора поли-*n*-бензамида при $\gamma_1 \rightarrow 0$ $\eta_t/\eta_l \rightarrow 6$

и асимметричностью сегмента $x = L/d$ для менее жестких:

$$c^* \sim 1/x.$$

(3.122)

В анизотропных растворах жидкокристаллических полимеров вязкость зависит от направления движения. В одном из опытов «поперечная» вязкость определялась путем измерения крутящего момента на подвижном цилиндре вискозиметра, продольная – по скорости падения шарика в зазоре между цилиндрами (рис. 3.20). Для анизотропных растворов поли-*n*-бензамида были получены зависимости $\eta_{||}$ и η_{\perp} от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, сильно отличающиеся при малых значениях последнего. Для изотропных растворов значения $\eta_{||}$ и η_{\perp} были одинаковы для всех скоростей сдвига.

3.4.4. Высокопрочные и высокомодульные волокна из жидкокристаллических полимеров

Впервые высокопрочные и высокомодульные волокна из растворов жидкокристаллических полимеров поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталата были получены в 1960-х гг. Синтез этих полимеров описан в разд. 5.6.8. Волокна из *пара*-амидных полимеров объединяются в группу арамидных, волокна из упомянутых выше полимеров получили товарное название «Кевлар» и «Таврон», ставшие к настоящему времени широко известными. В том случае, когда жесткоцепной полимер не плавится вплоть до температуры разложения, формование волокон возможно лишь из лиотропных жидкокристаллических систем, как это имеет место в описанных примерах. К настоящему времени синтезированы термотропные волокнообразующие полимеры – ароматические сополиэферы, ароматические полиазометины. Из расплава указанных полимеров также получены высокопрочные волокна. Однако, их промышленное производство (менее 100 тыс. т в год) освоено в основном первым методом. Область применения – армирование резинотехнических изделий, легкие композиты для авиации и космоса, сверхпрочные тросы, мягкая броневая защита (бронезилеты).

Ароматические полиамиды в процессе синтеза растворяются в амидных растворителях. Для переработки в волокно высаженный и очищенный полимер растворяется в 100 %-ной серной кислоте. Растворению способствует кислотно-основное взаимодействие, так как амиды являются по отношению к кислоте сильными основаниями.

Для того, чтобы усилить ориентационный эффект, обусловленный жидкокристаллическим упорядочением прядильного раствора, формование волокна проводят через воздушную прослойку. Высокая кратность растяжения струй в воздушной прослойке обуславливает значительный дополнительный ориентационный эффект. Оптимальная температура переработки 18–20 %-х растворов полиамидов заключена в пределах 75–85 °С. Высокодиффузионное состояние полимера фиксируется при его попадании в осадительную ванну (водный раствор серной кислоты концентрацией 0–30 %) с низкой температурой (0–5 °С). Из табл. 3.5, где представлены свойства

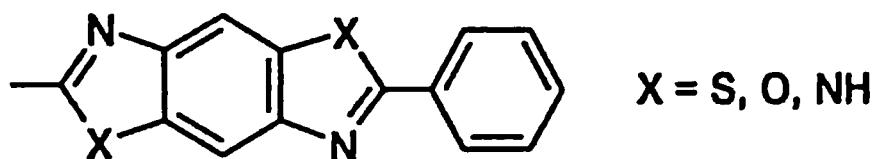
Механические свойства основных типов волокон технического назначения

Показатели	Кевлар-49	Терлон	Нейлон 6,6	Полиэфирное	Вискозное
Разрывная прочность, сН/текс	264	250–260	120	80	55
Разрывное удлинение, %	2,4–4,0	2–4	21,0–25,0	14,5	11,0
Начальный модуль упругости, ГПа	130,0	135–145	5,0–5,5	13,4	16,5
Прочность в узле	30–50	40	60–80	55,0	34

разных типов волокон, видно явное преимущество волокон из жидкокристаллических полимеров (Кевлар-49, Терлон), за исключением такого показателя, как прочность в узле.

Преимущества формования высокопрочных волокон из растворов жидкокристаллических полимеров обусловлены тем, что достигается высокая степень ориентации макромолекулярных цепей и, следовательно, высокие прочностные показатели, благодаря жидкокристаллическому упорядочению прядильных растворов и фильерному вытягиванию. Последующая тепловая обработка приводит к существенному повышению их модуля.

Вслед за арамидными были освоены в производстве высокомодульные волокна из жидкокристаллических растворов гетероциклических полиариленов общей формулы:



получение которых описано в разд. 5.6.8. При X = S получен полимер, превосходящий Кевлар по величине модуля (300 ГПа), что связано с большей жесткостью цепи. Персистентная длина его макромолекул составляет 64 нм против 15–20 нм у арамидов.

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕЛА

4.1. Кристаллические полимеры

4.1.1. Условия кристаллизации. Строение полимерного кристалла

Все полимеры делятся на аморфные и кристаллические. Необходимым условием кристаллизации полимеров является наличие дальнего порядка в расположении звеньев цепи, что наблюдается у стереорегулярных полимеров. Далее должно соблюдаться основное термодинамическое условие самопроизвольного процесса $\Delta G < 0$. Поскольку при кристаллизации имеет место распрямление участков цепи, оно сопровождается уменьшением энтропии, т.е. $\Delta S < 0$. Поэтому энтальпия кристаллизации всегда отрицательна, $\Delta H < 0$. Это обеспечивается тем, что в кристаллических полимерах энергия межмолекулярного взаимодействия больше, чем в аморфных вследствие более плотной упаковки макромолекул. Последняя характеризуется коэффициентом упаковки $K = V_3/V$, где V – общий объем, V_3 – объем полимера (вещества), а $(V - V_3)$ – его свободный объем. Для кристаллических полимеров $K = 0,71 - 0,75$, а для аморфных $K = 0,63 - 0,68$.

Кристаллические полимеры, как правило, не являются однородными и содержат, наряду с кристаллической, аморфную фазу. Поэтому для характеристики таких полимеров используется понятие степени кристалличности, характеризующейся отношением объемов кристаллической и аморфной фаз. Степень кристалличности для большинства полимеров колеблется от 20 до 80 %; она определяется по величине какого-либо физического свойства полимера, различного для кристаллической и аморфной фаз.

Принципиальным является то обстоятельство, что кристаллическую и аморфную фазы полимера никогда не удастся разделить полностью. Оно указывает на двухфазное строение кристаллов полимеров.

В 1958 г. А. Келлером были впервые выделены из разбавленных растворов полиэтилена в ксилоле (0,01–0,1 %) при температурах 80–100 °С пластинчатые ромбовидные монокристаллы. Позже монокристаллы были выделены из разбавленных растворов других полимеров. В электронном микроскопе было видно, что пластинчатые кристаллы состоят из тонких слоев или ламелей толщиной порядка 10–20 нм и линейными размерами, достигающими нескольких микрон. Из рентгенограмм следовало, что оси макромолекул расположены перпендикулярно плоскости первичных пластинчатых ламелей. Поскольку контурная длина макромолекулы на 1–2 порядка превышает толщину ламели, это означает, что макромолекулы в монокристаллах находятся в складчатой конформации.

Складывание макромолекул в кристалле может быть регулярным и нерегулярным. В первом случае (рис. 4.1) макромолекула, после выхода из монокристалла, сразу возвращается обратно. Петля, состоящая из 5–6 атомов, локализована на грани кристалла, здесь же преимущественно располагаются начало и конец цепи. Во втором случае по выходе из монокристалла полимерная цепь изгибается далеко от грани и описывает петлю гораздо большего размера. Вследствие этого она возвращается в моно-

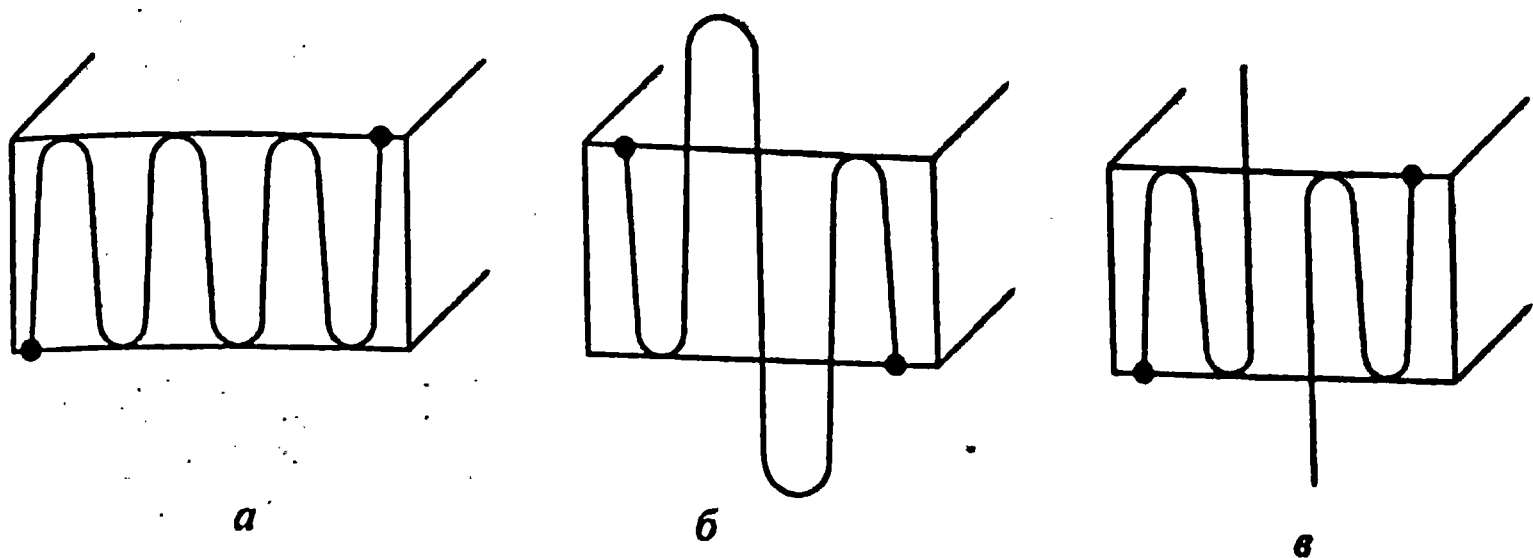


Рис. 4.1. Складывание макромолекул в кристалле:
a – регулярное; *б, в* – нерегулярное

кристалл далеко от места выхода или вообще не возвращается. В последнем случае полимерная цепь может участвовать в построении другого монокристалла. Такие полимерные цепи называются проходными. Так, в изотактическом кристаллическом полипропилене с молекулярной массой $1,54 \cdot 10^6$ макромолекула складывается в одном монокристалле в среднем двадцать пять раз и участвует в построении восемнадцати монокристаллов.

Нерегулярное складывание макромолекул в кристалл встречается гораздо чаще. Оно приводит к тому, что упорядоченные (кристаллические) и неупорядоченные области полимерного тела прочно связаны между собой и образуют единое целое. Именно поэтому кристаллическая и аморфная фазы полимера не могут быть полностью разделены, о чем говорилось выше.

Способ укладки макромолекул в кристаллах определяется условиями кристаллизации. В разбавленных растворах полимеров с относительно небольшой молекулярной массой в маловязких растворителях подвижность макромолекул достаточно высока. В таких случаях складывание цепи происходит в равновесных условиях и является по существу регулярным. Гораздо чаще кристаллизация развивается в условиях малой подвижности макромолекул – из концентрированных растворов или расплавов, при низкой температуре и большой молекулярной массе полимера. В таких условиях скорость укладки макромолекулы в кристалл значительно превышает скорость диффузии ее сегментов и в кристалл входят лишь некоторые из них. Поскольку в концентрированных растворах и расплавах клубки макромолекул перепутаны, в один монокристалл одновременно складываются несколько макромолекул.

Первичные ламели имеют значительную поверхностную энергию, поэтому происходит их агрегация, приводящая к образованию монокристаллов и более сложных надмолекулярных образований. При кристаллизации полимеров из разбавленных растворов пластинчатые монокристаллы обычно образуют структуры типа ступенчатых террас, т. е. они как бы наслаиваются друг на друга. В определенных условиях длина ламелей существенно превосходит их ширину. В этом случае формируются фибриллы – тонкие и протяженные образования в виде лент или игл (нитей). Оси макромолекул в фибриллах расположены перпендикулярно главной оси последних. В том случае, когда макромолекулы не могут складываться, например, в случае

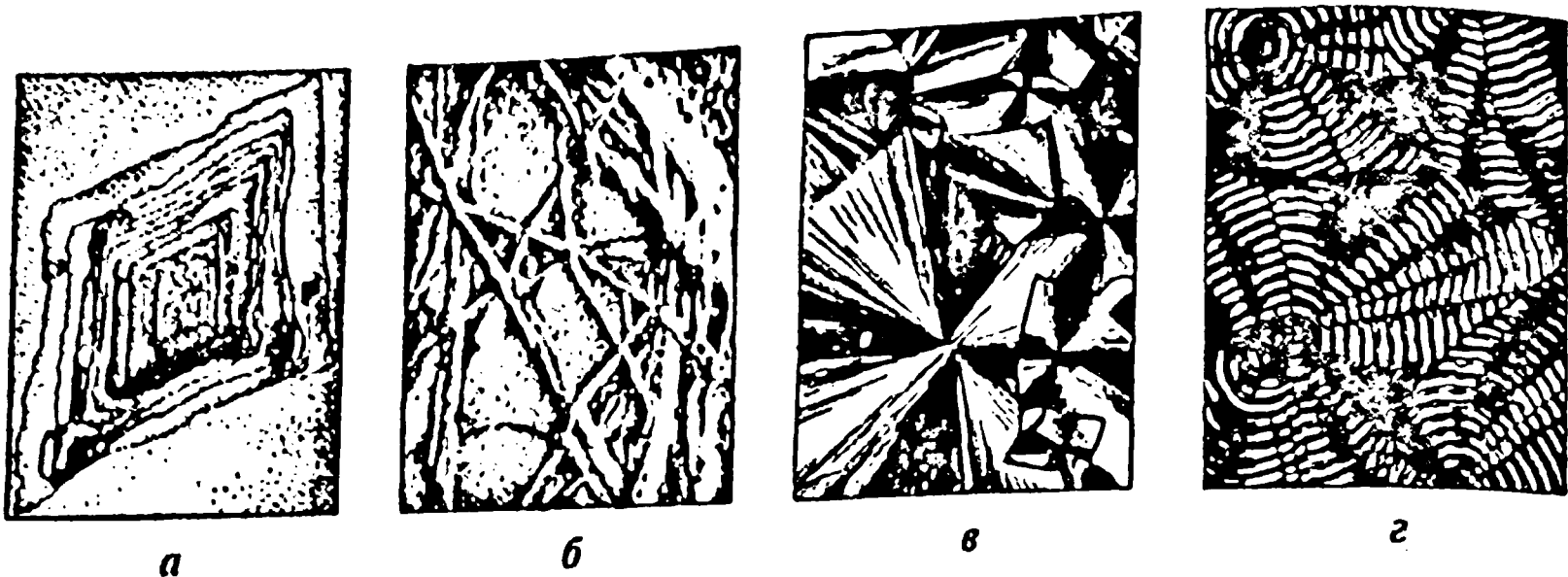


Рис. 4.2. Типы кристаллических образований в полимерах:
a – кристаллит; *б* – фибрилла; *в* – радиальные сферолиты; *г* – кольцевые сферолиты

жесткоцепных полимеров, их оси расположены параллельно главной оси фибриллы.

При кристаллизации из расплава или концентрированного раствора полимера наиболее общим типом вторичного кристаллического образования является сферолит, имеющий кольцевую или сферическую форму и достигающий гигантских размеров – до 1 см. В радиальных (сферических) сферолитах каркас формируется из ленточных кристаллических образований, направленных от центра к периферии. Оси макромолекул в кристаллических областях направлены перпендикулярно радиусу сферолита. В кольцевых сферолитах каркас образован из лент, свернутых в виде спирали. Характерным признаком наличия сферолитов является так называемый «мальтийский крест», хорошо различимый в поляризационном микроскопе.

Частным видом кристаллической структуры полимера является регулярная структура, построенная из сферических полимерных частиц одинакового размера – глобул. Такая структура обнаружена у некоторых полимеров природного происхождения, например, у вируса табачной мозаики. Соответствующие кристаллы называются глобулярными.

Строение рассмотренных структурных образований в кристаллических полимерах представлено на рис. 4.2.

4.1.2. Кинетика кристаллизации

Кристаллизация полимера из расплава возможна в достаточно широком температурном интервале между температурами плавления и стеклования. Из-за малой подвижности макромолекул процесс кристаллизации протекает относительно медленно, в течение нескольких часов. Скорость кристаллизации обычно экстремально зависит от температуры, что иллюстрируется на примере натурального каучука (рис. 4.3). Такая зависимость объясняется трудностью укладки сегментов макромолекул в кристалл при высокой и низкой температурах. В первом случае укладке сегментов препятствует чрезмерно высокая, во втором – чрезмерно малая подвижность.

Большое влияние на процесс кристаллизации полимеров оказывает деформация, поскольку она также влияет на подвижность сегментов макро-

молекул. Выше говорилось, что интенсивное тепловое движение сегментов препятствует кристаллизации. По этой причине кристаллизация натурального каучука при комнатной температуре протекает крайне медленно. Однако, при растяжении на 300% и более этот же каучук кристаллизуется в процессе деформации, которая приводит к фиксации вытянутых конформаций макромолекул. Это явление обратимо и имеет энтропийную природу. Кристаллизация каучука при растяжении приводит к значительному увеличению его прочности. Именно по этой причине механические свойства натурального каучука долгое время оставались существенно лучшими, чем искусственного. И лишь когда был разработан синтез стереорегулярного искусственного каучука, его свойства приблизились к натуральному.

Деформация оказывает также большое влияние на кристаллизацию из расплавов и концентрированных растворов полимеров. При кристаллизации гибкоцепных полимеров в условиях больших растягивающих напряжений происходит выпрямление макромолекул, в результате чего образуются кристаллы с выпрямленными цепями. Следует иметь в виду, однако, что такие структуры являются устойчивыми лишь для жесткоцепных полимеров, в гибкоцепных они разрушаются при возникновении тепловой подвижности сегментов.

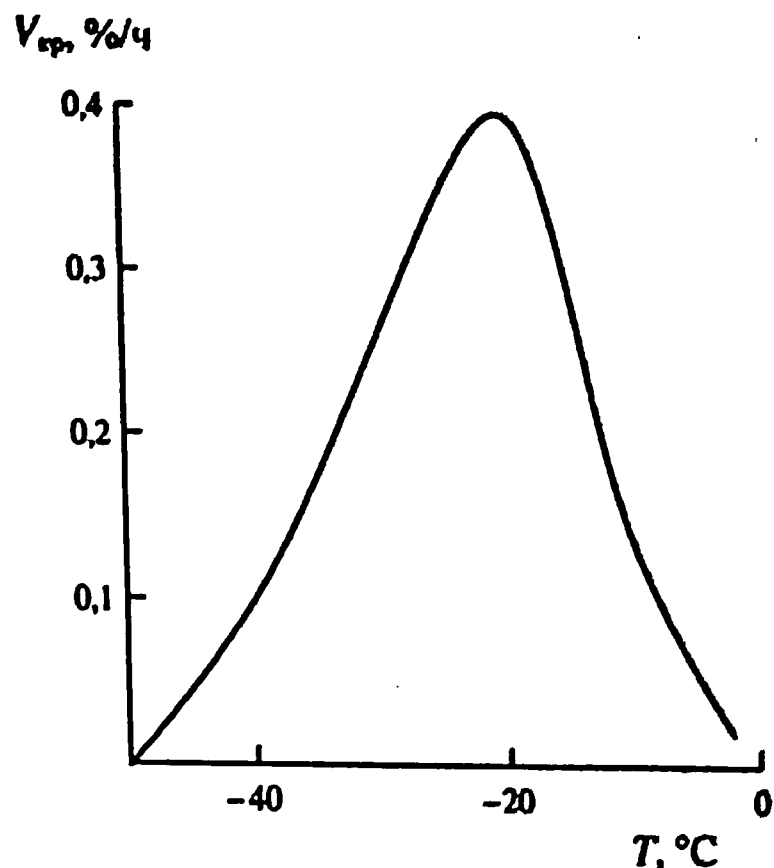


Рис. 4.3. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

4.2. Три физических состояния аморфных полимеров

4.2.1. Термомеханическая кривая

Для аморфных полимеров в зависимости от температуры характерны три различных состояния — стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Первые два относятся к твердому агрегатному состоянию, последнее — к жидкому. Высокоэластическое состояние является специфичным для полимеров.

Температурные области существования различных физических состояний полимеров определяются по зависимости какого-либо свойства от температуры. Наиболее простым и надежным являются дилатометрический и термомеханический методы. В первом случае изучается изменение объема в зависимости от температуры, во втором — деформации. Термомеханический метод был впервые разработан и широко применен для исследования полимеров Каргиным и Соголовой.

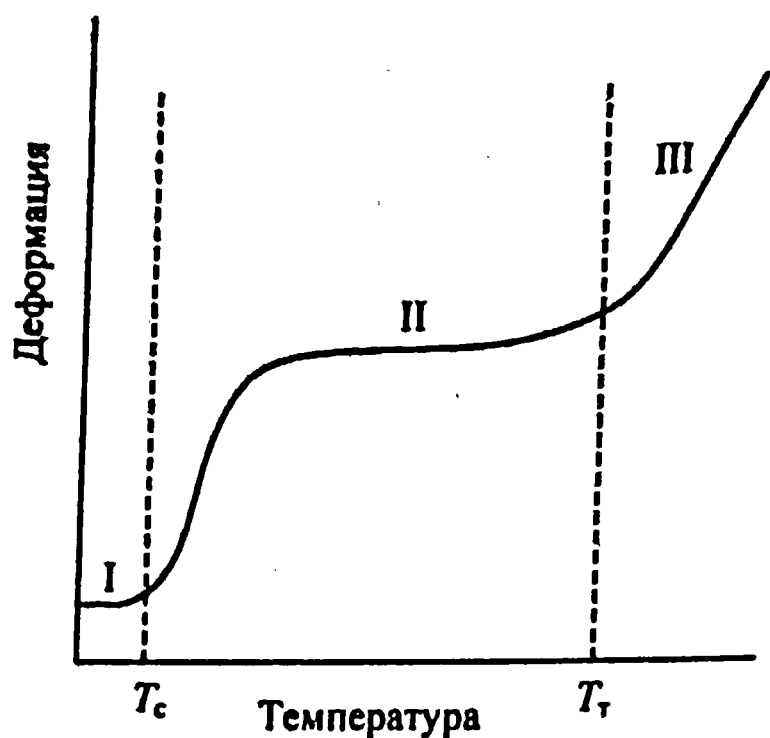


Рис. 4.4. Термомеханическая кривая полимера (общий вид)

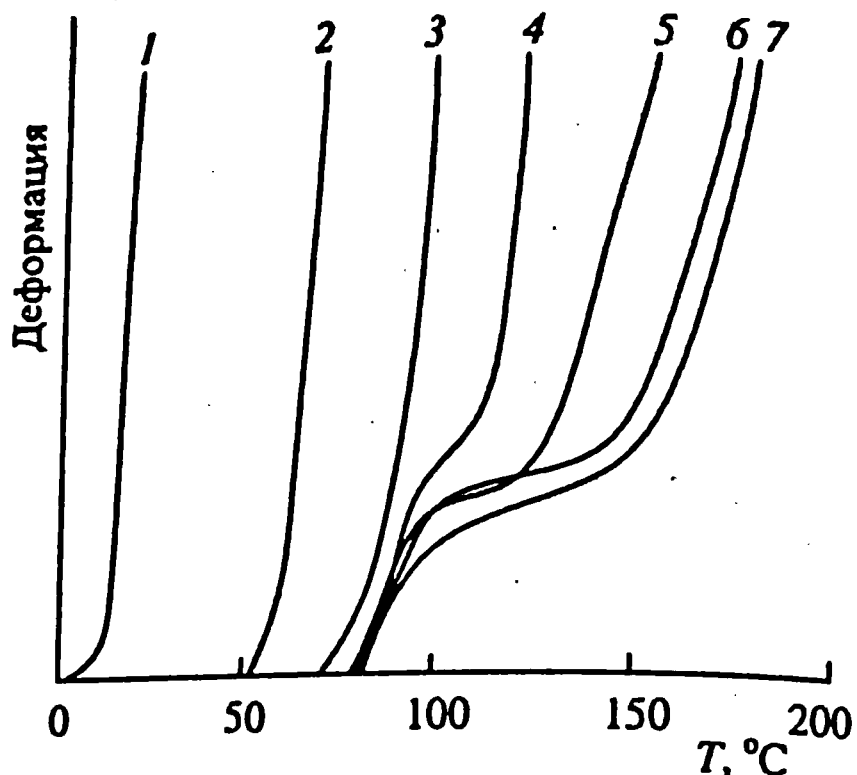


Рис. 4.5. Термомеханические кривые поливинилхлорида. $M \cdot 10^{-3}$: 1 – 1,87; 2 – 2,06; 3 – 4,37; 4 – 12,5; 5 – 28,8; 6 – 50,0; 7 – 71,9

Зависимость величины деформации полимеров от температуры, выраженная в графической форме, называется термомеханической кривой. На рис. 4.4 приведена типичная термомеханическая кривая аморфного полимера. Кривая состоит из трех участков, соответствующих трем физическим состояниям. Участок I отвечает области стеклообразного состояния, для которого характерны незначительные обратимые деформации. Участок II относится к высокоэластическому состоянию полимеров, главной особенностью которого являются большие обратимые деформации. Участок III отвечает области вязкотекучего состояния полимеров, для которого характерны необратимые деформации или течение.

Из рис. 4.5 видно, что температура текучести T_f возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Аналогичный эффект наблюдается для температуры стеклования T_g , но лишь в области очень малых молекулярных масс. По достижении молекулярной массы, характерной для механического сегмента данного полимера, его температура стеклования далее не изменяется.

Термомеханическая кривая существенно трансформируется для сшитых и кристаллических полимеров. Для первых исчезает область вязкотекучего, для вторых вырождается область высокоэластического состояния. При термомеханических исследованиях температура может изменяться непрерывно и ступенчато, когда измерения проводятся при постоянной температуре. В первом случае получают завышенные значения температур стеклования и текучести.

4.2.2. Стеклообразное и высокоэластическое состояния полимеров

Стеклообразное состояние – это одна из форм твердого состояния аморфных полимеров, для которой характерны небольшие упругие дефор-

мации с высокими значениями модуля упругости $E \approx 2,2 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$ МПа. Эти деформации связаны с небольшим изменением расстояний между атомами и валентных углов основной цепи.

Для высокоэластического состояния характерны большие обратимые деформации (до 600–800 %) и малые значения модуля эластичности полимера (0,2–2 МПа). Растяжение полимера при высокоэластической деформации сопровождается выделением энергии в форме теплоты, сокращение – сжатием. Модуль эластичности деформируемого полимера растет с повышением температуры, тогда как модуль упругости в стеклообразном состоянии падает. Высокоэластическая деформация протекает во времени, так как она обусловлена перемещением сегментов и, следовательно, является релаксационным молекулярно-кинетическим процессом.

Природа упругой силы, возникающей при деформировании полимеров, находящихся в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, рассмотрена в разд. 2.2.1. В первом случае она связана с изменением внутренней энергии, во втором – энтропии. Молекулярный механизм энтропийной упругости, связанный с восстановлением наиболее вероятных размеров макромолекулярных клубков, детально рассмотрен в разд. 2.2.

Наиболее ярко высокоэластическое состояние проявляется у «сшитых» каучуков, т.е. резин. У линейных полимеров на обратимую деформацию накладывается необратимая, т.е. течение. Высокоэластическое состояние может наблюдаться у полимеров в различных интервалах температуры – от -100 до 200 °С. Техническое применение высокоэластических материалов связано с их амортизирующими свойствами и низким модулем упругости.

При воздействии внешней периодической силы высокой частоты полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, могут переходить в упруготвердое деформационное состояние, не связанное с «замораживанием» подвижности сегментов (табл. 4.1). Такого рода стеклование в силовых полях при температурах, выше температуры структурного стеклования, называется механическим стеклованием. Природа этого явления была рассмотрена ранее в разд. 2.3.4.

Стеклование полимеров является релаксационным процессом. Его связывают с релаксацией, т.е. перемещением сегментов макромолекул, содержащих 5–20 атомов основной цепи (в зависимости от ее гибкости). Этот процесс носит ярко выраженный кооперативный характер.

При стекловании происходит скачкообразное изменение теплоемкости, температурного коэффициента объемного расширения и коэффициента термической сжимаемости, тогда как на кривых зависимости удельного объема, энтальпии и энтропии наблюдается лишь излом. При $T \cong T_c$ вторые производные функции Гиббса

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T}$$

изменяются скачкообразно, что является признаком фазового перехода второго рода. Несмотря на это, стеклование не является фазовым переходом,

Температура стеклования, стерический фактор (гибкость) σ и сегмент Куна различных классов полимеров

Полимер	σ	Сегмент Куна, нм	$T_c, ^\circ\text{C}$
Гибкоцепные полимеры:			
Полихлоропрен	1,4	—	-40
Полидиметилсилоксан	1,4-1,6	1,4	-123
Сложные полиэферы	1,3-1,8	—	-23
<i>Цис</i> -полиизопрен (натуральный каучук)	1,7	—	-70
Полибутадиен	1,7	—	-40
Алифатические полиамиды	1,65-1,85	—	77
Полиметилметакрилат	1,8-2,2	1,51	105
Полиметилакрилат	2,05	2,0	7
Полибутилакрилат	—	—	-40
Поливинилацетат	2,1-2,3	1,74	28
Полистирол	2,2-2,4	2,0	81
Полиэтилен	2,3-2,4	2,08	100
Полипропилен	2,4	2,17	-10
Полиакрилонитрил	2,6-3,2	3,17	227
Поливинилхлорид	2,8	2,96	80
Жесткоцепные полимеры:			
Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина	> 4	> 6,0	
Полиамид терефталевой кислоты и анилинфталеина		320	
Полимид диангида 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксида и анилинфлуорена		360	
		405	

так как оно приводит к неравновесному метастабильному состоянию системы. Это находит подтверждение в ряде кинетических признаков:

монотонном и неограниченном снижении температуры стеклования при уменьшении скорости охлаждения и наоборот;

противоположном направлении изменения теплоемкости при стекловании и фазовом переходе второго рода (при стекловании теплоемкость уменьшается).

Обычно температура стеклования изменяется приблизительно на 3°C при изменении скорости охлаждения в 10 раз и лишь в отдельных случаях может измениться на $10-15^\circ\text{C}$. Бартеневым предложена формула для расчета температуры стеклования при различных скоростях изменения температуры:

$$1/T_c = c_1(1 - 0,03 \lg \omega), \quad (4.1)$$

где c_1 — константа материала; ω — скорость нагревания в $^\circ\text{C}/\text{с}$.

Теории стеклования. Подвижность любой кинетической единицы определяется временем релаксации τ , которое в соответствии с формулой (2.93) экспоненциально зависит от энергии активации. Показано, что с понижением температуры энергия активации перемещения сегментов быстро возрастает, что связано с уменьшением свободного объема полимера и увеличением кооперативной системы релаксации. При стекловании свободный объем достигает минимальной величины, и движение сегментов прекращается. Свободный объем полимера $V_{св}$ определяется выражением:

$$V_{св} = V - V_3, \quad (4.2)$$

где V – полный объем, т. е. реальный объем полимерного тела; V_3 – занятый объем, равный объему макромолекул. Свободный объем распределен по полимеру в виде микропор, происхождение которых связано с неоднородностью структуры.

Изменение объема тела при нагревании характеризуется коэффициентом расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. При $T > T_c$ изменение объема полимера в основном определяется изменением свободного объема, коэффициент расширения для этой области обозначается как α_1 . При $T < T_c$ свободный объем изменяется в существенно меньшей степени (рис. 4.6), изменение объема полимера в этой области происходит по закону, характерному для твердых кристаллических тел с коэффициентом объемного расширения α_2 . Величина $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ имеет физический смысл коэффициента температурного расширения свободного объема. Она связана с температурой стеклования полимеров эмпирическим уравнением Бойера – Симхи:

$$\Delta\alpha T_c = 0,113. \quad (4.3)$$

В теории Гиббса и Ди Марцио процесс стеклования полимера рассматривается с позиции термодинамического состояния системы, определяемого числом возможных конформаций макромолекулы. Предполагается, что возможные способы ориентации звеньев цепи можно свести к двум крайним случаям, отвечающим высоким ϵ_1 и низким ϵ_2 значениям энергии конформеров. Применительно к поворотной-изомерной модели цепи, первое может быть отнесено к \pm гош-изомерам, второе – к транс-изомерам. При $T > T_c$ для полимера характерны большой кон-

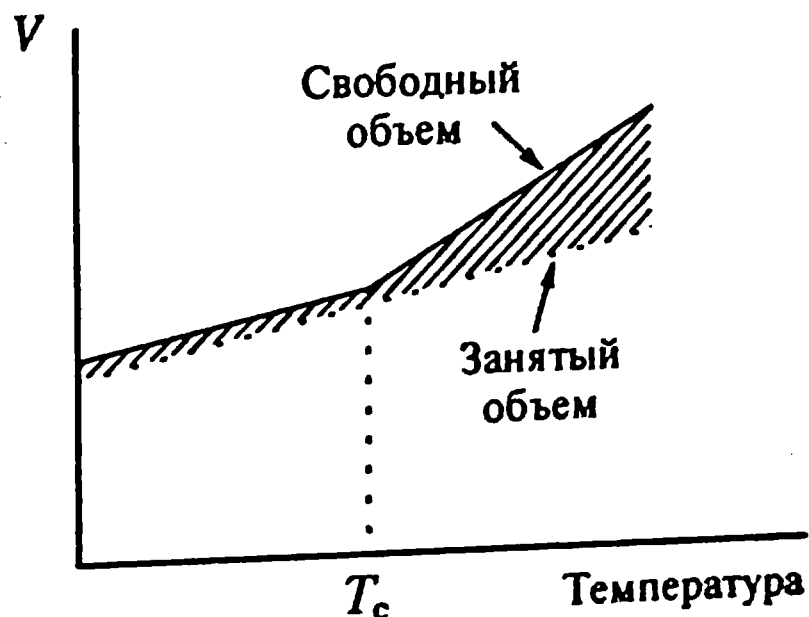


Рис. 4.6. Зависимость свободного и занятого объема полимера от температуры

формационный набор и значительная мольная конформационная энтропия S_k . С уменьшением температуры снижается интенсивность теплового движения сегментов, т.е. гибкость цепи, поэтому конформации, отвечающие большим (ϵ_1) значениям внутренней энергии, вымораживаются, и S_k убывает. При определенной температуре $T = T_2$ переход *транс*-конформаций в «+» или «-» *гош*- становится невозможным, и тепловое движение сегментов прекращается. Это означает, что $\Delta S_k = 0$, если применить для расчета конформационной энтропии формулу Больцмана и принять, что термодинамическая вероятность W равна числу конформаций.

Поскольку T_2 является температурой, при которой избыточная энтропия переохлажденной жидкости (в данном случае аморфный полимер) по сравнению с кристаллом становится равной нулю, то стеклование в теории Гиббса – Ди Марцио рассматривается как фазовый переход второго рода. Действительно, при стекловании соблюдаются некоторые формальные признаки такого перехода – скачок теплоемкости, резкое изменение коэффициента объемного расширения и др. Кроме того, было показано, что при стекловании имеет место перераспределение *гош*- и *транс*-изомеров, как это и предлагалось согласно теории Гиббса – Ди Марцио. На практике оказалось, что всегда $T_c > T_2$. Поэтому авторы теории предположили, что $T_2 = T_c$ лишь при бесконечно малых скоростях охлаждения полимера, когда релаксационные явления в полимерах сводятся к минимуму. Но даже при этом условии отождествлять стеклование с фазовым переходом второго рода некорректно, т.к. стеклование фиксирует метастабильное состояние, энтропия которого при любых температурах больше энтропии кристаллического состояния. Таким образом, следует считать, что имеют место два независимых перехода при T_2 и T_c , которые коррелируют друг с другом. Дальнейшее развитие термодинамическая теория стеклования получила в работах Адама и Гиббса.

Кинетическая теория стеклования. Для полярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием хорошие результаты дает теория Журкова, одна из первых теорий стеклования. Согласно этой теории, стеклование полимера, т.е. прекращение теплового движения сегментов, обусловлено образованием пространственной сетки слабых межмолекулярных когезионных связей – дипольных, донорно-акцепторных (в том числе и водородных).

Энергия межмолекулярного взаимодействия мало зависит от температуры, тогда как энергия теплового движения звеньев пропорциональна kT . С понижением температуры энергия теплового движения уменьшается и, когда она оказывается недостаточной для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, происходит образование сетки межмолекулярных связей, т.е. стеклование. При этом, для перехода в стеклообразное состояние достаточно «замораживания» подвижности сегментов Куна, в то время как движение других структурных элементов – звеньев, боковых заместителей – сохраняется.

Образование межмолекулярных связей при переходе в стеклообразное состояние для ряда полярных полимеров – полиамидов, поливинилового

спирта, желатины – было доказано методами ИК-спектроскопии. В соответствии с теорией Журкова, с увеличением полярности полимера и, следовательно, жесткости цепи значение температуры стеклования увеличивается (рис. 4.7). Блокирование полярных групп полимеров введением небольших добавок низкомолекулярных соединений приводит к снижению межмакромолекулярного взаимодействия и, соответственно, температуры стеклования. Экспериментальные данные подтверждают это положение.

На основании изложенного очевидно, что температура стеклования в первую очередь будет зависеть от факторов, определяющих гибкость цепи и возможность конформационных переходов. Гибкость цепи определяется природой связей в основной цепи, а также объемом и полярностью заместителей при этой цепи. Известно, например, что введение в цепь простых эфирных связей повышает ее гибкость, а амидных группировок – понижает. В соответствии с этим в первом случае температура стеклования понижается, во втором – повышается (см. табл. 4.1). Влияние заместителя наиболее часто проявляется следующим образом:

так называемые объемные недеформируемые заместители повышают температуру стеклования, например, для полистирола и поливинилнафталина она равна 100 °С и 211 °С соответственно;

гибкие боковые группы понижают температуру стеклования, например, полиметилакрилат и полибутилакрилат имеют температуру стеклования 2 °С и –40 °С, соответственно;

увеличение полярности заместителя приводит к уменьшению гибкости цепи вследствие ограничения свободы ее вращения и, как следствие, к повышению температуры стеклования.

Как уже упоминалось выше, в области малых значений молекулярной массы последняя влияет на температуру стеклования полимера. Это объясняется увеличением свободного объема полимера, содержащего короткие цепи, поскольку их концы препятствуют плотной упаковке макромолекул. Избыточный свободный объем низкомолекулярного полимера приводит к тому, что конформационные переходы макромолекул могут осуществляться при более низких температурах по сравнению с полимером большей молекулярной массы.

В случае сшитых полимеров имеет место обратное явление – сшивка «сближает» макромолекулы, что приводит к уменьшению свободного объема и увеличению температуры стеклования «сшитого» полимера по сравнению с линейным.

В случае сшитых полимеров имеет место обратное явление – сшивка «сближает» макромолекулы, что приводит к уменьшению свободного объема и увеличению температуры стеклования «сшитого» полимера по сравнению с линейным.

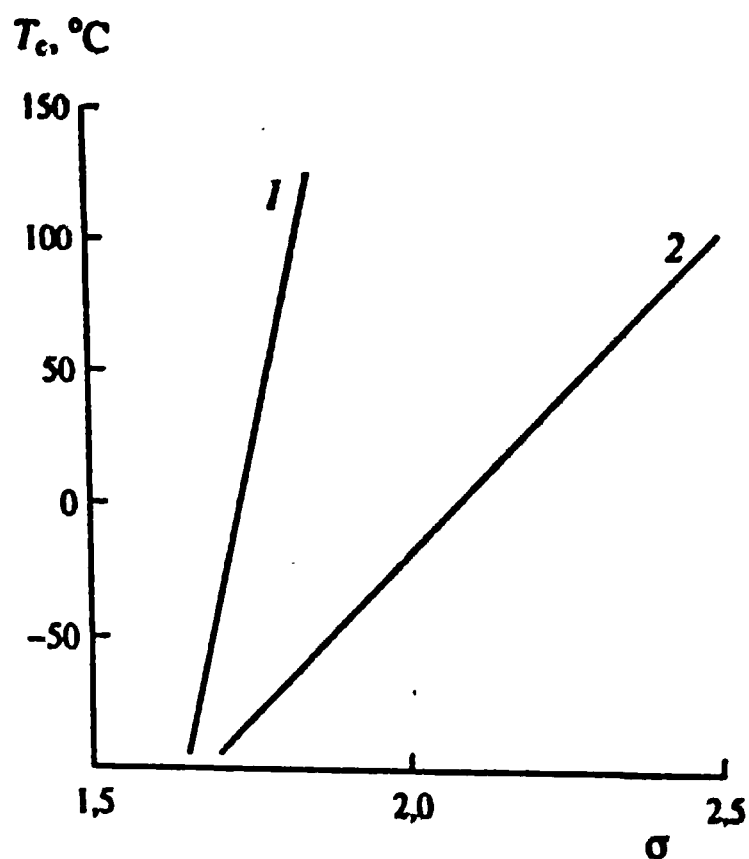


Рис. 4.7. Температура стеклования полимеров и фактор гибкости: 1 – гетероцепные полимеры; 2 – карбоцепные полимеры

4.2.3. Вязкотекучее состояние полимеров

Это состояние полимеров относится к их расплавам, для него характерны преимущественно необратимые деформации, т. е. течение. Перемещение, т. е. рептация макромолекул при течении, осуществляется путем направленной диффузии сегментов. При этом необходимо выполнение двух условий – наличие «тепловой» энергии, достаточной для преодоления межмолекулярного взаимодействия, и микропустот – «дырок», куда осуществляется перемещение сегмента. Последнее условие является определяющим в области температур, близких к температуре стеклования: $T_c < T < (T_c + 120^\circ\text{C})$. В этой области существует непосредственная связь между сдвиговой вязкостью и свободным объемом. Она выражается эмпирическим уравнением, предложенным Дулиттом и известным под его именем:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B(V - V_{св})}{V_{св}}, \quad (4.4)$$

где A и B – эмпирические константы, последняя из которых близка к единице; V и $V_{св}$ – удельный и свободный объемы на 1 г соответственно.

При $T > (T_c + 120^\circ\text{C})$ скорость перемещения сегментов в основном определяется энергетическим фактором. В этих условиях зависимость вязкости полимера от температуры описывается формулой Френкеля–Эйринга, выведенной на основе активационной теории:

$$\eta \sim \exp\left\{-\frac{\Delta G}{RT}\right\} \sim \exp\left\{+\frac{\Delta S}{R}\right\} \sim \exp\left\{-\frac{\Delta H}{RT}\right\}, \quad (4.5)$$

где ΔG – функция Гиббса; ΔS – энтропия; ΔH – энтальпия активации вязкого течения. Изучение температурной зависимости вязкости позволило определить энтальпию активации вязкого течения по зависимости $\ln \eta = f(1/T)$.

Оказалось, что она весьма незначительно превышает энтальпию активации течения низкомолекулярных жидкостей аналогичного химического строения и возрастает лишь для первых членов гомологического ряда, по достижении степени полимеризации 20–30 ΔH далее не изменяется.

Эти факты прямо указывают на то, что течение полимеров носит сегментальный характер, т. е. перемещение макромолекул происходит в результате направленной вынужденной диффузии сегментов. Энергия активации вязкого течения зависит от химического состава и строения цепи полимера: в случае углеводородов $\Delta G \cong 25-30$ кДж/моль, введение в молекулу полиэтилена боковых ответвлений (1–3 метильных групп на 100 атомов углерода) приводит к повышению энергии активации до 30–50 кДж/моль, для расплавов полярных полимеров энергия активации возрастает до 80–120 кДж/моль.

Вязкостные свойства расплавов полимеров имеют много общего с вязкостными свойствами их концентрированных растворов. В обоих случаях при $M_{кр}$ образуется пространственная флуктуационная сетка зацеплений макромолекул. Значения $M_{кр}$ обычно значительно превышают длину сегмента.

Одно из самых низких значений $M_{кр} \cong 4000$ известно для линейного полиэтилена, тогда как у полистирола оно на порядок выше $M_{кр} \cong 40\,000$. Зависимость вязкости расплава от молекулярной массы в областях до и после $M_{кр}$ существенно отличаются. Так, $\eta \sim M^1$ при $M < M_{кр}$ и $\eta \sim M^{3,5}$ при $M > M_{кр}$.

Одним из проявлений вязкоупругих свойств расплавов являются так называемые нормальные напряжения, возникающие при приложении к расплаву сдвигового напряжения и направленные перпендикулярно к нему. Это явление получило название эффекта Вайссенберга, по имени ученого, всесторонне исследовавшего его. Существует много различных проявлений эффекта Вайссенберга. Одно из них наблюдается при расплаве полимера, заключенного между двумя цилиндрами – вращающимся и неподвижным. При вращении вала (внутреннего цилиндра) возникает сдвиговое усилие, направленное по касательной к жидкости. Макромолекулярные клубки вследствие этого деформируются, однако, тепловое движение сегментов стремится вернуть их к первоначальной конформации гауссова клубка. В результате возникает напряжение, направленное перпендикулярно к сдвиговому, заставляющее «ползти» жидкость вверх по валу (рис. 4.8).

Другой пример наглядного проявления эластических свойств расплавов полимеров относится к их течению через трубы и малые отверстия. В этом случае макромолекулы также деформируются, что приводит к накоплению упругой энергии. При выходе из трубы, когда исчезает напряжение, срывает упругое последствие – тепловое движение сегментов стремится вернуть макромолекулярные клубки в недеформированное состояние. В итоге происходит разбухание потока и сокращение его продольных размеров. Это явление учитывают в расчетах диаметра отверстия на выходе из экструдера для получения профиля изделия необходимых размеров.

При повышенных скоростях течения и напряжениях сдвига наблюдается еще одно следствие эластической деформации – потеря устойчивого режима

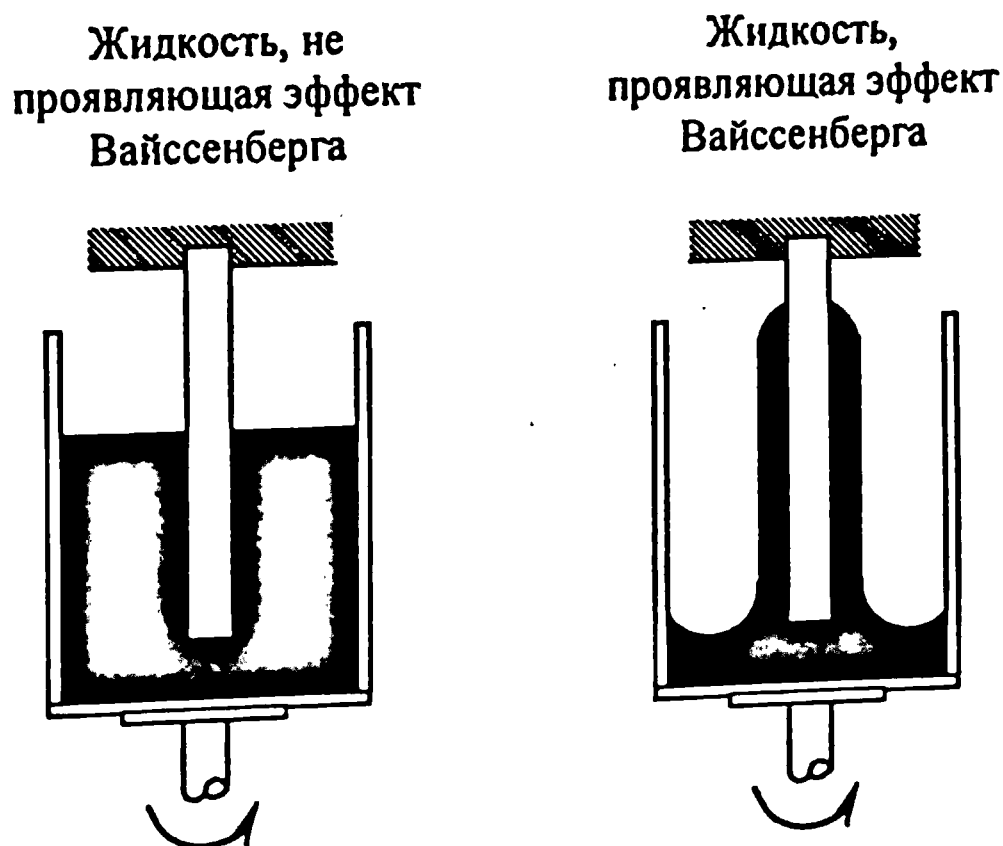


Рис. 4.8. К эффекту Вайссенберга

течения. При больших скоростях течения макромолекулярные клубки деформируются в такой степени, что запасенная ими упругая энергия начинает превышать кинетическую энергию теплового движения сегментов. В результате этого клубок «стеклует». Потеря подвижности сегментов приводит к ослаблению связи расплава со стенками трубы и срыву струи на выходе из экструдера. Поскольку стеклуются прежде всего наиболее высокомолекулярные клубки, то еще задолго до разрушения струи она приобретает на выходе из экструдера шероховатость и неправильную, искривленную (спиралеобразную) форму.

Все современные высокопроизводительные методы переработки термопластов, такие как экструзия, литье под давлением, вакуум-формование и другие связаны с переводом полимера в расплав, поэтому эластические свойства расплава являются фактором, определяющим выбор метода и режима переработки. Так, полипропилен перерабатывают в изделия литьем под давлением или экструзией в случае умеренной вязкости расплава; высокомолекулярные марки, имеющие повышенную вязкость расплава, перерабатывают только прессованием.

4.2.4. Пластификация полимеров

Под пластификацией понимается один из способов модификации полимеров, связанный с введением в них низкомолекулярных веществ, в результате чего снижаются температуры стеклования и текучести полимера, улучшаются его эластические и пластические свойства. Пластификаторы могут вводиться в мономерную смесь перед синтезом полимера или в готовый полимер, находящийся в дисперсном состоянии (латексы), растворе или расплаве. В большинстве случаев одним из основных требований при выборе пластификатора является его термодинамическая совместимость с полимером. Однако, в некоторых случаях эффективными пластификаторами оказываются вещества, имеющие низкое термодинамическое сродство к полимеру или практически не совместимые с ним. В первом случае пластификация осуществляется на молекулярном, во втором – на надмолекулярном (структурном) уровнях.

Существование представления о молекулярном механизме пластификации тесно связано с теориями стеклования и вязкого течения полимеров. Так, согласно Журкову, механизм пластификации полярных полимеров состоит в экранировании полярных функциональных групп макромолекул молекулами пластификатора, что предотвращает образование узлов пространственной сетки. В соответствии с этой теорией,

$$\Delta T_c = Kn, \quad (4.6)$$

где ΔT_c – снижение температуры стеклования; n – число молей пластификатора; K – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора (правило равных мольных долей).

Согласно представлениям Каргина и Малинского для неполярных полимеров роль пластификатора сводится к повышению подвижности сегментов за счет уменьшения пространственных затруднений. В этом случае

$$\Delta T_c = K\varphi, \quad (4.7)$$

где φ – объемная доля пластификатора, K – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора (правило равных объемов). Правило равных объемов, как отмечали и его авторы, выполняется для сравнительно узкой области концентраций.

Более общий характер имеют теоретические положения, основанные на представлениях о роли свободного объема в полимере. Согласно этим представлениям, введение пластификатора увеличивает свободный объем полимера, что повышает подвижность сегментов и, как следствие, ведет к уменьшению величин температур стеклования и текучести.

Одной из главных задач, решаемых введением пластификаторов, является улучшение перерабатываемости полимера. Поэтому влияние пластификатора на вязкость полимера представляет большой практический интерес. Общей теории в этой области до настоящего времени не создано. Согласно Бики:

$$\eta \sim \varphi^4 f(V_{св}), \quad (4.8)$$

где φ – объемная доля полимера, $f(V_{св})$ – сложная функция свободного объема пластифицированного полимера. Согласно Краусу и Гуверу:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \varphi^{3.4} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \left(\frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S_0^2 \rangle} \right), \quad (4.9)$$

где η и η_0 – вязкости пластифицированного и непластифицированного полимеров при заданной температуре; φ – объемная доля полимера; μ и μ_0 – сегментальные коэффициенты трения; $\langle S \rangle$ и $\langle S_0 \rangle$ – среднеквадратичные радиусы инерции пластифицированного и непластифицированного полимеров соответственно.

Из уравнения (4.9) следует, что плохой растворитель (пластификатор) будет сильнее снижать вязкость, чем хороший, т.к. в хорошем растворителе размер макромолекулярного клубка $\langle S \rangle$ будет больше. В качестве критерия эффективности пластификатора наиболее широко используется величина ΔT_c – понижение (депрессия) температуры стеклования: чем больше депрессия, тем выше эффективность пластифицирующего действия. Предложен ряд эмпирических формул, связывающих депрессию полимера ΔT_c с температурой стеклования T_c полимера и пластификатора. Енкель установил, что

$$\frac{1}{T} = C_n \frac{1}{T_c} + C_{пл} \frac{1}{T_{пл}}, \quad (4.10)$$

где T , T_c , $T_{пл}$ – температуры стеклования пластифицированного полимера, чистого полимера и пластификатора, соответственно; C_n и $C_{пл}$ – массовые концентрации последних.

Среди пластификаторов наиболее распространенными являются сложные эфиры ароматических дикарбоновых кислот (преимущественно фталевой) и алифатических спиртов, эфиры алифатических кислот и алифатических

спиртов, эфиры гликолей, эфиры фосфорной кислоты, полиэфиры (с молекулярной массой от 800 до 30 000), растительные масла, в том числе и эпоксициклические, продукты нефтепереработки – нафтеновые и ароматические сидированные, нефтяные масла, парафины и хлорированные парафины.

Основным «потребителем» пластификаторов (до 70 % от объема, выпускаемого промышленностью) является поливинилхлорид, переработка которого в изделия практически невозможна без пластификаторов. Кроме того, природа и количество пластификатора в составе поливинилхлоридных композиций определяет необычайно широкий ассортимент продукции, выпускаемой на их основе: кабельный пластикат, искусственная кожа, пленочные материалы, напольные покрытия, материалы медицинского назначения, полупроницаемые мембраны.

В случае межструктурного механизма пластификации несовместимый с полимером пластификатор не проникает внутрь надмолекулярных образований, а распределяется по их поверхности и заполняет микропустоты. Характерной особенностью таких пластификаторов является их высокая эффективность при использовании в малых количествах. Так, добавка 0,05 % касторового масла к нитрату целлюлозы снижает его температуру стеклования на 80 °С. По мнению ряда авторов, при межструктурной пластификации пластификатор работает как смазка, облегчая подвижность структурных образований, причем действуют те же законы, что и при смазке трущихся поверхностей. Так, в частности, силы трения тем меньше, чем больше вязкость смазывающего вещества.

Обязательным условием при выборе любого типа пластификатора является продолжительность его действия, что обеспечивается низкой летучестью выбранного вещества и химической стойкостью, которая не должна уступать химической стойкости полимера. Кроме того, пластификатор не должен «выпотевать», а также экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, мылами.

4.3. Механические свойства полимеров

Механические свойства полимера отражают реакцию полимера на действие внешних сил. Действие внешней силы на полимерное тело в зависимости от ее величины может привести к обратимой деформации, необратимой деформации и разрушению полимерного тела.

4.3.1. Деформационные свойства полимеров. Ориентация

При изучении механических свойств полимеров последние подвергаются различного вида деформациям, аналогичным тем, что имеют место при эксплуатации полимерных материалов. К ним относятся: одноосное и двухосное растяжение и сжатие, всестороннее сжатие, сдвиг, изгиб, кручение, вдавливание и др. Наиболее часто для иллюстрации деформационных свойств полимеров используются результаты испытаний на растяжение. Соответствующая зависимость $\sigma - \epsilon$ называется деформационной кривой растяжения. Опыт состоит в растяжении образцов полимера с постоянной скоростью и

автоматической регистрацией напряжения. Вид кривой растяжения зависит от температуры испытания и физического состояния полимеров, типичные зависимости приведены на рис. 4.9. Наиболее существенные различия наблюдаются для кривых растяжения стеклообразного аморфного полимера, деформируемого при температурах ниже и выше некой температуры, называемой температурой хрупкости $T_{хр}$. При $T < T_{хр}$ разрушению полимера предшествуют малые обратимые деформации (кривая 1, рис. 4.9), т.е. полимер ведет себя как упругое тело.

При $T_c > T > T_{хр}$ (кривая 2) в начальный период деформации полимер ведет себя так же как упругое тело, деформация полностью обратима. Далее, когда относительная деформация достигает нескольких процентов, рост напряжения деформируемого образца замедляется, и в некоторых случаях даже может наблюдаться его спад, далее деформация развивается при постоянном напряжении. Уменьшение темпа роста напряжения соответствует началу развития необратимой деформации, т.е. течения полимера. Максимальное значение напряжения, соответствующее области перехода обратимой деформации в необратимую, называется пределом текучести σ_T . Резкое падение напряжения на зависимости $\sigma - \epsilon$, после достижения предела текучести, называется деформационным размягчением. Оно обусловлено выделением упругой энергии, запасенной при упругом деформировании полимера.

Область плато, т.е. деформации образца при постоянном напряжении, характерна большими относительными деформациями, которые могут достигать нескольких сотен процентов. Эти деформации могут иметь обратимую и необратимую составляющие, относительный вклад каждой из которых может изменяться от 0 до 100 % в зависимости от природы полимера и условий испытаний – в первую очередь скорости деформации и температуры. Большие обратимые деформации, отвечающие плато на кривой 2 рис. 4.9, обусловлены перемещением сегментов макромолекул под действием внешнего напряжения. Явление возникновения больших обратимых де-

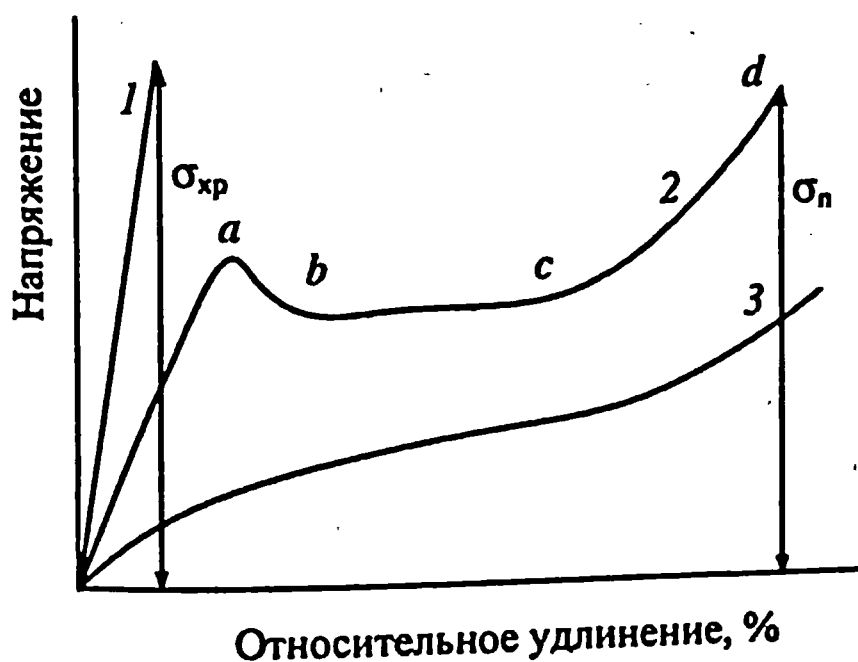


Рис. 4.9. Кривые растяжения аморфных полимеров: 1 – $T < T_{хр}$; 2 – $T_c > T > T_{хр}$; 3 – $T > T_c$ (сшитый каучук)

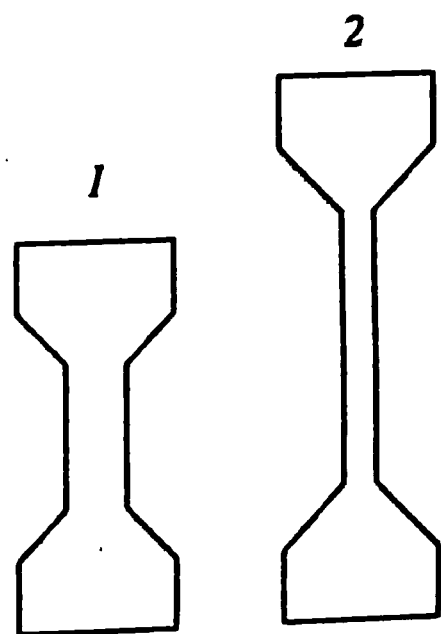


Рис. 4.10. Образование шейки при растяжении полипропилена: 1 – образец до растяжения; 2 – окончание роста шейки

формаций в полимерных стеклах под действием механического напряжения было названо русским ученым Александровым вынужденной эластичностью. Важно помнить, что деформация вынужденной эластичности при $T < T_c$ необратима, и лишь при $T > T_c$ образец восстанавливает форму и размеры – частично или полностью в зависимости от текучести полимера. Таким образом, вынужденная эластичность связана с восстановлением равновесных формы и размеров макромолекулярных клубков, деформированных при механическом воздействии на полимер. Необратимая деформация или текучесть, отвечающая области плато, явление общее для многих материалов, в частности, оно характерно для металлов. Причины его, однако, существенно отличны. Если в случае полимера текучесть в области плато связана с перемещением макромолекул, то в случае металлов – с перемещением так называемых дислокаций.

За областью плато расположена область деформационного упрочнения, причина которого будет рассмотрена далее. Напряжение в этой области вновь возрастает с развитием деформации, вплоть до разрушения образца при напряжении σ_n , называемом пределом прочности, которому соответствует относительная деформация разрушения ϵ_n , называемая предельной деформацией.

Рассмотрим макро- и микропроцессы, развивающиеся в деформируемом полимере. По достижении предела текучести σ_T на образце образуется шейка, т. е. участок с меньшей площадью сечения, которая с развитием деформации распределяется на всю рабочую часть образца (рис. 4.10). Возникновение шейки свидетельствует о начале перестройки структуры образца полимера, которая возможна лишь при определенной подвижности сегментов. Последняя неизбежно приводит к релаксации напряжения. Когда скорость релаксации сравнивается со скоростью деформации образца, на кривой растяжения отмечается область плато.

Перемещение сегментов под действием внешней растягивающей силы носит направленный характер, в результате чего макромолекулы ориентируются своими осями вдоль направления действия силы. Процесс ориентирования неразрывно связан с процессом образования шейки. С развитием деформации шейка и ориентация макромолекул распространяется на всю рабочую часть образца. Завершению этих процессов отвечает конец плато на кривой растяжения.

Кривые растяжения кристаллических полимеров качественно не отличаются от рассмотренных выше, однако, явление ориентации для кристаллических полимеров выражено более ярко.

При развитии больших относительных деформаций поперечное сечение образца заметно уменьшается, что приводит к увеличению напряжения при неизменной растягивающей силе. Если объем образца при деформировании не изменяется, то измеряемое напряжение σ_0 и истинное напряжение при деформировании образца σ связаны соотношением:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{1 + \epsilon}. \quad (4.11)$$

При сравнении деформационных свойств полимеров во всей области «истинное напряжение – деформация» необходимо пользоваться зависимостями лена низкой плотности, относительная деформация может достигать сотен процентов. В этом можно убедиться, разрывая полиэтиленовую пленку руко- сколько раз и лишь затем рвется. На рис. 4.11 приведены типичные зависи- ных полимеров. Такие кривые позволяют полнее оценить деформационно- прочностные свойства полимерных материалов.

Условия деформирования оказывают большое влияние на деформацион- ные свойства полимеров и, в частности, на кривую растяжения. Общее пра- вило заключается в том, что повышение скорости деформации и понижение температуры приводят к увеличению σ_T , т.е. к кажущемуся увеличению прочности полимера. Влияние обоих факторов взаимосвязано, что вытека- ет, в частности, из следующего эмпирического уравнения:

$$\frac{\sigma_T}{T} = A \cdot \lg\left(\frac{\delta\epsilon}{\delta t}\right) + B, \quad (4.12)$$

где A и B – постоянные. На рис. 4.12 приведены данные, отражающие влия- ние скорости деформирования на кривую растяжения полихлортрифторэти- лена, откуда следует, что с увеличением скорости деформирования область плато вырождается.

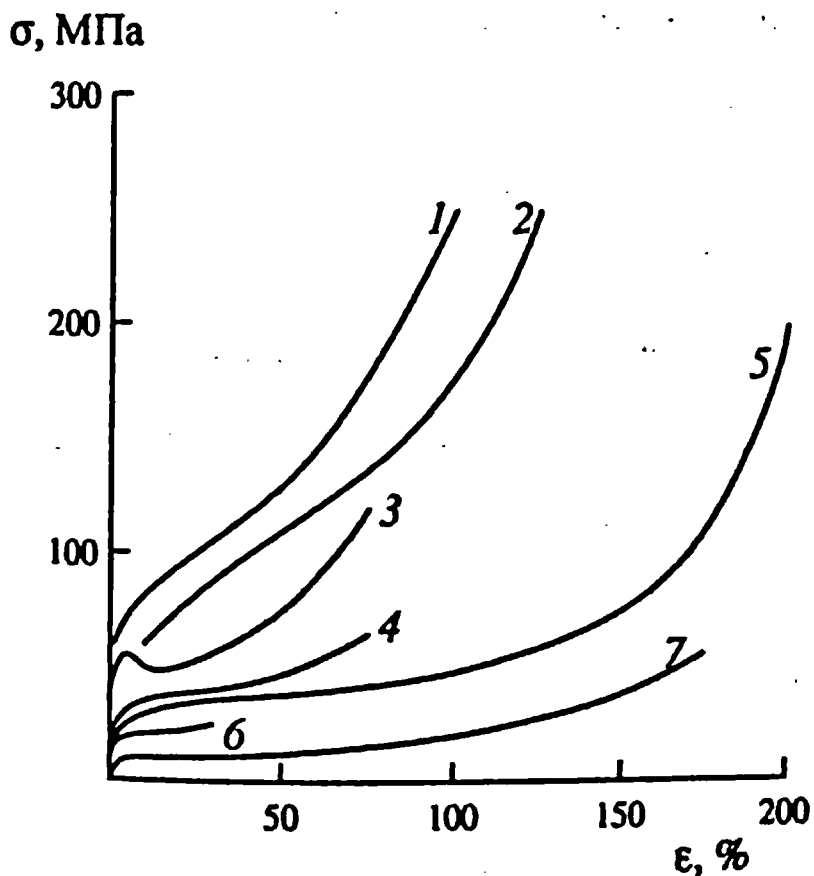


Рис. 4.11. Зависимости «истинное на- пряжение – деформация». Скорость де- формирования 10^{-3} с^{-1} ; 1 – полиамид 66; 2 – полиамид 6; 3 – поливинилхлорид; 4 – полипропилен; 5 – полиэтилен высо- кой плотности; 6 – полиэтилентерефта- лат; 7 – полиэтилен низкой плотности

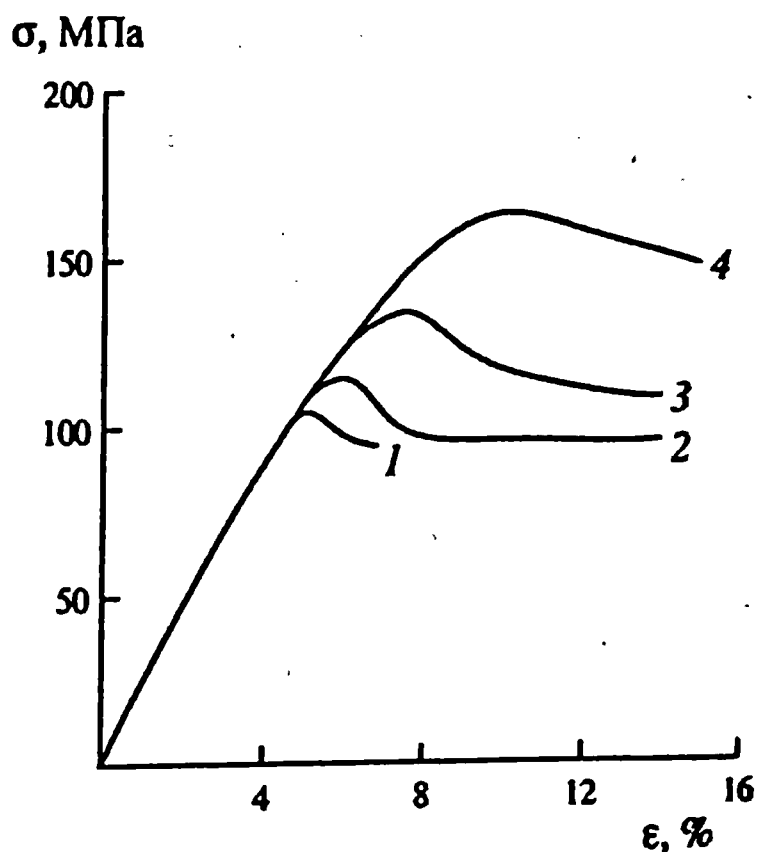


Рис. 4.12. Влияние скорости деформации на кривые растяжения полихлортрифтор- этилена, $-195 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость деформи- рования (мин^{-1}): 1 – 0,0004; 2 – 0,004; 3 – 0,04; 4 – 0,4

Механические свойства некоторых полимеров

Полимер	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
Резина из натурального каучука	34	7	650,0
Полиэтилен низкой плотности	14	200	300,0
Полистирол	50	3000	1,5
Полиметилметакрилат	70	2700	4,0
Поликапролактан: пластик-капрон	60	900	100,0
волокно-капрон (корд)	800	3500	20,0
капрон, наполненный стекловолокном (капролон)	400	3000	—
Полиэтилентерефталат: пленка	170	3500	100
волокно лавсан	900	10 000	10–20

Как уже упоминалось, модуль Юнга является мерой жесткости материала. В табл. 4.2 приведены деформационно-прочностные характеристики некоторых крупнотоннажных полимерных материалов общего назначения. На примере капрона и полиэтилентерефталата видно, что ориентационное упрочнение, достигаемое при вытяжке волокна из полимера, приводит к увеличению как прочности, так и жесткости полимерного материала.

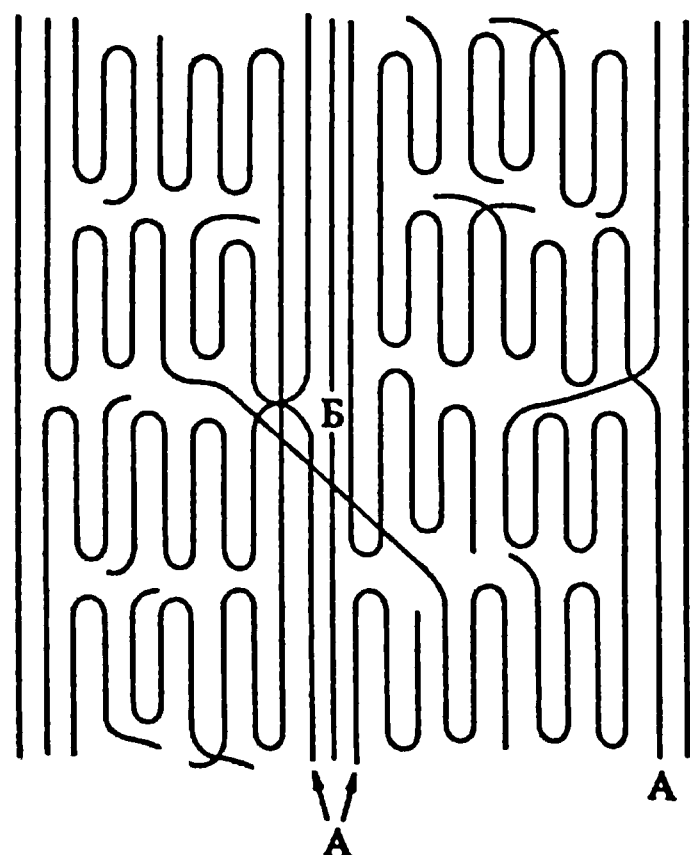


Рис. 4.13. Структурная модель волокна, состоящих из кристаллических ламелей и аморфных областей: А – проходные молекулы внутри микрофибрилл, Б – молекулы, связывающие различные микрофибриллы

Ориентация. Односторонняя и двусторонняя (вытяжка в двух направлениях) ориентации широко используются в промышленности для улучшения механических свойств аморфных и кристаллических полимеров, причем наиболее значительные эффекты достигаются в последнем случае. Существует несколько моделей ориентированных аморфных и кристаллических полимеров. К числу детально проработанных относится модель ориентированного кристаллического полимера Петерлина (рис. 4.13).

Согласно этой модели, кристаллические области – ламели или монокристаллы состоят из сложенных макромолекул, оси которых расположены параллельно оси вытяжки. Ламели следуют одна за другой вдоль этой оси, при этом большие грани ламели нормальны по отношению к ней. Между собой ламели соединены так на-

зываемыми проходными макромолекулами, входящими в два и более монокристалла.

Стопка ламелей образует микрофибриллу длиной 5–20 мкм и толщиной 10–20 нм. Микрофибриллы вытянуты вдоль оси вытяжки и разделены аморфными областями, вытянутыми в том же направлении. Последнее подтверждается тем, что при разрыве кристаллического ориентированного вошетки, причем трещины, разделяющие волокна, ориентированы вдоль направления вытяжки. Очевидно, что эти трещины распространялись вдоль вытянутых аморфных областей. При разрушении полимера магистральные трещины распространяются нормально к направлению вытяжки. В случае ориентированного полимера им противостоит ансамбль выпрямленных макромолекул, что и является причиной ориентационного упрочнения.

4.3.2. Теоретические и реальные прочность и упругость кристаллических и аморфных полимеров

При растяжении кристаллических полимеров оси макромолекул ориентируются, т. е. располагаются в направлении действия растягивающей силы. В результате действия внешней силы вдоль оси макромолекулы изменяются расстояния между атомами, возникают продольные колебания атомов, изменяются углы между химическими связями, а также углы вращения вокруг связей. Упругость полимера связана с растяжением химических связей основной цепи и деформацией валентных углов, прочность – с разрывом химических связей. О последнем свидетельствует обнаружение свободных радикалов при разрушении полимера. Методом ЭПР было показано, что свободные радикалы появляются при растяжении волокон на 40–60 % от разрывного значения, непосредственно перед разрушением образца число радикалов резко возрастает.

На рис. 4.14 приведены в общем виде зависимости потенциальной энергии и сил взаимодействия между атомами от расстояния между ними. Два атома, соединенные химической связью, находятся на равновесном расстоянии друг от друга r_0 , которому соответствует минимум по-

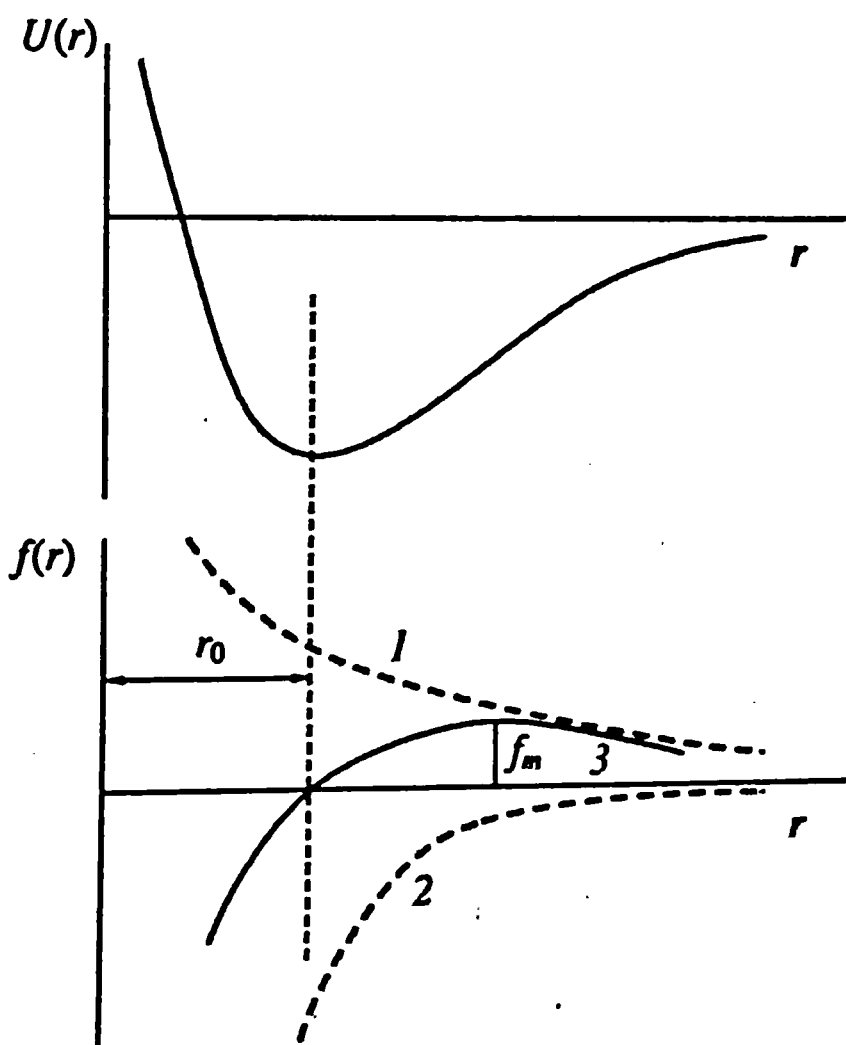


Рис. 4.14. Зависимости потенциальной энергии ковалентных связей и сил межатомного взаимодействия от расстояния: 1 — сила притяжения; 2 — сила отталкивания; 3 — результирующая

тенциальной энергии U_0 . В результате действия внешней силы расстояние между атомами изменяется, потенциальная энергия системы возрастает. После прекращения внешнего воздействия избыток потенциальной энергии расходуется на механическую работу, необходимую для того, чтобы система вернулась к исходному состоянию. При растяжении образца расстояния между атомами увеличиваются, возникает упругая сила, препятствующая разъединению атомов. При определенном расстоянии эта сила, являющаяся результирующей сил притяжения и отталкивания атомов, достигает максимального значения. Если внешняя растягивающая сила превысит максимальное значение силы межатомного взаимодействия, то связь рвется.

Исходя из изложенного, сила упругости и модуль упругости в рассматриваемой модели могут быть определены как

$$f = -\frac{\partial U}{\partial r}, \quad (4.13)$$

$$E = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)_{r \rightarrow r_0} = - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r \rightarrow r_0}, \quad (4.14)$$

где знак минус в первом случае указывает на то, что упругая сила противоположна по направлению внешней силе.

Потенциальная энергия атомов, связанных ковалентной связью, может быть рассчитана, исходя из функции Морзе:

$$U(r) = U_0 \exp\{-2\omega(r - r_0)\} - 2U_0 \exp\{-\omega(r - r_0)\}, \quad (4.15)$$

где $\omega > 0$ – волновое число, характеризующее колебания атомов; U_0 – минимальное значение потенциальной энергии, отвечающее равновесному расстоянию r_0 . Дифференцирование уравнения (4.15) в соответствии с уравнением (4.13) приводит к функции $f(r)$, которая позволяет определить максимальное значение силы межатомного взаимодействия f_{\max} и отвечающее ей расстояние из условия $\partial f / \partial r = 0$. Они оказались равными:

$$f_{\max} = \frac{\omega U_0}{2}, \quad (4.16)$$

$$r = r_0 + \frac{\ln 2}{\omega}. \quad (4.17)$$

Для расчета теоретической прочности ориентированного кристаллического полимера далее необходимо умножить f_{\max} на число макромолекул N , проходящих через единичное сечение образца, перпендикулярное направлению растягивающей силы.

Изложенный подход был использован Марком и Де Боером при расчете теоретической прочности волокон целлюлозы. При этом было принято, что энергия С–С связи составляет 294 кДж/моль или $5 \cdot 10^{-19}$ Дж на связь, $r_0 = 0,15$ нм, кристалл целлюлозы содержит $4 \cdot 10^{12}$ макромолекул в единичном

сечении площадью 1 мм² (по данным рентгеноструктурного анализа). По данным Марка оказалось, что теоретическая прочность волокон целлюлозы составляет 7800 МПа, по данным Де Боеера – 22 000 МПа. Экспериментально определяемые значения не превышают 1000 МПа, т.е. на порядок ниже. Причины такого несоответствия будут обсуждены далее.

Для установления связи между теоретической прочностью и упругостью используем полученное нами выражение (4.16) для f_{\max} :

$$\sigma_{\max} = N \cdot f_{\max} = \frac{\omega U_0 N}{2}, \quad (4.18)$$

где N – число связей в единичном сечении ориентированного образца. Выражение для модуля упругости можно получить из уравнения (4.15), если представить относительную деформацию как относительное изменение длины связи $\epsilon = (r - r_0)/r_0$, с учетом, что $E = (d/d\epsilon)_{r \rightarrow r_0}$:

$$E = 2N\omega^2 U_0 r_0. \quad (4.19)$$

Далее, используя (4.19), исключаем U_0 , в результате чего получаем:

$$\sigma_{\max} = \frac{E}{4\omega r_0}. \quad (4.20)$$

Так как $1/(4\omega r_0) \approx 0,1$, окончательно имеем:

$$\sigma_{\max} = 0,1E. \quad (4.21)$$

Значения прочности и модуля упругости ряда материалов приведены в табл. 4.3, из которой следует, что соотношение (4.21) выполняется весьма приближенно. Тем не менее следующее из этого соотношения неравенство $E \gg \sigma$ всегда выполняется для ориентированных кристаллических и жесткоцепных полимеров, у которых упругость имеет энергетическую природу. На это указывает, в частности, то обстоятельство, что величина модуля для таких

Таблица 4.3

Прочность и модуль Юнга различных материалов

Материал	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	
		продольный	поперечный*
Полиэтилен кристаллический**		235	4
Полиоксиметилен**		53	8
Полипропилен**		41	3
Сталь	2342	138	
Стекловолокно	2185	58	
Углеродное волокно	3390	343	
Волокно из ароматического полиамида «Кевлар»	3234	111	

* Относительно направления вытяжки.

** Кристаллические ориентированные полимеры.

полимеров обычно приводится в ГПа (1 ГПа = 10^9 Па), а величина прочности в МПа (1 МПа = 10^6 Па).

Несоответствие между теоретическими и экспериментальными величинами прочности является характерной особенностью полимерных материалов, в том числе и рассмотренных в таблице высокомолекулярных волокон, прочность которых не превышает $4 \cdot 10^3$ МПа. Это объясняется несовершенством кристаллической структуры полимеров, для которой характерно чередование кристаллических и аморфных областей. При разрыве волокон ориентированного полимера силы, приложенные в осевом направлении, передаются в основном на проходные макромолекулы, число которых составляет 10–30 % от числа макромолекул, расположенных в кристаллических областях. Уже из этих цифр ясно, что реальная прочность ориентированных кристаллических полимеров должна быть в несколько раз меньше теоретической. Показательно, что в случае металлов, кристаллическая структура которых более совершенна, удается вырастить нитевидные монокристаллы (усы), их экспериментально определяемая прочность близка к теоретической.

В отличие от кристаллических полимеров, для которых возникновение упругой силы связано с межатомным взаимодействием, механизм действия (возникновения) упругих сил при растяжении аморфных полимеров обусловлен изменением потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, преимущественно потенциальной энергии вращения вокруг ковалентных связей. Из сказанного ясно, что в первом приближении модуль упругости аморфных стеклообразных полимеров можно оценить, измеряя модуль упругости кристаллических полимеров в направлении, поперечном вытяжке, т. к. в этом направлении макромолекулы кристаллического полимера связаны лишь физическими межмолекулярными связями. Из табл. 4.3 следует, что в поперечном направлении значение модуля упругости кристаллических полимеров составляет 3–4 ГПа. Однако модуль упругости стеклообразных полимеров существенно ниже. Одно из вероятных объяснений этого несоответствия состоит в том, что даже в «замороженных» конформациях под действием приложенного напряжения возникает определенная подвижность сегментов и, следовательно, напряжение релаксирует. Напомним, что аналогичным является механизм вынужденной эластичности, рассмотренный выше.

Оценка прочности неориентированных аморфных стеклообразных полимеров может быть сделана, исходя лишь из полуэмпирических расчетов. Прежде всего, уточним содержание понятия «прочность» в данном случае. Из рис. 4.9 следует, что при растяжении аморфного стеклообразного полимера при $T > T_{xp}$ можно получить две количественные характеристики прочности – предел текучести и напряжение, при котором образец физически разрушается. Обе характеристики с точки зрения поставленной задачи неприемлемы, ибо в первом случае образец не разрушается, а течет, во втором – мы имеем дело с ориентированными макромолекулами, что не соответствует исходному условию. Уже упоминалось, что вид деформационной кривой существенно зависит от скорости деформации. При ее увеличении кривые растяжения приобретают вид кривой 1, приведенной на рис. 4.9, а предельное значе-

ние напряжения называется пределом хрупкости $\sigma_{хр}$. Когда разрыву образца предшествует кривая растяжения типа 1, говорят о хрупком разрушении, когда кривая 2 – о пластическом разрушении. Исходя из сказанного, было введено понятие критической прочности $\sigma_{кр}$, равной напряжению, при котором меняется механизм разрушения (от хрупкого к пластичному или наоборот).

При разрыве аморфного стеклообразного полимера должны разделиться «замороженные» клубки макромолекул. Поскольку клубки являются взаимопроницающими, при их разделении необходимо затратить энергию как на преодоление межмолекулярного взаимодействия при «скольжении» цепей, так и на разрыв некоторого количества химических связей, образующих зацепления. Ясно, что и та, и другая составляющие тем больше, чем больше приходится число связей на единицу сечения. Площадь поперечного сечения макромолекул или поперечного сечения мономерного звена пропорциональна $M_0/\rho l$, где M_0 – молекулярная масса мономерного звена, l – его длина, ρ – плотность полимера. Зная эту величину, легко рассчитать число звеньев, приходящихся на эту площадь. Из рис. 4.15 следует, что критическая прочность полимеров действительно пропорциональна числу связей основных цепей, приходящихся на единицу сечения.

Другой подход связан с учетом числа зацеплений макромолекул (см. рис. 2.30), приходящихся на единицу площади плоскости, перпендикулярной приложенному напряжению. Была проведена аналогия между зацеплениями и химическими сшивками, что позволило использовать известную зависимость между плотностью сшивки и прочностью каучуков. В результате для разрушающего напряжения ориентированных аморфных полимеров было получено:

$$\sigma_{раз} = 1,4 \cdot 10^5 \left(\frac{\rho(1 - M_c/\bar{M}_n)}{M_c} \right)^{5/6}, \quad (4.22)$$

где ρ – плотность полимера; \bar{M}_n – среднечисловая молекулярная масса; M_c – средняя молекулярная масса отрезка между двумя зацеплениями.

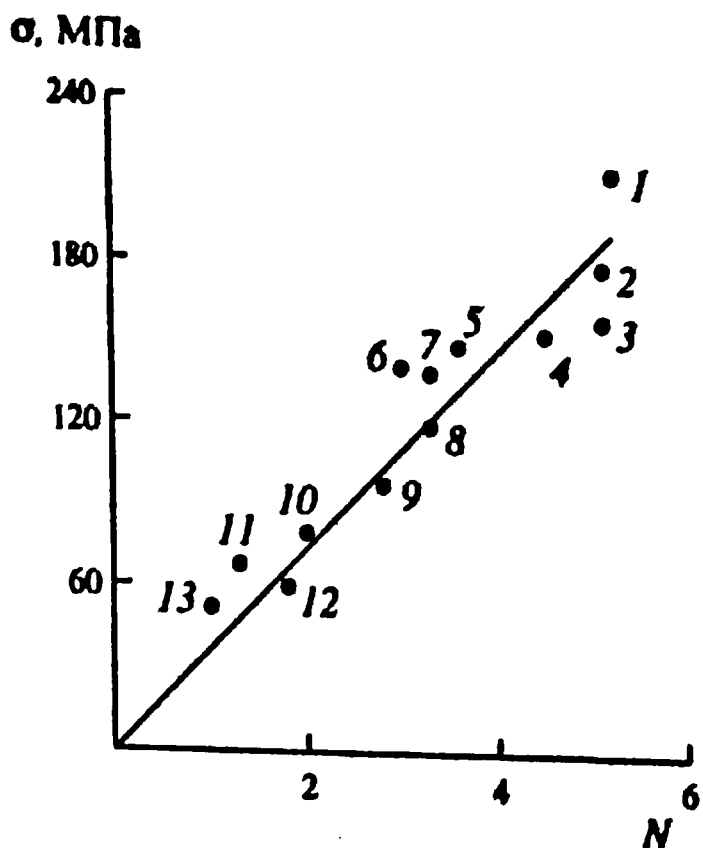


Рис. 4.15. Зависимость критической прочности аморфных полимеров от числа связей в сечении (плотности связей основных цепей) площадью 1 нм^2 : 1 – полиметиленоксид; 2 – полиамид 6; 3 – полиэтилен; 4 – полиэтилентерефталат; 5 – полисульфон; 6 – поликарбонат; 7 – поливинилхлорид; 8 – политетрафторэтилен; 9 – полипропилен; 10 – полибутен-1; 11 – полиметилметакрилат; 12 – полипентен-1; 13 – поли-4-метилпентен-1

4.3.3. Механика и механизм разрушения полимеров

На вопрос, как и почему разрушаются твердые тела, впервые ответил Гриффит еще в конце XIX в. Его теория, которую можно отнести к механике разрушения, по праву считается классической.

Согласно Гриффиту, разрушение твердого тела под действием механического напряжения связано, в первую очередь, с существованием и развитием трещин. Модель трещины можно представить в виде отверстия в форме эллипса с полуосями a и b в плоском образце единичной толщины (рис. 4.16). Если приложить растягивающее напряжение σ на расстоянии, бесконечном от трещины, то в вершине последней напряжение будет концентрироваться в соответствии с уравнением:

$$\sigma_{y(\max)} = \sigma \left(1 + 2\sqrt{a/\rho}\right), \quad (4.23)$$

где $\rho = b^2/a$ – радиус кривизны у полюса эллипса. Это напряжение спадает по удалении от трещины в соответствии с зависимостью, приведенной на рис. 4.16. Величина σ_{\max}/σ характеризует концентрацию напряжений, она приблизительно равна:

$$\alpha = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma} \approx 1 + 2\sqrt{a/\rho} \approx 2\sqrt{a/\rho}. \quad (4.24)$$

Модель острой трещины задается уменьшением радиуса кривизны. При $\rho \rightarrow 0$ напряжение в районе вершины трещины неограниченно возрастает. При малых x справедливо приближенное соотношение:

$$\sigma_y \approx \sigma\sqrt{a/x} \quad (4.25)$$

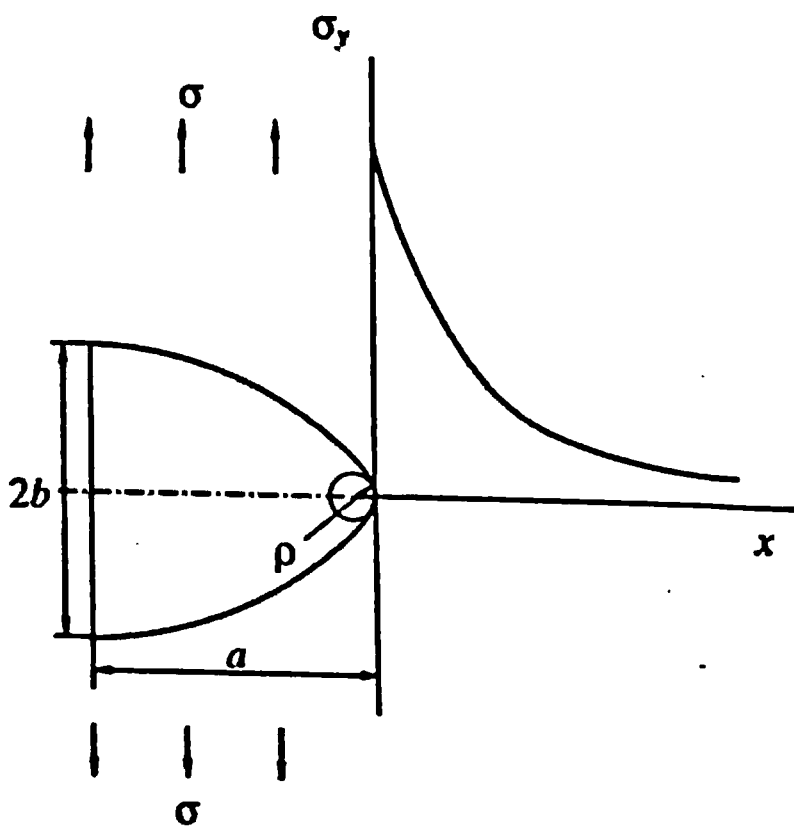


Рис. 4.16. Эллиптическая модель трещины. Концентрация напряжений в вершине трещины, ρ – радиус кривизны

при $\rho \leq x \leq a$, откуда видно, что напряжение в окрестностях вершины трещины прямо пропорционально квадратному корню от ее длины.

Деформирование приводит к накоплению в теле упругой энергии, равной, согласно теории упругости, $\sigma^2/2E$. Если в плоском деформируемом теле с единичной толщиной образовалась трещина, то упругая энергия такого тела уменьшается на величину, равную

$$W_E = \left(\frac{\sigma^2}{2E}\right)\pi a^2, \quad (4.26)$$

т. е. на величину энергии, локализованной в объеме, ограничивающем трещину. Поскольку мы имеем дело

с листом ограниченной толщины, то в данном случае вместо объема рас-
считывается площадь окружности, огибающей трещину, которая прибли-
женно равна πa^2 . Эта часть энергии W_E расходуется на образование двух но-
верхностных энергий при раскрытии трещины, концентрированная на них по-
верхностная энергия равна $W_S = 4\alpha\gamma_s$, где γ_s – удельная поверхностная
энергия. Условие разрушения Гриффита можно записать следующим обра-
зом:

$$\frac{\sigma^2 \pi a}{E} \geq 4\gamma_s. \quad (4.27)$$

Трещина может самопроизвольно расти лишь при достижении некоторо-
го критического размера $\alpha_{кр}$:

$$\alpha_{кр} \sim \frac{\gamma_s E}{\sigma^2}. \quad (4.28)$$

Таким образом, согласно Гриффиту, общая картина разрушения склады-
вается следующим образом. Твердые тела имеют трещины, которые являются
следствием дефектов структуры и связанных с ними внутренних напряжений,
однако, в обычных условиях эти трещины не раскрываются, поскольку их
размер меньше критического. При действии внешнего напряжения оно может
сконцентрироваться в вершинах микротрещин до величины, достаточной для
ее раскрытия. После того, как размер трещины превысит $\alpha_{кр}$, она развивается
необратимо с ускорением (что следует из (4.25)) до разрушения образца. В том
случае, когда воздействие на образец материала не носит ударного характера,
т.е. скорость деформации невысока, в вершине трещины может развиваться
пластическая деформация, если напряжение достигнет предела текучести σ_T .
Это приводит к релаксации напряжения и остановке роста трещины.

При $T < T_{кр}$, а также при $T > T_{кр}$, но больших скоростях деформации
(ударные нагрузки), пластическая деформация и, следовательно, релаксация
напряжений не успевают развиваться, поэтому в обоих случаях имеет место
хрупкое разрушение материала. Механизм хрупкого разрушения полимеров
в наибольшей степени отвечает теории Гриффита и практически не отлича-
ется от механизма разрушения низкомолекулярных твердых тел. По дости-
жении критического размера трещины начинают расти с ускорением до тех
пор, пока скорость их роста не достигнет скорости распространения упру-
гих колебаний (звука) в данном материале. По достижении этого трещины
растут с постоянной скоростью до разрушения образца. Трещины, вызы-
вающие разделение образца на части, называются магистральными.

При $T > T_{кр}$ и умеренных скоростях нагружения, когда, наряду с упру-
гой, развивается также пластическая деформация, механизм разрушения по-
лимеров, соответствующий этим условиям, называется релаксационным.
Релаксационные явления оказывают большое влияние на процессы зарож-
дения и развития трещин. К первому из этих процессов теория Гриффита
может быть применена лишь с большими поправками и допущениями.
В рассматриваемом случае упругая энергия полимера, запасенная при де-

4.3.4. Ударная прочность полимеров

Разнообразные способы механического воздействия, приводящие к разрушению полимерного материала, можно отнести к трем типичным случаям:

ударные воздействия,
длительные воздействия при постоянной нагрузке,
периодические воздействия.

Ударное воздействие означает деформирование тела с большой скоростью. Если эта скорость превышает скорость распространения упругой деформации (скорость звука), то образец разрушается в месте приложения нагрузки, если не превышает, то образец разрушается по всему объему по механизму хрупкого разрушения. Пластическая деформация до разрушения образца не успевает развиваться в сколько-нибудь значительной степени.

Сопротивление полимеров ударным нагрузкам характеризуется так называемой ударной вязкостью, величина которой, выражаемая в Дж/м², численно равна работе разрушения ΔA , отнесенной к единице площади поперечного сечения образца S :

$$a = \Delta A / S, \quad (4.30)$$

где a – ударная вязкость; $S = b \cdot h$ (b – ширина, h – толщина образца). Поскольку работа разрушения выражается интегралом напряжений по деформациям, то

$$a = \int_0^{\epsilon_p} \sigma d\epsilon = c \sigma_p \epsilon_p, \quad (4.31)$$

где σ_p , ϵ_p – предельные напряжение и деформация образца при его разрушении, $0,5 < c < 1$ – постоянная. Из (4.31) следует, что ударная вязкость определяется как прочностными (σ_p), так и деформационными (ϵ_p) характеристиками материала.

Ударную вязкость полимеров наиболее часто определяют, используя для разрушения образца кинетическую энергию маятника (рис. 4.17). Из схемы, приведенной на рис. 4.17, видно, что в исходном положении маятник массой M , плечом l_0 обладает запасом потенциальной энергии, равной:

$$E = Mgh = Mgl_0(1 - \cos \Theta). \quad (4.32)$$

После разрушения образца и подъема маятника на угол Θ' , энергия равна

$$E = Mgl_0(1 - \cos \Theta'), \quad (4.33)$$

следовательно, энергия, затраченная на разрушение, составляет:

$$E - E' = Mgl_0(\cos \Theta' - \cos \Theta). \quad (4.34)$$

Для расчета ударной вязкости из этой энергии необходимо вычесть кинетическую энергию разлетающихся осколков образца, которую можно рассчитать, исходя из закона сохранения импульса.

Значения ударной вязкости некоторых полимерных материалов приведены в табл. 4.4. Если сравнить ударную прочность различных полимеров с их структурой и свойствами, то можно сделать два вывода.

1. Полимеры с высокой ударной вязкостью имеют большие механические потери при низких температурах. К таким полимерам относятся полиэтилен, полиметиленаксид, поликарбонат, политетрафторэтилен, полибутадиен. Как было показано ранее, механические потери обусловлены релаксационными явлениями в полимерах, следовательно, отмеченная

выше тенденция связана с частичной затратой энергии удара на перемещение сегментов макромолекул и ее рассеиванием в виде энергии в форме теплоты, выделяющейся при трении сегментов.

2. Смеси полимеров во многих случаях имеют существенно большую ударную вязкость по сравнению с гомополимерами.

Смесевые композиции широко используются на практике, наиболее известным из них является ударопрочный полистирол и ударопрочный АБС-пластик. В первом случае в жесткой матрице полистирола распределены частицы каучука размером несколько микрон, во втором – жесткой матрицей является сополимер стирола с акрилонитрилом, эластичной фазой – диеновый каучук, к которому привиты цепи сополимера акрилонитрил – стирол.

Основными причинами повышенной ударной вязкости смесевых композиций являются деформация частиц эластомера и образование вокруг них трещин серебра во время удара. На то и другое расходуется значительная часть энергии удара, что предотвращает разрушение образца.

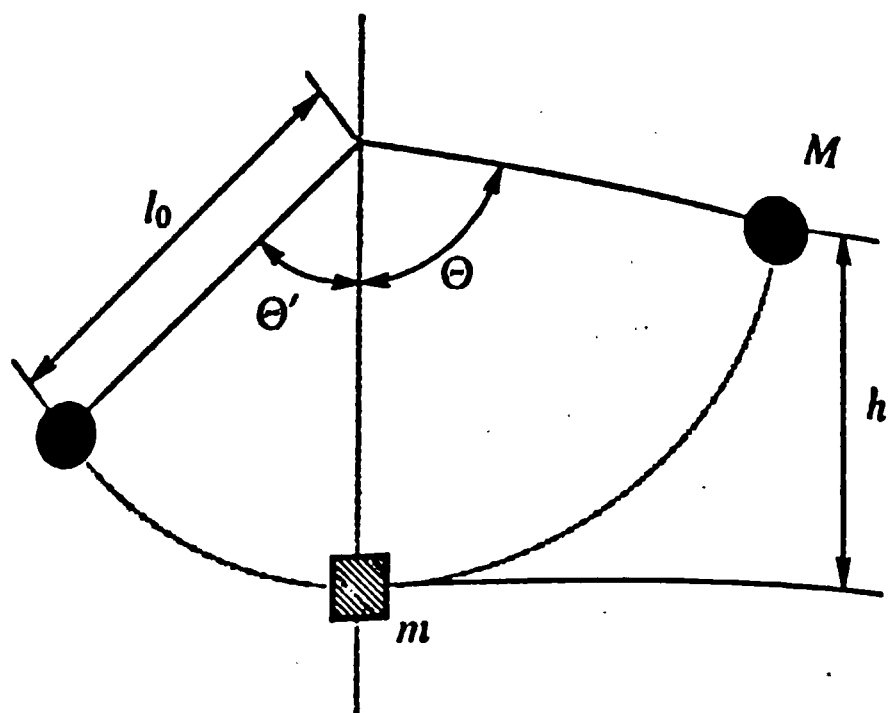


Рис. 4.17. Схема работы маятнкового копра при измерении ударной прочности; l_0, M – длина и масса маятника, m – образец

Таблица 4.4

Ударная вязкость (по Изоду) некоторых полимерных материалов

Материал	Ударная вязкость, кДж/м ²
Полистирол	13–21
Ударопрочный полистирол	26–210
Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик)	53–200
Поливинилхлорид	20–50
Поливинилхлорид, содержащий частицы бутадиенового каучука	500–1600
Полипропилен	20–40
Этилен-пропиленовый блок-сополимер	100–800

4.3.5. Долговечность. Усталостная прочность полимеров

Представим, что некий груз поднят тросом из полимерного материала. Означает ли это, что груз может висеть в подвешенном состоянии к тросу сколь угодно долгое время? Нет, не означает. Хорошо известно, что нагруженный полимерный материал со временем может разрушиться. Время от начала нагружения полимера до его разрушения при $\sigma = \text{const}$ называется долговечностью. В работах Журкова установлена связь между долговечностью полимера τ и величиной приложенного напряжения:

$$\tau = A \cdot \exp\{-a\sigma\}, \quad (4.35)$$

где a , A – постоянные, зависящие от природы материала и температуры. Температурная зависимость долговечности описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left\{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right\} \quad (4.36)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{2.3kT}, \quad (4.37)$$

где τ_0 – постоянная, близкая по значению к периоду тепловых колебаний атомов ($\tau = 10^{-12} - 10^{-13}$ с), U_0 – энергия активации элементарного акта разрушения в отсутствие внешних напряжений, по величине близкая к энергии диссоциации химической связи, γ – «активационный объем», т. е. объем, где концентрируются напряжения, вызывающие разрыв одной или нескольких химических связей, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Уравнение (4.37) было экспериментально подтверждено для целого ряда полимеров: полиэтилметакрилата, полистирола, полиамида 6, полиамида 6,6, ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, полиэтилена, полипропилена и др. Рассмотрим в качестве примера результаты исследования волокон из ацетата целлюлозы. На рис. 4.18 прямые, отвечающие различным температурам, сходятся в одной точке, которой соответствует $\sigma = \sigma_k$. Чем ниже температура эксперимента, тем круче прямые; в области, близкой к -200°C , они становятся параллельными оси ординат. Это означает, что в области низких температур разрушающее напряжение не зависит от времени приложения нагрузки и, в этом смысле, может рассматриваться как константа. Из изложенного ранее следует, что в этой области обычно имеет место хрупкое разрушение стеклообразных полимеров.

Соотношения (4.35), (4.36) получили объяснение, исходя из кинетической теории разрушения, разработанной Журковым в 50-х гг. XX в. Согласно этой теории, разрушение полимера связано с разрывом химических связей основной цепи. Это положение экспериментально доказано методом ЭПР, т. к. разрыв макромолекул приводит к образованию свободных радикалов в количествах, достаточных для их обнаружения этим методом (табл. 4.5). Механическое напряжение снижает энергию активации разрыва химических связей ос-

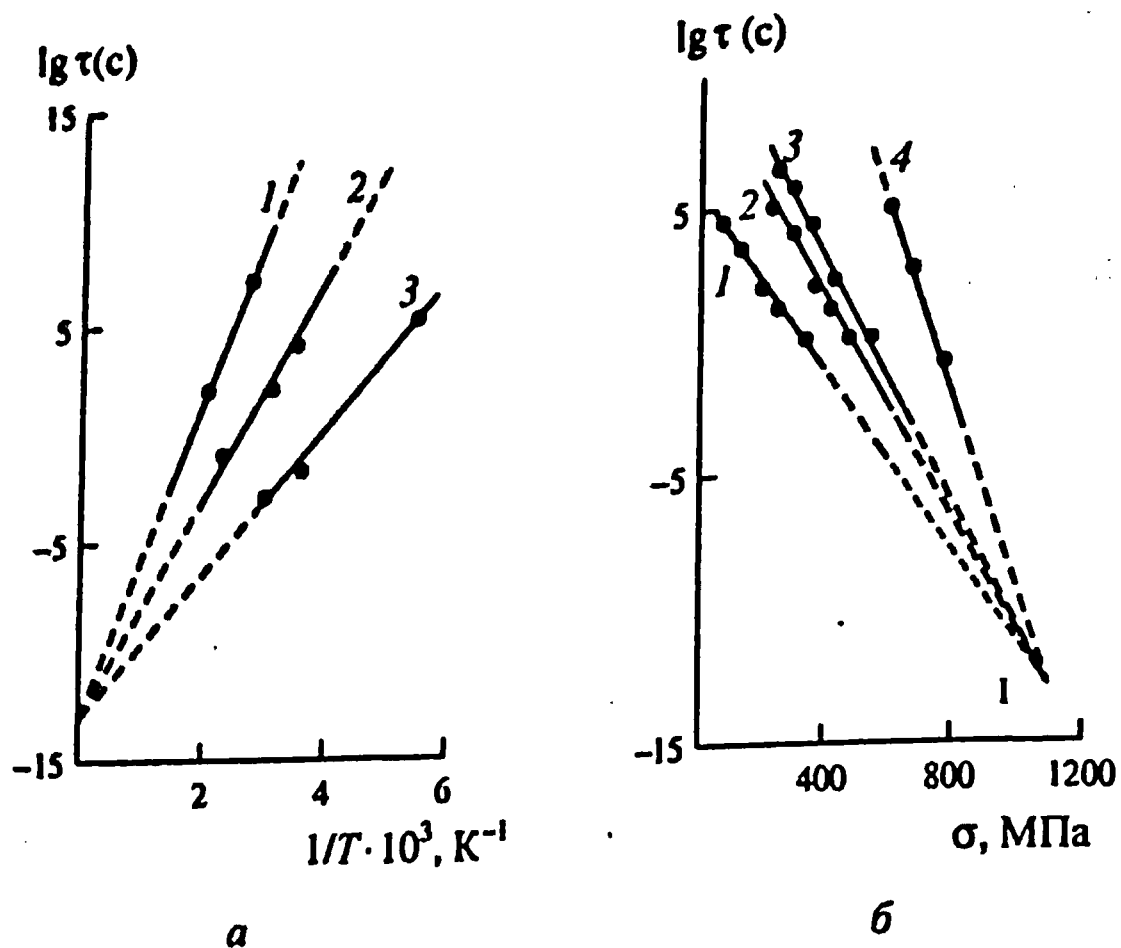


Рис. 4.18. Зависимость долговечности вязкого волокна от температуры (а) и напряжения (б); напряжение: 1 – 200; 2 – 400; 3 – 600 МПа; температура: 1 – 150; 2 – 80; 3 – 20; 4 – (–75) °С

новой цепи U_0 до величины $U_0 - \gamma\sigma$, что приводит к увеличению скорости роста трещин.

Длительное нагружение полимерного материала приводит не только к его разрушению, но и к постоянному изменению его размеров. Деформация во времени образца, находящегося под постоянной нагрузкой при $\sigma < \sigma_T$, называется ползучестью. Типичная диаграмма ползучести приведена на рис. 4.19. Скачок деформации в начальный момент времени связан с распространением обратимой упругой деформации. Далее развивается необратимая деформация, скорость нарастания которой увеличивается со временем.

На практике количественно ползучесть характеризуют путем сравнения свойств полимеров, измеренных в начальный период нагружения полимера и по прошествии достаточно длительного времени. В настоящее время наибольшее распространение получил метод измерения модуля упругости через 1 и 1000 часов после начала нагружения. Для многих полимеров отношение $E(1 \text{ ч})/E(1000 \text{ ч})$ заключено в интервале 0,7–0,9.

Таблица 4.5

Количество радикалов в 1 см³ полимера в момент разрушения при растяжении

Полимер	Количество радикалов
Полиамид 6	
Полиэтилен	$5 \cdot 10^{17}$
Полиэтиленоксид	$5 \cdot 10^{16}$
Шелк	$8 \cdot 10^{15}$
	$7 \cdot 10^{17}$

Усталостная прочность. С точки зрения практического использования полимерных материалов очень важным является усталостное разрушение, т. е. разрушение, вызываемое изменяющимися во времени напряжением и деформацией. Усталостная прочность определяется многими факторами, в том числе и предысторией полимерного материала, однако, самым важным из этих факторов является амплитуда напряжения.

Зависимость между амплитудой напряжения σ и логарифмом числа циклов нагружения до разрушения полимерного материала называют кривой Вёлера. Такие кривые наиболее объективно характеризуют основные усталостные свойства материалов. На рис. 4.20 приведены кривые Вёлера для ряда полимеров, для некоторых из них число циклов нагружения слабо зависит от амплитуды напряжения. Для таких полимеров существует определенный предел амплитуды напряжения, ниже которого разрушения материала не наблюдается при увеличении числа циклов до бесконечности. Эта предельная амплитуда напряжения называется пределом выносливости. Именно эта величина должна использоваться в инженерных расчетах на усталостную прочность конструкции из полимерных материалов, подвергающихся длительным периодическим воздействиям. Наличие предела выносливости характерно не для всех полимеров. Аналогично для металлов

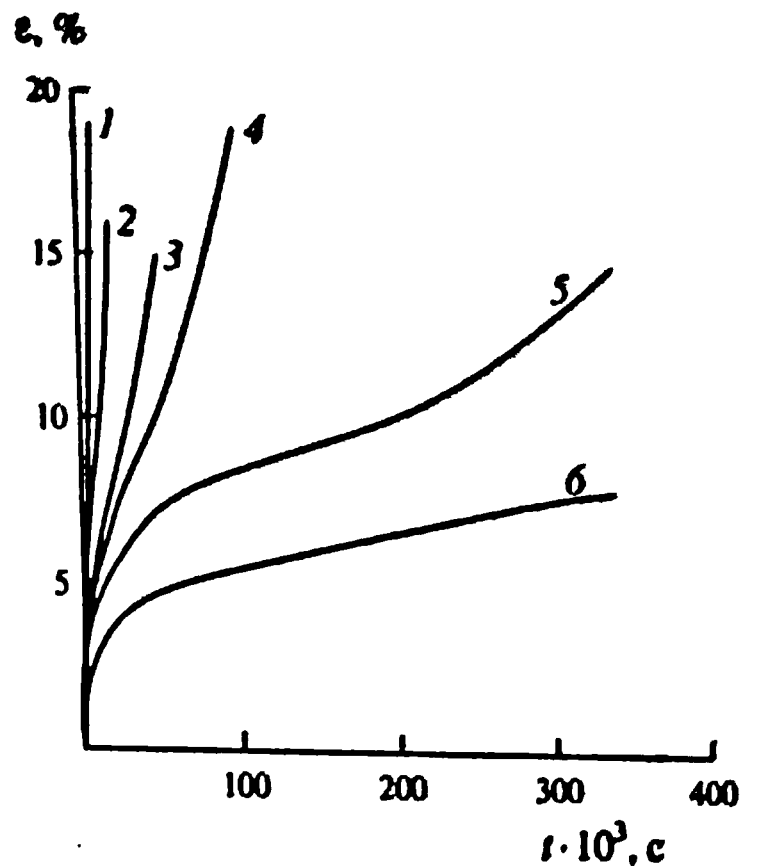


Рис. 4.19. Кривые ползучести полипропилена при больших нагрузках, $-50\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – 24,13; 2 – 22,41; 3 – 21,38; 4 – 20,69; 5 – 18,97; 6 – 17,24 кПа

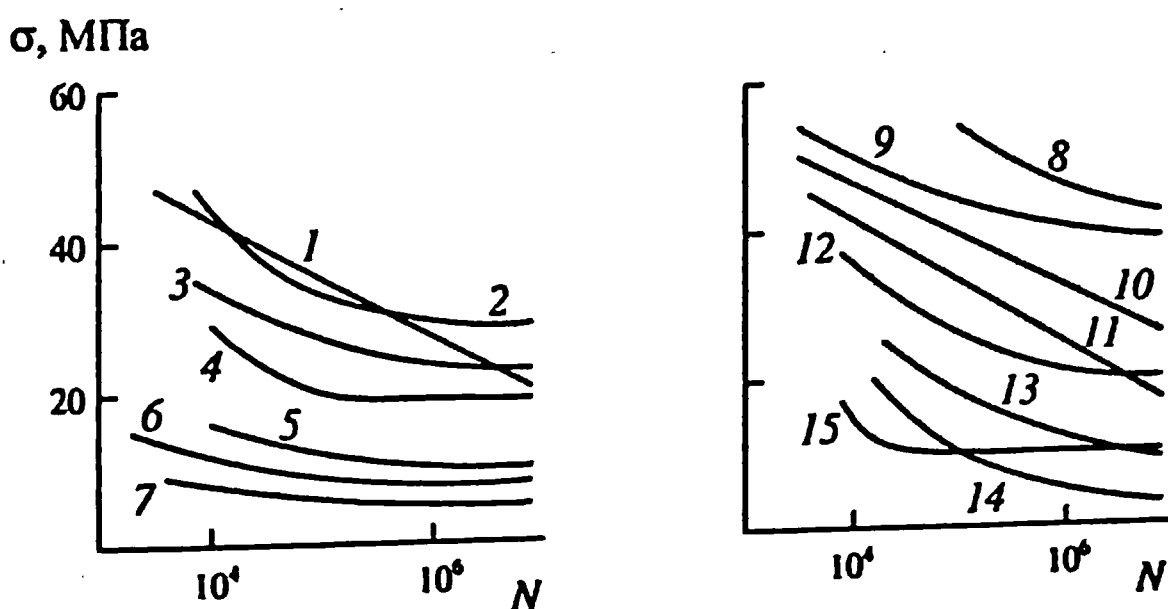


Рис. 4.20. Зависимость числа циклов N до разрушения полимерного материала от напряжения: 1 – полиуретановый каучук; 2 – диаллилфталат; 3 – ацетат целлюлозы; 4 – полиметилметакрилат; 5 – полипропилен; 6 – полиэтилен; 7 – политетрафторэтилен; 8 – полиформальдегид; 9 – эпоксидный полимер; 10 – полиэтилен-тетрафторэтилен; 11 – полиамид; 12 – полифениленоксид; 13 – поликарбонат; 14 – сополимер этилцеллюлозы и тетрафторэтилена; 15 – полисульфон

черные металлы имеют предел выносливости, цветные – не имеют. При отсутствии предела выносливости полимерные материалы, как и металлы, характеризуются амплитудой напряжения, соответствующей 10^7 циклам испытаний до разрушения.

Предел выносливости многих аморфных полимеров, таких как полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат, полифениленоксид и другие, составляет около 20 % от статистического разрушающего напряжения, для полиамида 66 эта величина возрастает до 30 %, для полиметиленоксида – до 60 %. Ударопрочные полимерные материалы, являющиеся, как правило, смесями полимеров, обладают незначительной усталостной прочностью. Это объясняется легкостью образования трещин серебра на границе раздела жесткой и эластомерной фаз. В рассматриваемом случае трещины серебра играют отрицательную роль, так как они способствуют образованию усталостных трещин разрушения. Рост последних происходит скачкообразно: на первом этапе, после нескольких циклов нагружения, на втором – при каждом цикле нагружения. Элементарные акты усталостного разрушения отражаются на поверхности разрушения – она имеет полосатую структуру, причем на той части поверхности, что отвечает заключительному этапу разрушения, число полос равно числу циклов нагружения полимера.

4.4. Электрические свойства полимеров

4.4.1. Полимерные диэлектрики

По величине удельной электрической проводимости χ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) или обратной ей величине удельного сопротивления ρ ($\text{Ом} \cdot \text{см}$) полимеры могут быть проводниками ($\rho = 10^3 - 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), полупроводниками ($\rho = 10^3 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) или диэлектриками ($\rho > 10^3 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Полимеры являются материалами с очень ценными диэлектрическими (изолирующими) свойствами. Диэлектрические свойства полимеров характеризуются удельным объемом ρ_v и удельным поверхностным сопротивлением ρ_s , электрической прочностью, диэлектрической проницаемостью и уровнем диэлектрических потерь.

Объемная проводимость полимеров обычно имеет ионную природу, причем ионы, как правило, являются примесными. Поэтому ρ_v сильно зависит от наличия примесей, особенно воды, и уменьшается с ростом температуры.

Удельное поверхностное сопротивление полимера зависит от наличия адсорбированных примесей, а также от влажности воздуха. Поскольку поверхностные загрязнения легко удаляются, значения ρ_s полимеров с очищенной поверхностью в сухой атмосфере значительно выше значений ρ_v .

Важной характеристикой диэлектриков является электрическая прочность E_p – минимальная напряженность внешнего электрического поля, при которой происходит его пробой, или, другими словами, диэлектрик становится проводником.

Различают тепловой и внутренний пробой. Первый обусловлен разогревом диэлектрика при прохождении электрического тока из-за диэлектриче-

Некоторые электрические свойства полимерных диэлектриков, 25 °С

Полимер	E_p , кВ/мм	ρ_v , Ом·см	ϵ' (10^3 Гц)
Полиэтилен	650	$10^{17} - 10^{18}$	-
Полистирол	600	10^{15}	2,56
Политетрафторэтилен	-	10^{17}	2,10
Поливинилхлорид	650	$10^{11} - 10^{16}$	3,00 - 3,30
Полиметилметакрилат	1000	-	2,84
Целлюлоза*	120 - 320	10^{14}	6,00
Полиизопрен	-	$3 \cdot 10^{16}$	-
Полиамиды	-	$10^{11} - 10^{15}$	-
Эпоксидные смолы, отвержденные	-	10^{16}	-
Поликарбонаты	-	$10^{15} - 10^{16}$	-
Полиимиды	-	$10^{15} - 10^{16}$	-
Полифениленоксид	-	10^{17}	-
Поли-2,5-дихлорстирол	-	10^{17}	-

* Конденсаторная бумага.

ских потерь (см. далее). Повышение температуры увеличивает проводимость и дальнейший разогрев до разрушения образца. Внутренний пробой происходит в результате прогрессирующей ионизации диэлектрика, вызванной электрическим полем. Полярные полимеры имеют более высокую электрическую прочность по сравнению с неполярными (табл. 4.6).

Диэлектрическая проницаемость ϵ' равна отношению емкости конденсатора, заполненного диэлектриком (c), к емкости конденсатора, пластины которого разделены вакуумом (c_0):

$$\epsilon' = c/c_0. \quad (4.38)$$

Увеличение емкости конденсатора, заполненного диэлектриком, обусловлено образованием в его объеме под действием внешнего электрического поля электрического (дипольного) момента, направленного вдоль поля. Этот момент равен геометрической сумме моментов полей молекул диэлектрика. Постоянные или наведенные диполи молекул создают электрический момент, называемый моментом диполя μ . Постоянный момент диполя, т. е. существующий и в отсутствие внешнего электрического поля μ_0 , для низкомолекулярных молекул равен:

$$\mu_0 = ql, \quad (4.39)$$

где q – величина заряда; l – расстояние между разделенными положительным и отрицательным зарядами (длина диполя). Для жесткой вытянутой макромолекулы момент диполя $\bar{\mu}$ складывается из моментов диполя составляющих ее звеньев, поскольку такие макромолекулы ориентируются в поле как единое целое. Показано, что в этом случае

$$\bar{\mu} = n^2 \mu_0^2, \quad (4.40)$$

где n – число звеньев в цепи.

Из формулы (4.40) видно, что полимеры с жесткими палочкообразными макромолекулами должны обладать необычайно большими моментами диполя. Это действительно обнаружено для синтетических полипептидов, поля. Их моменты макромолекулы которых имеют форму вытянутой спирали. Их моменты диполя достигают 10^{-27} Кл·м. Моменты диполя гибкоцепных полимеров на 1–2 порядка ниже. Теоретические расчеты показывают, что для цепей со свободно сочлененными звеньями

$$\bar{\mu}_2 = n\mu_0^2, \quad (4.41)$$

а при условии заторможенного вращения звеньев, т. е. для реальных гибкоцепных полимеров,

$$\bar{\mu}_2 = n\mu_{эф}^2 = n\mu_0^2 g, \quad (4.42)$$

где $\mu_{эф}$ – эффективный момент диполя мономерного звена, g – корреляционный параметр. Величина g зависит от степени заторможенности свободного вращения в цепи и, следовательно, определяется природой мономерного звена и внутримолекулярным взаимодействием. Сравнение $\mu_{эф}$ ряда полимеров и μ_0 насыщенных соединений, аналогичных по строению мономерным звеньям, показало, что $\mu_{эф} > \mu_0$ и, следовательно, $g < 1$. Так, для полиметилметакрилата $\mu_{эф} = 4,44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а для метилового эфира изомасляной кислоты $\mu_0 = 5,68 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, и в этом случае $g = 0,61$.

У молекул неполярных диэлектриков электрический момент диполя индуцируется за счет частичного разделения (деформации) зарядов в молекуле под действием внешнего поля. Электрический момент, возникающий в этом случае, называется деформационным моментом, он пропорционален напряженности приложенного поля E :

$$\mu = \alpha E, \quad (4.43)$$

где α – коэффициент пропорциональности, называемый поляризуемостью.

Молекулы полярных диэлектриков имеют постоянный момент диполя и в отсутствие поля. Поэтому действие поля, в первую очередь, сводится к ориентации уже существующих диполей. Возникающая в этом случае поляризация называется дипольной или ориентационной, а суммарный электрический момент – ориентационным.

Деформационная поляризация, обусловленная возникновением деформационного момента у неполярных диэлектриков под действием поля, возникает практически мгновенно. В отличие от нее ориентационная поляризация развивается во времени и зависит от температуры, т. е. интенсивности теплового движения, поэтому она часто называется также тепловой поляризацией. Это связано с тем, что для ориентации диполя по полю, связанному с перемещением молекул или их фрагментов, необходимо время, а тепловое движение мешает этому процессу.

Из изложенного ясно, что в случае полимеров процесс ориентации диполей затруднен из-за большого размера молекул и сегментов, в результате

чего он протекает во времени. Поэтому при действии на полимерный диэлектрик переменного электромагнитного поля возникает сдвиг фаз между вектором электрической составляющей и вектором суммарного электрического момента, обусловленного поляризацией диэлектрика, на угол δ , называемый углом диэлектрических потерь. Это приводит к потере части энергии внешнего электромагнитного поля, приложенного к полимерному диэлектрику, вследствие перехода в энергию в форме теплоты (диэлектрические потери), т. к. стремление диполей ориентироваться «по полю» приводит к перемещению различных групп атомов, связанному с трением.

Количественно диэлектрические потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, который численно равен отношению активной составляющей тока, проходящего через конденсатор, заполненный диэлектриком (в данном случае полимером), при приложении переменного поля I_a , к емкостной или реактивной I_c :

$$\operatorname{tg} \delta = I_a / I_c = \epsilon' / \epsilon'', \quad (4.44)$$

где ϵ'' – коэффициент диэлектрических потерь. В свою очередь, ϵ' и ϵ'' связаны соотношением:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (4.45)$$

где $i = \sqrt{-1}$. Величина ϵ^* называется обобщенной диэлектрической проницаемостью.

Знание величины диэлектрической проницаемости полимеров очень важно для определения областей их практического использования в качестве диэлектриков.

4.4.2. Релаксационные переходы

Если напряжение, приложенное к полимеру, изменяется по гармоническому закону, то по такому же закону, но со сдвигом фаз, меняется дипольная поляризация. В этом случае частотные зависимости ϵ' и ϵ'' описываются соотношением:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4.46)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4.47)$$

где ω – круговая частота; τ – время релаксации дипольной поляризации, характеризующее скорость ее установления при внесении образца в поле или скорость исчезновения при снятии поля; ϵ_0 и ϵ_∞ – значения диэлектрической проницаемости при $\omega = 0$ и $\omega = \infty$.

Диэлектрические потери существенно зависят от частоты приложенного поля ω и температуры, что обусловлено релаксационным характером ди-

польной поляризации. Поскольку эти потери связаны в основном с наличием дипольной поляризации, характерной для полярных полимеров, значения $\text{tg} \delta$ для них большие, а зависимость $\text{tg} \delta - \omega, T$ выражена гораздо более ярко по сравнению с неполярными. При низкой температуре и (или) большой частоте дипольная (тепловая) поляризация не успевает развиться, поэтому в этих условиях все полимеры ведут себя как неполярные. В области высоких температур и низких частот дипольная поляризация развивается полностью. Таким образом, $\epsilon' \rightarrow \text{min}$ при $\omega \rightarrow \infty$ и $T \rightarrow 0$, $\epsilon' \rightarrow \text{max}$ при $T \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$.

На частотных температурных зависимостях ϵ' и ϵ'' наблюдается максимум в первом случае и перегиб – во втором (рис. 4.21) при удовлетворении условия

$$\omega_{\text{max}} \tau = 1. \quad (4.48)$$

Это дает возможность рассчитать время релаксации, соответствующее данной температуре. Далее, зная ϵ' и ϵ'' , используя (4.46), можно получить зависимость $\text{tg} \delta$ от частоты и температуры. На этих зависимостях обнаруживается ряд максимумов (от 1 до 4), отождествляемых с существованием так называемых релаксационных переходов, т.е. со скачкообразным изменением характера релаксации. Если рассматривать зависимость $\text{tg} \delta - T$, то в порядке уменьшения температуры релаксационные переходы, соответствующие максимумам, обозначаются как $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

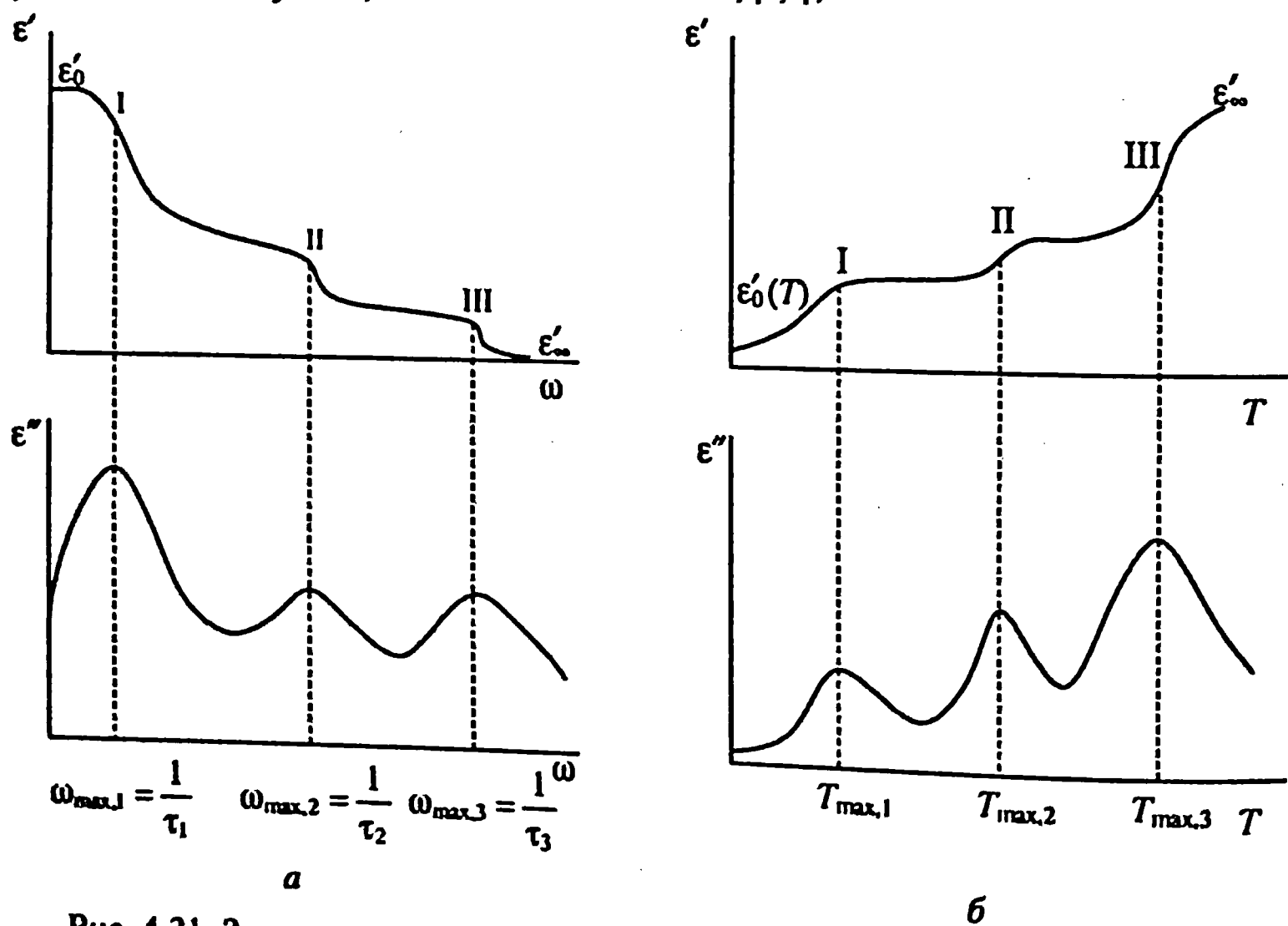


Рис. 4.21. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента диэлектрических потерь ϵ'' от циклической частоты при $T = \text{const}$ (а) и от температуры при $\omega = \text{const}$ (б) для полимерного диэлектрика

α -Переход связан с дипольно-сегментальной поляризацией, он отражает «размораживание» или «замораживание» подвижности сегментов, другими словами, стеклование или расстекловывание полимера. Область максимума α -перехода соответствует температуре стеклования полимера.

Последующие переходы – β , γ , δ связаны с дипольно-групповой поляризацией, они соответствуют движению различных групп неподвижной макромолекулы – заместителей, фрагментов заместителей, отдельных связей, а также проворачиванию небольших участков основной цепи подобно вращению колена. Из рис. 4.22 следует, что относительная величина максимумов, отвечающих α - и β -переходу, может изменяться, однако, чаще всего, наиболее значительный максимум относится к α -переходу. В данном случае α -переходу в полиметилметакрилате соответствует меньший максимум, что связано с тормозящим действием CH_3 - заместителя на скорость релаксации.

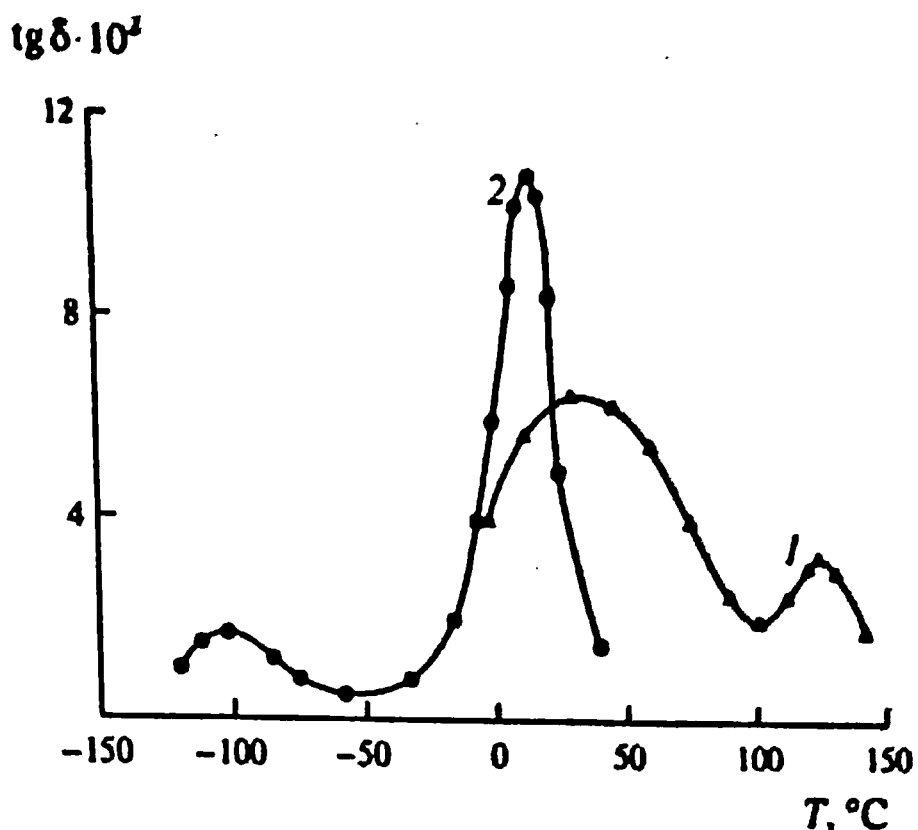


Рис. 4.22. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для полиметилметакрилата (1) и полиметилакрилата (2), 20 Гц

Из рис. 4.22 следует, что относительная величина максимумов, отвечающих α - и β -переходу, может изменяться, однако, чаще всего, наиболее значительный максимум относится к α -переходу. В данном случае α -переходу в полиметилметакрилате соответствует меньший максимум, что связано с тормозящим действием CH_3 - заместителя на скорость релаксации.

4.4.3. Синтетические металлы

Полимеры с сопряженными связями (ПСС) в определенных условиях обладают проводимостью, равной или близкой проводимости металлов, поэтому данный класс полимеров часто образно называют синтетическими металлами. К таким полимерам относятся как линейные полимеры, так и шитые типа графита. Для ПСС характерны следующие свойства, обусловленные системой сопряжения:

- низкий потенциал ионизации,
- высокое сродство к электрону,
- узкая энергетическая щель в спектре электронных возбуждений.

Одним из практически важных свойств ПСС является способность к образованию комплексов с переносом заряда с сильными донорами или акцепторами электронов. В результате электропроводность композиции возрастает на несколько порядков по сравнению с исходным ПСС. Такой процесс известен в литературе как допирование. Из табл. 4.7 видно, что все приведенные в ней допированные ПСС обладают металлической проводимостью, нижней границей которой считается значение, равное $0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а допированное графитовое волокно достигает проводимости меди. Считается, что синтетические металлы имеют большие перспективы практического

Синтетические металлы – полимеры с системой сопряжения

Название полимера	Допирующий агент	Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
	AsF ₅	3,5 · 10 ³
Цис-полиацетилен	AsF ₅	2,2 · 10 ³
Транс-полиацетилен	Na	80
Полидиацетилен	ClO ₄ ⁻	1,8
Полиин	ClO ₄ ⁻	0,13
Поли- <i>n</i> -фенилен	AsF ₅ K	500 7,0
Поли- <i>n</i> -фениленвинилен	AsF ₅	2,8 · 10 ³
Полихинолин	Na	50
Полипиридин	–	0,4
Поли- <i>n</i> -фениленсульфид	AsF ₅	200
Полибензотрифенсульфид	AsF ₅	19
Полипиррол	ClO ₄ ⁻	~ 10 ³
Полипиперидин	ClO ₄ ⁻	~ 100
Полифуранолин	ClO ₄ ⁻	~ 20
Нитевидные кристаллы графита	AsF ₅	9,0 · 10 ⁵
Полипиперидин	Br ₂	200

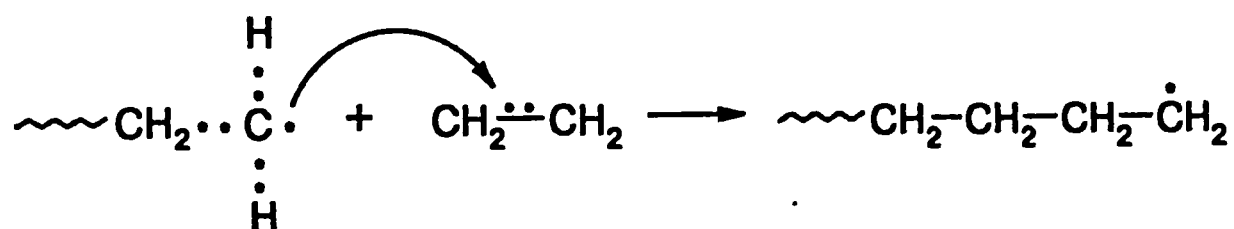
го использования в электротехнике, электронике и ряде смежных отраслей – при создании новых фотоизлучающих диодов, цветных дисплеев, источников тока большой мощности, ионных конденсаторов, солнечных батарей и многого другого, не говоря уже об их использовании как заменителей цветных металлов. Наиболее перспективным для практического использования в качестве синтетического металла считается полиацетилен. Однако у этого материала существует слабое место – быстрая окисляемость. От решения соответствующей проблемы зависит, как скоро полиацетилен появится в качестве товарного синтетического металла.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ЦЕПНОЙ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

5.1. Радикальная полимеризация

При цепной полимеризации макромолекулы полимера образуются в результате раскрытия кратных связей или циклов мономеров при действии на них активных центров, находящихся на концах растущих цепей. Существует три типа активных центров в цепной полимеризации – радикал, катион и анион, в соответствии с чем различают радикальную, катионную и анионную полимеризации.

Радикальной полимеризации подвержены исключительно соединения, содержащие двойные углерод-углеродные связи. В этом случае активным центром является карбонрадикал, т.е. атом углерода, имеющий один неспаренный электрон. Такой атом (радикал) очень реакционноспособен из-за тенденции неспаренного электрона к образованию пары со вторым электроном. Соединения, содержащие π -связь, – подходящий объект для реализации этой тенденции, поскольку электроны π -связи связаны гораздо более слабо по сравнению с σ -связью. Поэтому радикал достаточно легко отбирает один из электронов π -связи с тем, чтобы образовать пару электронов, т.е. новую σ -связь:



Описанный выше химический акт приведен на схеме применительно к полимеризации этилена; химические связи атомов, участвующих в реакции, для наглядности представлены электронными парами. Радикал, расположенный на конце растущей цепи, называется радикалом роста, а его реакция с мономером – основная реакция полимеризации – реакцией роста. Из схемы видно, что присоединение мономера к радикалу роста сопровождается регенерацией активного центра на конце цепи – атома углерода с неспаренным электроном.

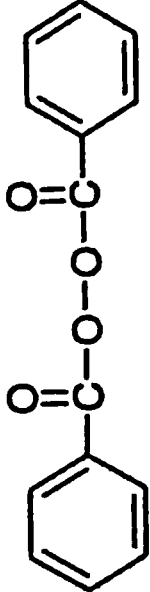
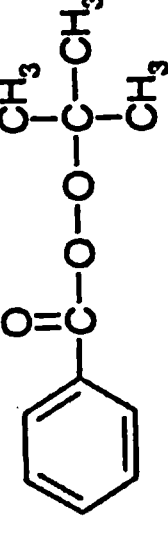
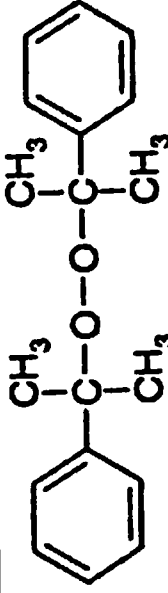
5.1.1. Иницирование радикальной полимеризации

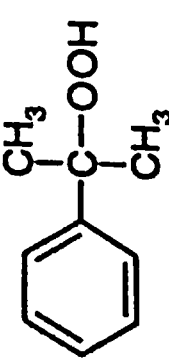
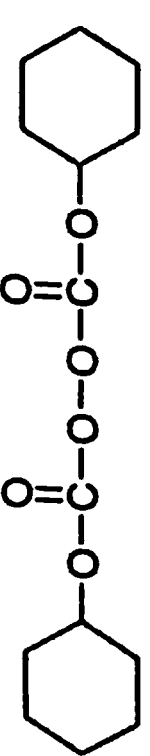
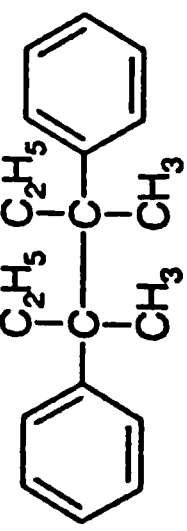
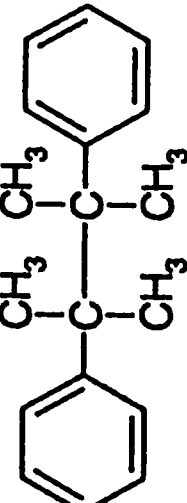
Первичные радикалы, необходимые для иницирования радикальной полимеризации, могут быть получены в результате химических реакций и при физическом воздействии на мономер.

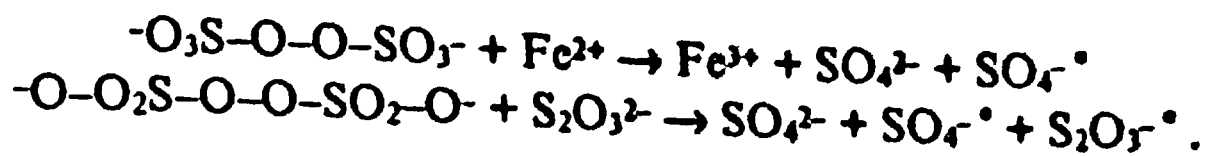
Вещественное иницирование. При химическом или вещественном иницировании используют вещества, распадающиеся с образованием свободных радикалов, или смеси веществ, реагирующих между собой с образованием свободных радикалов. В качестве таких веществ обычно используют пероксиды и азосоединения, а также комбинации веществ, образующих окислительно-восстановительную систему.

Таблица 5.1

Важнейшие инициаторы радикальной полимеризации

Инициатор	$E_{расп}$, кДж/моль	Арасп, с ⁻¹	Температура, °С для $\tau_{1/2}$		
			0,1 ч.	1 ч.	10 ч.
Бис(2-этилгексил)пероксидкарбонат $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	122,45	$1,83 \cdot 10^{15}$	83	64	47
Пероксид лаурила $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	123,37	$3,92 \cdot 10^{14}$	99	79	61
2,2'-Азобис(изобутиронитрил) $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\underset{\text{CN}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	130,23	$2,89 \cdot 10^{15}$	101	82	64
Пероксид бензоила 	122,35	$6,94 \cdot 10^{13}$	113	91	71
трет-Бутил пероксibenзоат 	151,59	$2,23 \cdot 10^{16}$	142	122	103
Пероксид кумила 	152,67	$9,24 \cdot 10^{15}$	153	132	112

Инициатор	$E_{расп}$, кДж/моль	Ареол, с ⁻¹	Температура, °С для тпл		
			0,1 ч.	1 ч.	10 ч.
<p>Ди-<i>т</i>-бутил пероксид</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	153,46	$4,20 \cdot 10^{15}$	164	141	121
<p>Гидропероксид кумила</p> 	-	-	253	193	159
<p><i>т</i>-Бутил гидропероксид</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	-	231	199	171
<p>Дициклогексилпероксидкарбонат</p> 	123,88	$9,14 \cdot 10^{15}$	73	56	40
<p>3,4-Диметил-3,4-дифенилгексан</p> 	180,32	$1,45 \cdot 10^{15}$	254	226	201
<p>2,3-Диметил-2,3-дифенилбутан</p> 	230,19	$7,34 \cdot 10^{18}$	284	259	237



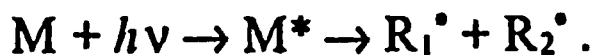
Они широко применяются в промышленности для инициирования эмульсионной и растворной полимеризации.

Для правильного выбора инициатора полимеризации необходимо располагать данными, характеризующими скорость его распада при температуре реакции. Наиболее универсальной характеристикой является период полураспада инициатора $\tau_{1/2}$, значения которого для многих инициаторов приведено в табл. 5.1. Обычно для инициирования полимеризации используют инициаторы, период полураспада которых соизмерим с продолжительностью процесса. Поскольку для реакций первого порядка $\tau_{1/2} = \ln 2/k_{\text{расп}}$, то, зная величину $\tau_{1/2}$, можно рассчитать концентрацию инициатора в любой момент полимеризации в соответствии с уравнением:

$$[I] = [I_0] \cdot e^{-k_{\text{расп}} \cdot t}, \quad (5.1)$$

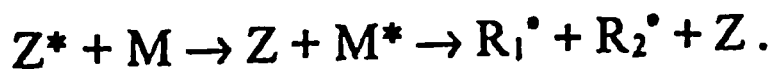
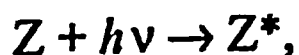
где $k_{\text{расп}}$ – константа скорости мономолекулярной реакции распада инициатора; $[I_0]$ и $[I]$ – начальная и текущая концентрации инициатора.

Фотохимическое инициирование. При облучении мономера УФ-светом молекулы, поглотившие квант света, возбуждаются и затем распадаются на радикалы, способные инициировать полимеризацию:



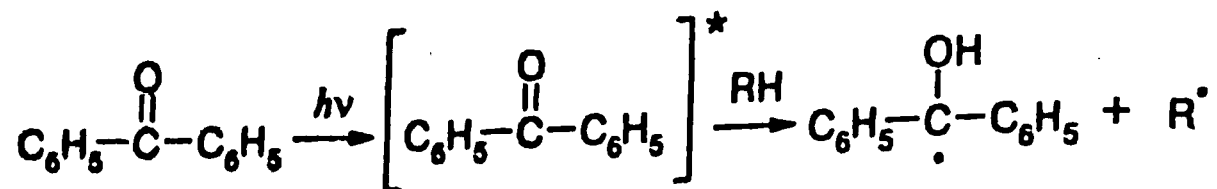
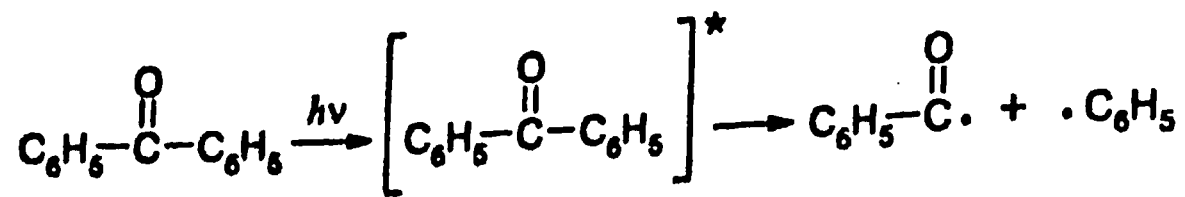
Однако прямое облучение мономера малоэффективно, поскольку кварцевое стекло обычно не пропускает УФ-свет в области, соответствующей его поглощению мономером (π - π^* -переход, 200–220 нм), или пропускает его в незначительной степени.

В том случае, когда мономер не поглощает прошедший свет, необходимо использовать фотосенсибилизатор (Z) – соединение, передающее энергию возбуждения другим молекулам:



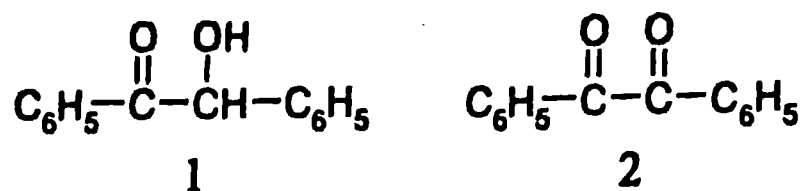
Применение в качестве фотосенсибилизаторов красителей позволяет использовать для фотоиницирования видимую область света.

В практических целях фотополимеризация обычно проводится в присутствии фотоинициаторов – веществ, распадающихся в требуемой области УФ-спектра с достаточно высоким квантовым выходом. В качестве фотоинициаторов могут быть использованы некоторые термические инициаторы, например, пероксиды или азосоединения, а также другие соединения. Наиболее эффективными фотоинициаторами являются ароматические кетоны и их производные, благодаря достаточно широкой области поглощения УФ-спектра и высокому квантовому выходу радикалов. Считается, что ароматические кетоны претерпевают фотохимическое превращение по двум направлениям:



последнее из которых реализуется лишь в присутствии доноров водорода.

В промышленности в качестве фотоинициаторов используют бензоин (1), бензилкеталь (2) и их многочисленные производные:



Фотополимеризация используется для нанесения полимерных покрытий непрерывным способом на металл, дерево, керамику, световоды, в стоматологии для отверждения композиций зубных пломб. Особенно следует отметить применение фотополимеризации в фотолитографии, с помощью которой изготавливают большие интегральные схемы в микроэлектронике, а также печатные платы (матрицы) в современной технологии фотонабора, позволяющей исключить использование свинца.

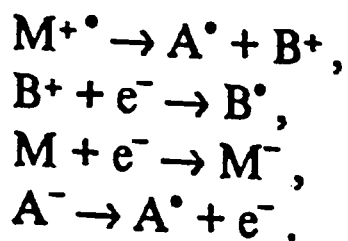
Существенным недостатком фотоиницирования является быстрое падение его эффективности с увеличением толщины облучаемого слоя вследствие поглощения излучения. По этой причине фотохимическое инициирование эффективно при возбуждении полимеризации в достаточно тонких слоях, порядка нескольких миллиметров.

Радиохимическое инициирование. Излучение радиоактивных источников Co^{60} , а также различного рода ускорителей включает набор частиц, таких как α -частицы, нейтроны, электроны и жесткое электромагнитное излучение. В отличие от фотоизлучения радиоактивное является ионизирующим и обладает гораздо большей проникающей способностью, что объясняется большей энергией его частиц.

Ионизация облучаемого вещества является следствием выбивания электронов из его молекул, например мономера, частицами высокой энергии:

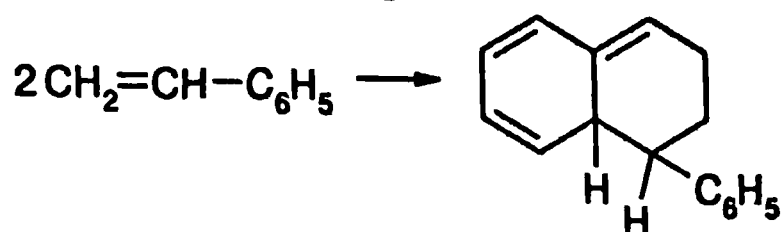


Радикалы, способные инициировать полимеризацию, возникают в результате дальнейших превращений в системе с участием возбужденных ионов, ионрадикалов и электронов, например:

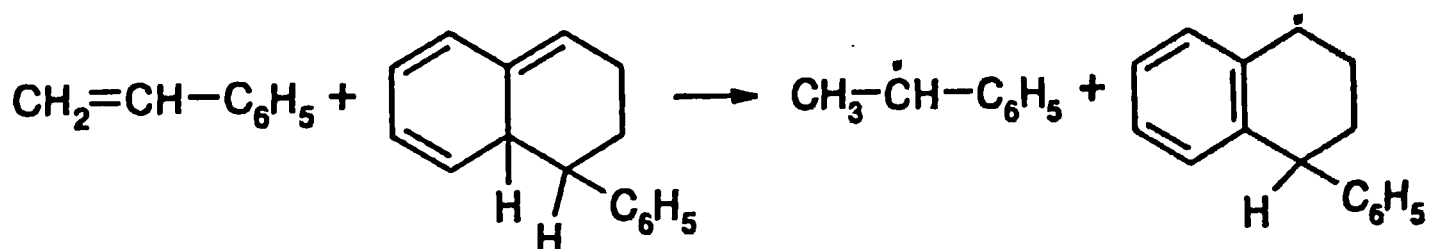


Наличие в облученном мономере свободных радикалов и ионов пред- определяет возможность развития как радикальной, так и ионной поли- меризации. В большинстве случаев результатом является радикальная поли- меризация, однако, при низкой температуре в отсутствие воды и других примесей, дезактивирующих ионы, удалось наблюдать как катионную, так и анионную полимеризацию отдельных мономеров.

Термическое инициирование. Имеется очень мало примеров термического инициирования полимеризации. К ним относятся, прежде всего, спонтанная полимеризация стирола и винилпиридинов. Считается, что механизм воз- никновения свободных радикалов при термическом инициировании являет- ся бимолекулярным, но достаточно надежно он выявлен лишь по отноше- нию к стиролу. Первой стадией реакции является образование аддукта Дильса–Альдера из двух молекул стирола:



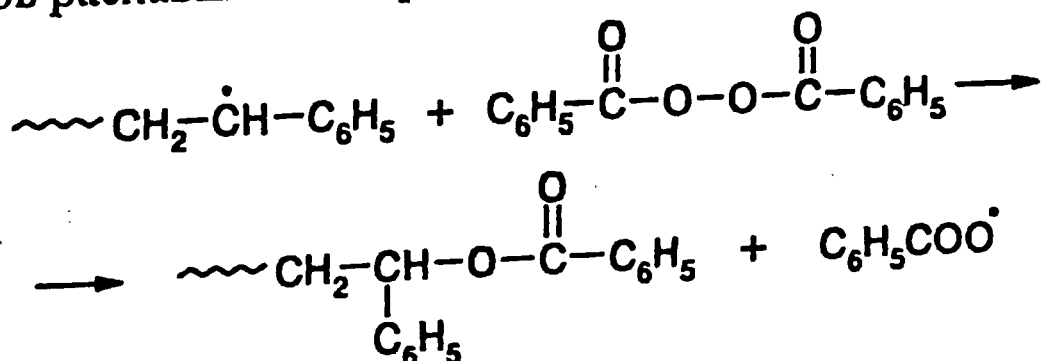
На второй стадии имеет место перенос атома водорода от аддукта к мо- лекуле стирола, что и приводит к возникновению радикалов, способных инициировать полимеризацию:



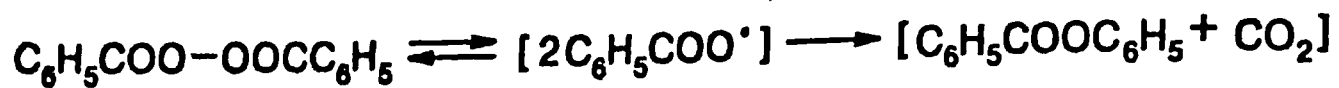
В большинстве других случаев спонтанная термическая полимеризация обусловлена инициированием перекисями, которые легко образуются на све- ту даже при кратковременном контакте мономеров с кислородом воздуха.

Эффективность инициирования. Эффективность инициирования f равна доле радикалов, инициирующих полимеризацию, от их общего числа, кото- рое соответствует спонтанному распаду определенного количества инициа- тора. Обычно $0,3 < f < 0,8$, т. е. заметно меньше единицы. Это объясняется двумя причинами – индуцированным распадом инициатора и побочными реакциями в «клетке».

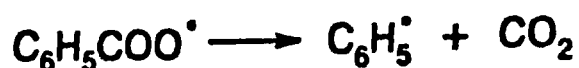
Индукцированный распад инициатора происходит в результате его реакции с радикалом роста, т. е. в результате передачи цепи на инициатор, которая будет рассмотрена далее. Из схемы реакции видно, что она приводит к уменьшению числа радикалов распавшегося пероксида, инициирующих полимеризацию:



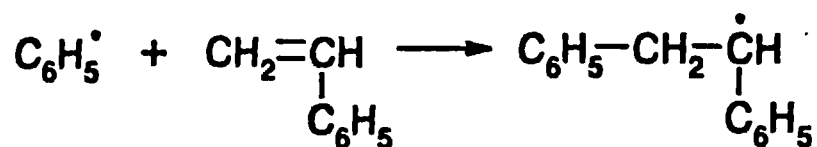
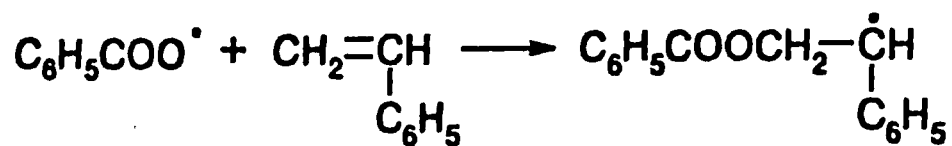
Эффект «клетки» заключается в том, что два радикала, образовавшиеся в результате распада инициатора, в рассматриваемом случае пероксида бензоила не могут в течение некоторого времени разойтись, поскольку их диффузии препятствуют окружающие молекулы мономера и растворителя. Этот момент весьма благоприятен для протекания побочных реакций, приводящих к их дезактивации. Одна из них приведена ниже (радикалы в «клетке» обозначены скобками):



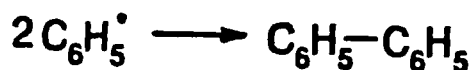
Первичные бензоатные радикалы покидают «клетку» путем диффузии и в результате реакции с мономером. Далее они могут декарбоксилироваться



в результате чего реакция с мономером (иницирование) осуществляется с участием как бензоатных, так и фенильных радикалов:



К побочным реакциям, снижающим эффективность инициирования, помимо приведенной выше реакции в «клетке», относятся следующие две реакции:



В общем случае эффективность инициирования определяется природой инициатора, мономера, растворителя и конверсией. Большое значение имеет вязкость среды, т. е. вязкость мономера или смеси мономер-растворитель. Она определяет подвижность «клетки»: с ее увеличением выход радикалов из «клетки» затрудняется, и эффективность инициирования падает. Еще в большей степени уменьшается эффективность инициирования с увеличением конверсии, т. е. доли мономера, превратившегося в полимер.

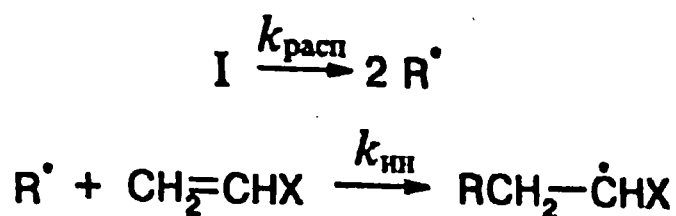
5.1.2. Элементарные реакции и кинетика полимеризации

Неразветвленная цепная химическая реакция включает три последовательные стадии – инициирование, рост и обрыв кинетической цепи. Под последней понимается последовательность химических актов, возбужденных активной частицей или квантом. В цепной полимеризации, включая радикальную, развитие кинетической цепи сопровождается образованием цепи материальной. Поэтому для нее характерно наличие четвертой элемен-

тарной реакции – передачи кинетической цепи при ограничении цепи материальной.

1. Иницирование.

Реакция иницирования включает два последовательных акта: образование первичных свободных радикалов в результате распада инициатора или облучения мономера и присоединение радикалов к мономерам:



Скорость первой реакции много меньше скорости второй, поэтому именно она определяет скорость реакции иницирования:

$$V_{\text{инн}} = 2k_{\text{расп}}[I]f \quad (5.2)$$

или

$$V_{\text{инн}} = k_{\text{инн}}[I], \quad (5.3)$$

где

$$k_{\text{инн}} = 2k_{\text{расп}}f, \quad (5.4)$$

$k_{\text{инн}}$ – константа скорости иницирования, $k_{\text{расп}}$ – константа скорости распада инициатора, f – эффективность иницирования.

При фотохимическом иницировании

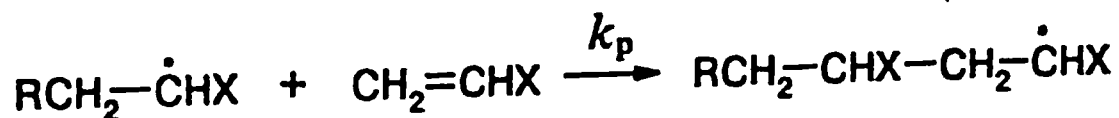
$$V_{\text{инн}} = 2\beta I_{\text{пог}}, \quad (5.5)$$

где $I_{\text{пог}}$ – интенсивность поглощенного излучения, β – число радикалов роста, т. е. растущих цепей, образованных при поглощении одного кванта.

Первичный радикал обычно атакует «хвост» мономера, т. е. метиленовую группу двойной связи, поскольку в этом случае образуется радикал роста, стабилизированный в результате сопряжения с заместителем.

2. Рост цепи.

Реакция роста протекает аналогично второй стадии реакции иницирования:

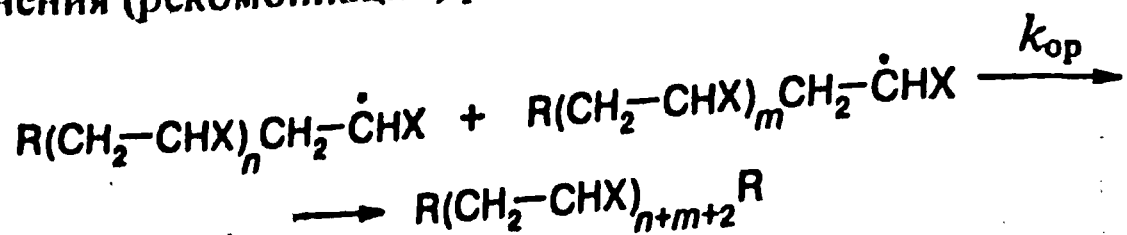


Так же как и в предыдущем случае, радикал, на этот раз радикал роста, атакует метиленовую группу двойной связи, т. е. «хвост» мономера. Такой порядок присоединения определяется как «голова» (радикал) к «хвосту» (мономер).

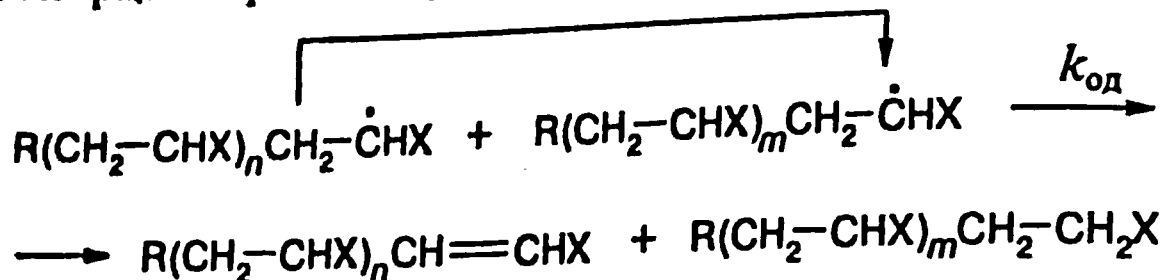
3. Обрыв цепи.

Обрыв цепи осуществляется посредством одного из двух возможных механизмов:

а) соединения (рекомбинации) радикалов



б) диспропорционирования радикалов



в ходе которого атом водорода предконцевого углерода одного радикала переносится к концевому атому углерода другого радикала. Чаще реализуется первая реакция, например, при полимеризации стирола и акрилатов. Вторая реакция характерна для полимеризации метилметакрилата: доля радикалов роста этого мономера, реагирующих посредством диспропорционирования, составляет 80 % при 80 °С. Механизм обрыва можно определить, зная число конечных групп-фрагментов инициатора и число макромолекул. Если отношение первого ко второму обозначить через b , то λ – доля радикалов, принимающих участие в диспропорционировании, равна

$$\lambda = (2b - 2)b, \quad (5.6)$$

через соединение (рекомбинация) – $(1 - \lambda)$.

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

концентрация радикалов $[m^*]$ с началом полимеризации быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (т. е. достигается стационарное состояние);

реакционная способность макрорадикалов не зависит от степени их полимеризации.

Первое допущение является следствием принципа стационарности Боденштейна, согласно которому при неразветвленной цепной реакции скорость образования радикалов равна скорости их гибели. Второе допущение основано на принципе Флори, согласно которому реакционная способность функциональной группы химического соединения не зависит от его молекулярной массы. Учитывая, что скорость полимеризации равна скорости роста цепи, и применяя к последней закон действия масс, получим:

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][m^*]. \quad (5.7)$$

В данном случае $[m^*]$ обозначает концентрацию радикалов роста различной молекулярной массы. Вклад первичных радикалов R^* в общую стациона-

нарную концентрацию радикалов ничтожен, т. к. непосредственно после образования они присоединяются к мономерам. В стационарном состоянии $[m^*] = \text{const}$, что является следствием равенства скоростей образования и гибели радикалов (принцип стационарности):

$$k_{\text{ин}}[I] = k_0[m^*]^2; \quad [m^*] = \frac{k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_0^{1/2}}[I]^{1/2}. \quad (5.8)$$

Исключая из выражения (5.7) концентрацию радикалов $[m^*]$, с помощью (5.8) получаем:

$$V = \frac{k_{\text{ин}}^{1/2} k_p}{k_0^{1/2}} [I]^{1/2} [M]. \quad (5.9)$$

Из уравнения (5.9) следует, что скорость радикальной полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. В большинстве случаев это так, но имеются два исключения.

1. При очень больших концентрациях инициатора возможен обрыв на первичных радикалах, что ведет к уменьшению порядка по концентрации инициатора. В предельном случае, когда все растущие цепи обрываются первичными радикалами, справедливо уравнение:

$$V = \frac{k_p k_{\text{ин}}}{k'_0} [M]^2, \quad (5.10)$$

где k'_0 – константа скорости реакции первичных радикалов с макрорадикалами. В этих условиях скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора.

2. При гетерогенной полимеризации, когда полимер выпадает в осадок, клубки макрорадикалов плотно свернуты, и активный конец радикала может оказаться в центре такого клубка и (или) внутри агрегата слипшихся макромолекул, недоступных для других радикалов. Это означает кинетическую гибель радикала роста, т. е. мономолекулярный обрыв. Пользуясь процедурой вывода уравнения (5.9), легко показать, что мономолекулярный обрыв ведет к первому порядку по скорости иницирования. Реально при гетерофазной полимеризации имеет место как моно-, так и бимолекулярный обрыв, поэтому порядок по концентрации инициатора $0,5 < n < 1$.

Порядок по концентрации мономера достаточно редко равен единице, как это можно было бы ожидать из уравнения (5.9). Обычно он заключен между 1 и 1.5, что предположительно объясняется влиянием мономера на эффективность иницирования и скорость распада инициатора. В последнем случае допускается образование комплекса мономер – инициатор.

При фотохимическом иницировании уравнение начальной скорости полимеризации может быть получено аналогично (5.9). С учетом (5.5) имеем:

$$V = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] (\beta I_{\text{пор}})^{1/2}. \quad (5.11)$$

При полимеризации в присутствии фотоинициатора A с известным коэффициентом поглощения более удобно уравнение скорости, включающее интенсивность облучения:

$$V = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [M] (I \beta \epsilon [A] I_o)^{1/2}, \quad (5.12)$$

где I_o – интенсивность падающего света, ϵ – коэффициент экстинкции или мольный коэффициент поглощения, который выражается через $l / (\text{моль} \cdot \text{см})$, l – длина пути поглощаемого света, $[A]$ – концентрация вещества, поглощающего свет.

Уравнение (5.12) применимо при фотоиницируемой полимеризации в тонких слоях. При полимеризации в более значительных реакционных объемах имеет место существенное ослабление светового потока, вследствие чего с увеличением размера реакционного сосуда скорость фотохимической полимеризации будет уменьшаться. При больших размерах с одной стороны сосуда мономер может остаться незаполимеризованным.

В отсутствие реакций передачи цепи степень полимеризации \bar{p} определяется длиной кинетической цепи ν , которая равна числу актов роста цепи, возбужденных одним первичным радикалом. Если обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования, $\bar{p} = \nu$, при соединении радикалов роста $\bar{p} = 2\nu$. Очевидно, что длина кинетической цепи равна скорости реакции роста, деленной на скорость реакции обрыва цепи:

$$\nu = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p [M]}{k_o [m^*]}. \quad (5.13)$$

Выражение для $[m^*]$ можно получить двояким способом – исходя из уравнения скорости роста:

$$[m^*] = \frac{V}{k_p [M]} \quad (5.14)$$

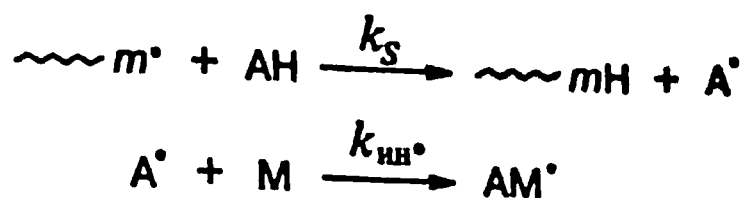
или исходя из условия стационарности; используя (5.4) и (5.8) в одном случае и (5.14) – в другом, получаем из (5.13) два выражения для длины кинетической цепи:

$$\nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_o V}, \quad (5.15)$$

$$\nu = \frac{k_p [M]}{(2fk_{\text{расп}}k_o[I])^{1/2}}. \quad (5.16)$$

Из уравнения (5.16) следует, что в отсутствие заметной передачи цепи степень полимеризации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Реакции передачи цепи. В результате этой реакции радикал роста отрывается, а неактивная молекула становится радикалом, который дает начало новой кинетической цепи:



В результате передачи цепи материальная цепь ограничивается, а скорость полимеризации изменяется мало: при $k_{\text{ин}^{\bullet}} > k_p$ она увеличивается, при $k_{\text{ин}^{\bullet}} < k_p$ — уменьшается.

Передача цепи возможна на все компоненты реакционной системы — мономер, инициатор, растворитель и полимер. При полимеризации до малых степеней превращения (конверсий) мономера в полимер реакцией передачи цепи на полимер обычно пренебрегают. С учетом реакций передачи цепи средняя степень полимеризации равна отношению скорости роста к сумме скоростей всех реакций ограничения материальной цепи, включая бимолекулярный обрыв. Для дальнейших выводов удобнее использовать величину, обратную степени полимеризации:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{p}} &= \frac{k_o[m^{\bullet}]^2 + k_{\text{ин}}[I][m^{\bullet}] + k_s[S][m^{\bullet}] + k_M[M][m^{\bullet}]}{k_p[M][m^{\bullet}]} = \\ &= \frac{k_o[m^{\bullet}]}{k_p[M]} + \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_M}{k_p}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Заменяя концентрацию радикалов на выражение (5.14), имеем:

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M, \quad (5.18)$$

где $C_{\text{ин}}$, C_s , C_M — относительные константы передачи цепи на инициатор, растворитель и мономер, соответственно, равные отношению констант скоростей реакций передачи и роста цепи; $[S]$ — концентрация растворителя. Уравнение (5.18) является основным уравнением кинетики радикальной полимеризации, т.к. оно связывает скорость и степень полимеризации. Это уравнение и его модификации используют для определения значений констант передач, а также отношения $k_p/k_o^{1/2}$.

Рассмотрим определение C_M и $C_{\text{ин}}$. В отсутствие передатчика цепи уравнение (5.18) несколько упрощается:

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]} + C_M \quad (5.19)$$

или

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_{инн} \frac{k_0 V^2}{k_p^2 2fk_{расп}[M]^3} + C_M. \quad (5.20)$$

При использовании инициаторов, практически не участвующих в передаче цепи, экспериментальные данные образуют прямую линию в координатах $1/\bar{p} - V/[M]^2$; когда инициатор участвует в передаче цепи, прямая искажается (рис. 5.1). В обоих случаях может быть определена величина константы передачи цепи на мономер C_M по отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Для нахождения значения константы передачи цепи на инициатор $C_{инн}$ приведем уравнение (5.20) к виду:

$$\left(\frac{1}{\bar{p}} - C_M\right) \frac{1}{V} = \frac{k_0}{k_p^2 [M]^2} + C_{инн} \frac{k_0 V}{k_p^2 2fk_{расп} [M]^3}. \quad (5.21)$$

Из уравнения (5.21) следует, что построение экспериментальных данных в координатах $\left(\frac{1}{\bar{p}} - C_M\right) \frac{1}{V} - V$ позволяет через угловой коэффициент прямой, зная константу скорости иницирования и отношение элементарных констант k_0/k_p^2 , рассчитать значение $C_{инн}$.

Более простой способ определения применим в том случае, когда константа передачи на мономер мала, как это и бывает в большинстве случаев. Тогда уравнение (5.19) упрощается до следующего:

$$\left(\frac{1}{\bar{p}} - \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2}\right) = C_{инн} \frac{[I]}{[M]}. \quad (5.22)$$

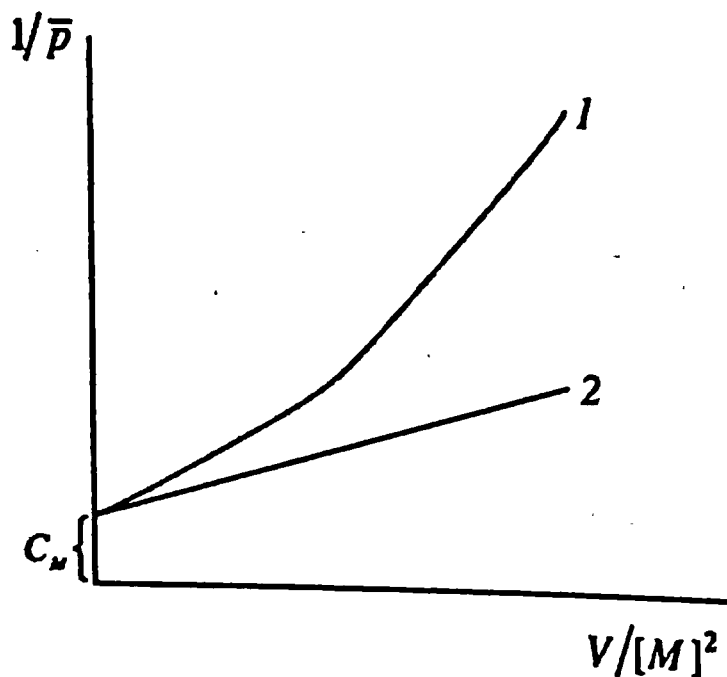


Рис. 5.1. Вид зависимости $1/\bar{p} - V/[M]^2$; 1 – инициатор участвует в передаче цепи; 2 – инициатор не участвует в передаче цепи

Угловой коэффициент соответствующей графической зависимости, имеет значение, равное $C_{инн}$.

Значения констант передачи на наиболее распространенные инициаторы приведены в табл. 5.2, из которой видно, что наиболее активны в реакции передачи цепи гидропероксиды. Большая активность гидропероксидов по сравнению с пероксидами обусловлена другим механизмом реакции:



Передача цепи на пероксиды и азонитрилы с точки зрения механизма подобна реакции индуцированного распада инициатора, рассмотренной ранее:

Таблица 5.2

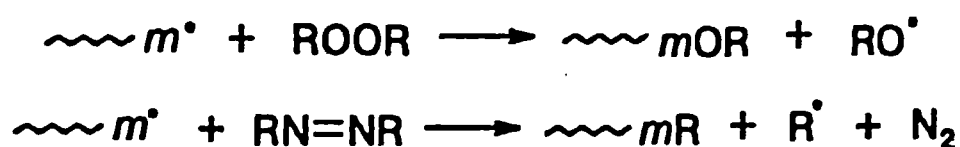
Относительные константы передачи цепи на инициатор $C_{ин}$, 50–70 °С

Инициатор	$C_{ин} \cdot 10^4$	
	Стирол	Метилметакрилат
2,2'-Азобис(изобутиронитрил)	0,12	0,02
Пероксид кумила	0,01	—
Пероксид бензоила	~ 0,1	0,02
Гидропероксид кумила	0,06	0,33

Таблица 5.3

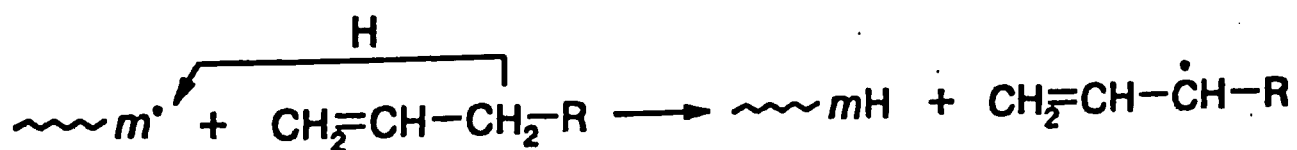
Относительные константы передачи цепи на мономер C_M , 60 °С

Мономер	$C_M \cdot 10^4$
Акриламид	0,6
Акрилонитрил	0,26
Этилен	0,4
Метилакрилат	0,03–0,32
Метилметакрилат	0,07–0,25
Стирол	0,30–0,60
Винилацетат	1,75–2,80
Винилхлорид	10,8–16,0

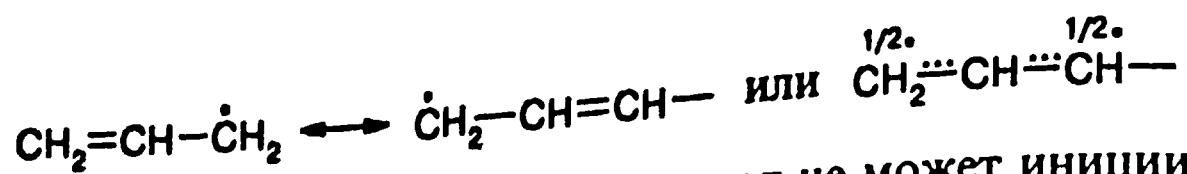


Константы передачи цепи на мономер определяют максимальную степень полимеризации в массе, т.к. $\lim \bar{p} \rightarrow 1/C_M$. Это означает, например, что предельная молекулярная масса поливинилхлорида не может превышать 10^5 , так как соответствующий мономер имеет наибольшую среди виниловых мономеров константу передачи $C_M \approx 1 \cdot 10^{-3}$. В целом, константы передачи цепи на виниловые мономеры (табл. 5.3) достаточно малы и не являются препятствием для получения высокомолекулярных полимеров.

Деградационный перенос цепи. Принципиально иное влияние оказывает реакция передачи цепи на мономер при полимеризации аллиловых мономеров. Константа передачи на них аномально велика и соответствует 4–10 актам нормального присоединения на один акт передачи цепи. Это объясняется большой подвижностью аллильного водорода, что, в свою очередь, связано со стабилизацией образующегося аллильного радикала:



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



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

Передача цепи на растворитель. Эта реакция имеет практическое значение, поскольку часто используется в промышленности для уменьшения молекулярной массы полимера с целью улучшения его перерабатываемости. Определение константы передачи цепи C_S производится с помощью уравнения Майо:

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{1}{\bar{p}_0} + C_S \frac{[S]}{[M]}, \quad (5.23)$$

которое может быть получено из основного уравнения полимеризации (5.18) при использовании инициатора, мало активного в реакции передачи цепи в небольших количествах, что приводит к (5.23) и соответствующей графической зависимости, представленной на рис. 5.2. В этих условиях членом $C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]}$ можно пренебречь. При определении C_S отношение $V/[M]^2$ во

всех опытах должно оставаться постоянным, при необходимости оно может быть скорректировано путем изменения концентрации инициатора.

Значения констант передачи цепи на растворитель представлены в табл. 5.4. При полимеризации различных мономеров наиболее инертным растворителем является бензол ($C_S \approx 10^{-5}$), затем идут углеводороды, спирты и кислоты нормального строения ($C_S \approx 10^{-4}$). Более активны в реакции передачи цепи растворители с вторичным и, особенно, третичным атомом углерода.

Для некоторых соединений, например таких, как CCl_4 , CBr_4 , RSH , значение $C_S \geq 1$. Такие высокоактивные передатчики цепи, называемые регуляторами молекулярной массы полимеров, используются для ограничения молекулярной массы полимеров в процессе синтеза. В производственных условиях полимеризация ведется до глубоких конверсий, близких к 100%. Поэтому значительные отклонения C_S от единицы могут привести к изменению исходного соотношения $[S]/[M]$ в процессе полимеризации и, как следствие, к чрезмерной полидисперсности полимера.

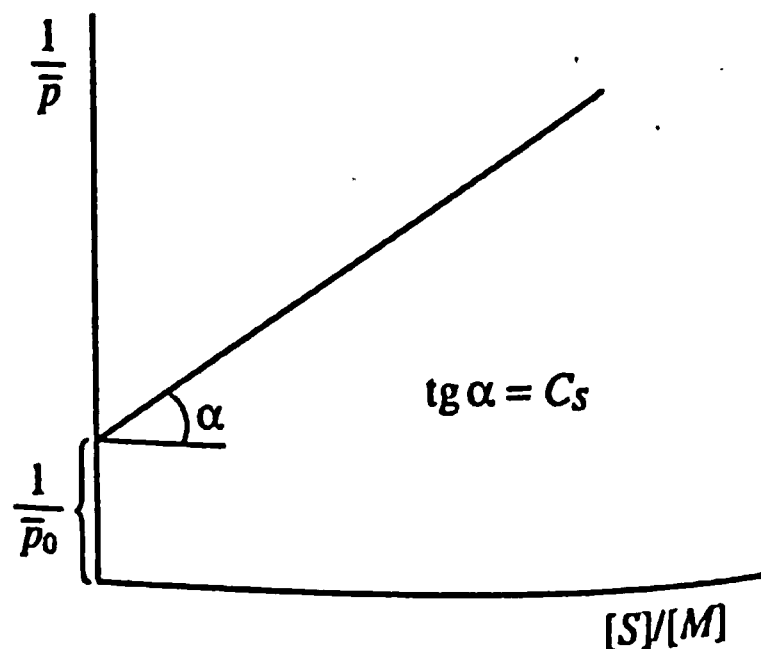


Рис. 5.2. К определению константы передачи цепи на растворитель

Подобный механизм разветвления характерен и для полимеризации винилацетата и винилхлорида, однако, частота ветвлений у соответствующих полимеров много меньше по сравнению с полиэтиленом. Разветвленное строение последнего оказывает большое влияние на его свойства. Это хорошо видно при сравнении свойств разветвленного полиэтилена со свойствами линейного, полученного на катализаторах Циглера-Натта. Первый имеет меньшую плотность и прочность, но большую пластичность по сравнению со вторым.

Ингибиторы радикальной полимеризации. Ингибиторы применяются в радикальной полимеризации для решения следующих задач:

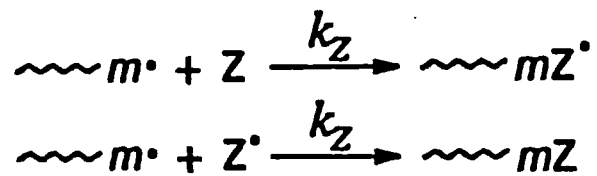
предотвращения нежелательной самопроизвольной полимеризации мономера при его хранении;

регулирования скорости полимеризации с целью предотвращения взрывных режимов;

определения скорости инициирования;

осуществления полимеризации в режиме псевдоживых цепей.

Ингибиторами называются соединения, реагирующие с радикалом — первичным или радикалом роста — с образованием соединения, неспособного к продолжению кинетической цепи, т. е. реиницированию, или малоактивного в этом направлении. Ингибитор Z может присоединяться к радикалу с образованием стабильного радикала, активность которого недостаточна для инициирования полимеризации, или насыщенного соединения (в том случае, если Z — стабильный радикал):



Во всех случаях активность ингибитора оценивается константой ингибирования $C_z = k_z/k_p$, равной отношению констант скоростей взаимодействия радикала с ингибитором и роста цепи. Уравнение скорости радикальной полимеризации в присутствии ингибитора может быть получено тем же путем, что и (5.9), с использованием метода стационарных состояний. В данном случае в уравнение (5.8), выражающее условие стационарности, необходимо ввести слагаемое, отражающее обрыв растущих цепей на ингибиторе:

$$V_{\text{ин}} = 2k_o[m^{\bullet}]^2 + k_z[Z][m^{\bullet}]. \quad (5.24)$$

Выразив концентрацию радикалов через (5.7), приходим к соотношению:

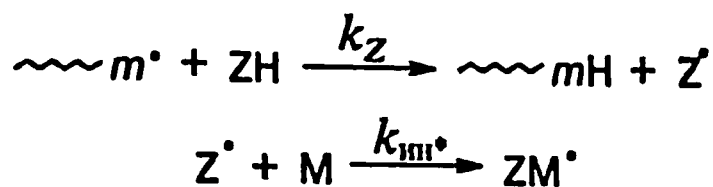
$$V_{\text{ин}} = \frac{2k_o V^2}{k_p^2 [M]^2} + \frac{C_z V [Z]}{[M]}, \quad (5.25)$$

которое содержит в неявной форме скорость радикальной полимеризации V . При преимущественном обрыве кинетических цепей в результате реакции радикалов роста с ингибитором уравнение (5.25) принимает более простую форму:

$$V = \frac{V_{ин}[M]}{C_z[Z]} \quad (5.26)$$

Из уравнения (5.26) следует, что скорость ингибированной полимеризации пропорциональна скорости инициирования. Напомним, что в отсутствие ингибитора скорость радикальной полимеризации пропорциональна квадратному из скорости инициирования.

Все ингибиторы делятся на сильные и слабые. Последние обычно применяются для снижения скорости полимеризации с целью предотвращения чрезмерного разогрева реакционной системы и связанных с этим нежелательных последствий. Слабые ингибиторы реагируют с радикалами роста, достигшими достаточно большой степени полимеризации порядка $10^2 - 10^3$. Продукты их взаимодействия с радикалами роста могут инициировать рост новых цепей:



В отличие от передатчиков цепи в данном случае $k_{ин}^* \ll k_p$, что приводит к существенному уменьшению скорости полимеризации. Поэтому слабые ингибиторы называются также замедлителями полимеризации. Пример, отражающий их влияние на скорость полимеризации, приведен на рис. 5.3 (кривая 3).

Сильные ингибиторы реагируют с радикалами роста, содержащими 1–2 мономерных звена, или с первичными радикалами, когда вероятность бимолекулярного обрыва ничтожна. На этом основан очень производительный метод измерения скорости инициирования $V_{ин}$. Если в систему, помимо инициатора, ввести ингибитор, то полимеризация не пойдет в течение некоторого времени $\tau_{ин}$, называемого индукционным периодом, пока не прореагируют все молекулы ингибитора. Если каждая из них взаимодействует с одним радикалом роста, то скорость расхода ингибитора $[Z]/\tau_{ин}$ равна скорости генерирования радикалов, т. е. скорости инициирования. Обычно ставят несколько опытов с разными концентрациями ингибитора, тогда:

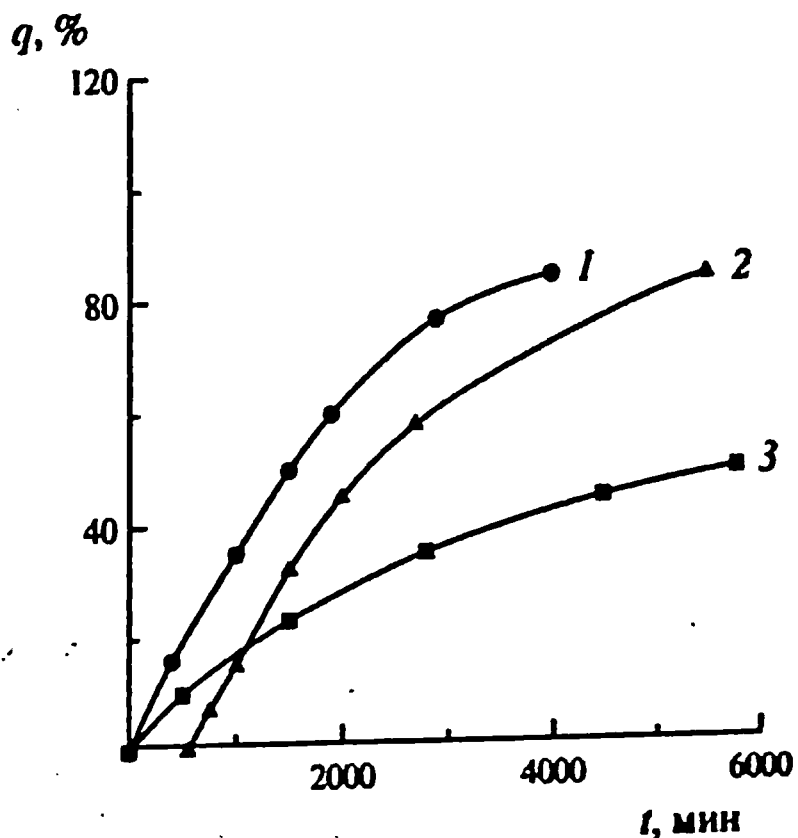


Рис. 5.3. Термическая полимеризация при 100 °C стирола в отсутствие ингибитора (1), в присутствии 0,1 % сильного ингибитора бензохинона (2), в присутствии 0,5 % слабого ингибитора нитробензола (3).
q — конверсия

$$\frac{[Z]_1}{\tau_{1н}} = \frac{[Z]_2}{\tau_{2н}} = \dots = \frac{[Z]_n}{\tau_{нн}} = V_{ин}. \quad (5.27)$$

Данный метод корректен лишь в тех случаях, когда ингибитор не вызывает никаких побочных реакций, в частности реиницирования. Критерием отсутствия побочных реакций является равенство скоростей полимеризации в отсутствие ингибитора и в его присутствии по окончании индукционного периода (см. рис. 5.3, кривые 1, 2). В табл. 5.5 представлены константы ингибирования ряда соединений. Обращает на себя внимание большое влияние природы мономера, точнее, соответствующего ему радикала, на величину константы ингибирования. Особенно велико значение полярного фактора константы ингибирования нитробензолом радикальной полимеризации метилакрилата на два порядка меньше по сравнению с полимеризацией стирола. Радикал роста метилакрилата и нитробензол имеют электроноакцепторные заместители, а радикал роста стирола – электронодонорный. Это означает, что преимущественно взаимодействуют радикалы и ингибиторы, имеющие противоположную поляризацию активных центров. Аналогичны примеры с бензохиноном и CuCl_2 . Большое влияние на константу ингибирования оказывает также активность радикалов. Так, нитробензол в 30 раз более активен в реакции с радикалом роста винилацетата по сравнению с радикалом роста стирола, реакционная способность которого снижена из-за сопряжения ненасыщенного углерода с ароматическим заместителем.

Для стабилизации мономеров часто используется гидрохинон, который активен лишь при наличии примесей кислорода: роль последнего заключается в окислении гидрохинона до хинона. Радикалы реагируют с хиноном по двум направлениям – путем атаки атомов кислорода:

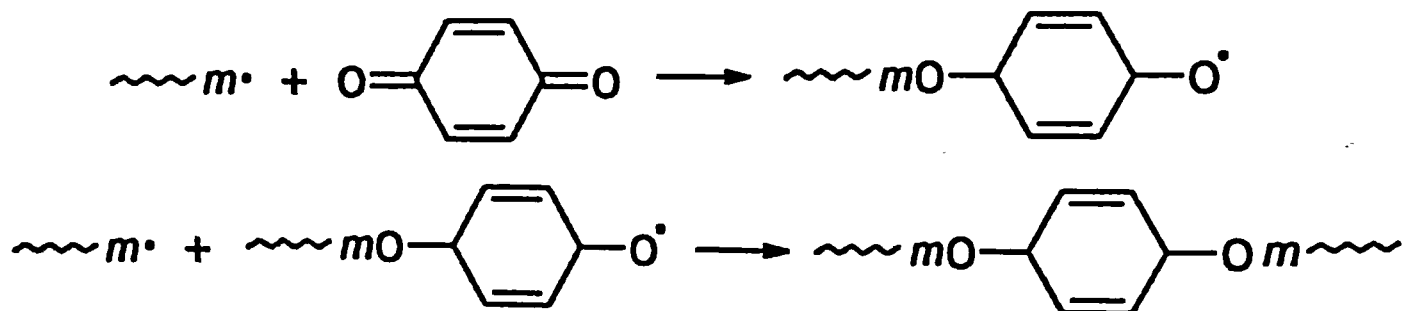
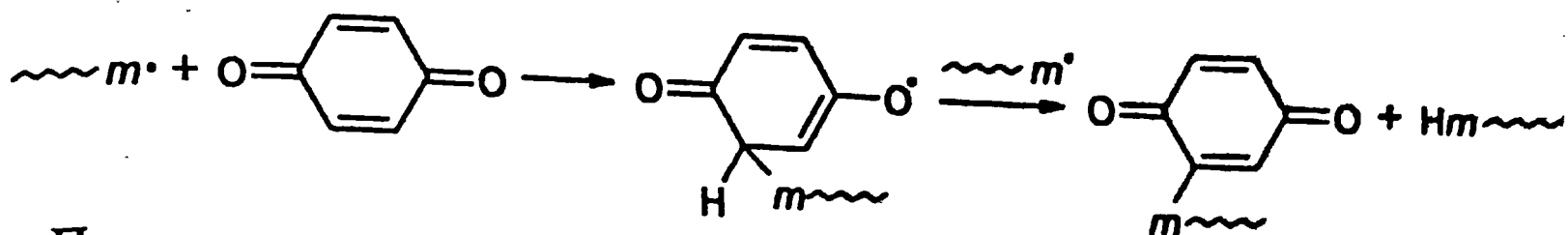


Таблица 5.5

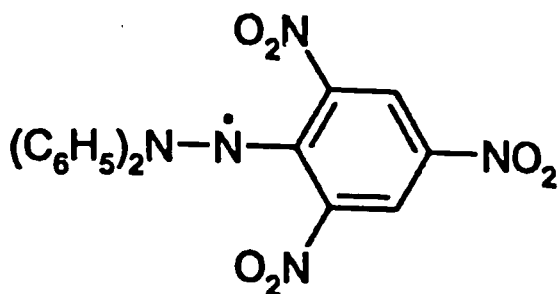
Константы ингибирования C_z , 50–60 °C

Ингибитор	Мономер	$C_z = \frac{k_z}{k_p}$
Нитробензол	Метилметакрилат	0,00464
	Стирол	0,326
	Винилацетат	11,2
Бензохинон	Метилметакрилат	5,7
	Стирол	518
CuCl_2	Метилметакрилат	~ 1000
	Стирол	~ 11 000
Дифенилпикрилгидразин	Метилметакрилат	2000
	Метилметакрилат	33 000
	Стирол	14 600

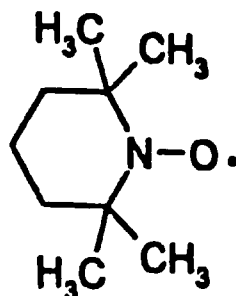
или ароматического кольца:



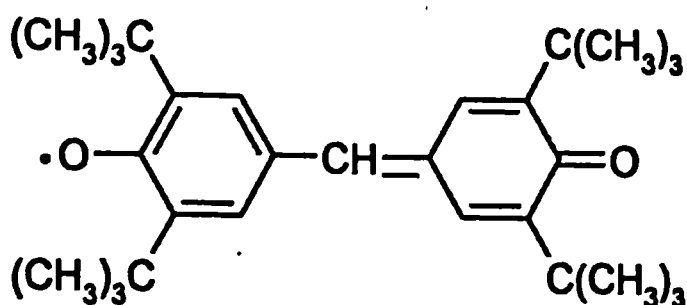
При определении скорости инициирования в качестве ингибитора обычно применяются стабильные радикалы, например:



дифенилпикрилгидразин

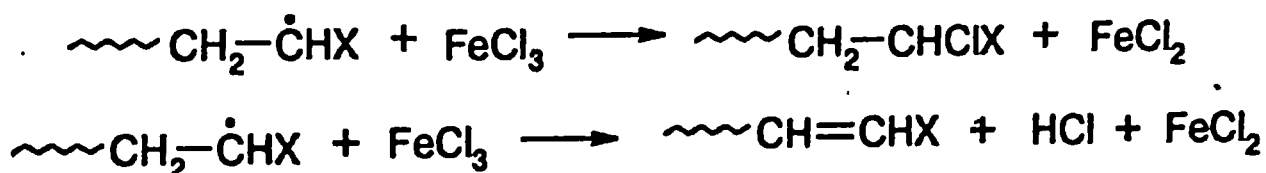


2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксил-1



гальвиноксильный радикал

Для ингибирования полимеризации могут быть использованы соли металлов переменной валентности, например FeCl_3 , CuCl_2 . Последняя часто используется при очистке мономеров ректификацией для обработки элементов насадки – колец Рашига, спиралек и т. д. Реакция ингибирования с участием CuCl_2 или FeCl_3 является окислительно-восстановительной:



Определение абсолютных значений констант скоростей элементарных реакций. Рассмотренные представления и кинетические схемы позволяют определить лишь отношение констант элементарных реакций роста и обрыва цепи, что может быть сделано двумя способами. При радикальной полимеризации в массе с небольшим количеством инициатора, малоактивного в реакции передачи цепи, уравнение (5.19) с учетом механизма обрыва цепи сводится к уравнению:

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{1 + \lambda k_0}{2 k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_M, \quad (5.28)$$

где λ – доля радикалов, участвующих в диспропорционировании. Экспериментальные данные, представленные графически в координатах $1/\bar{p} - V/[M]^2$,

зволяют определить C_M и отношение k_o/k_p^2 (рис. 5.4). В последнем случае необходимо знать значение λ . Оно может быть рассчитано исходя из данных по числу концевых групп, приходящихся на одну макромолекулу, согласно (5.6). В конечном итоге имеем:

$$\frac{k_o}{k_p^2} = \operatorname{tg} \alpha / \frac{1 + \lambda}{2}. \quad (5.29)$$

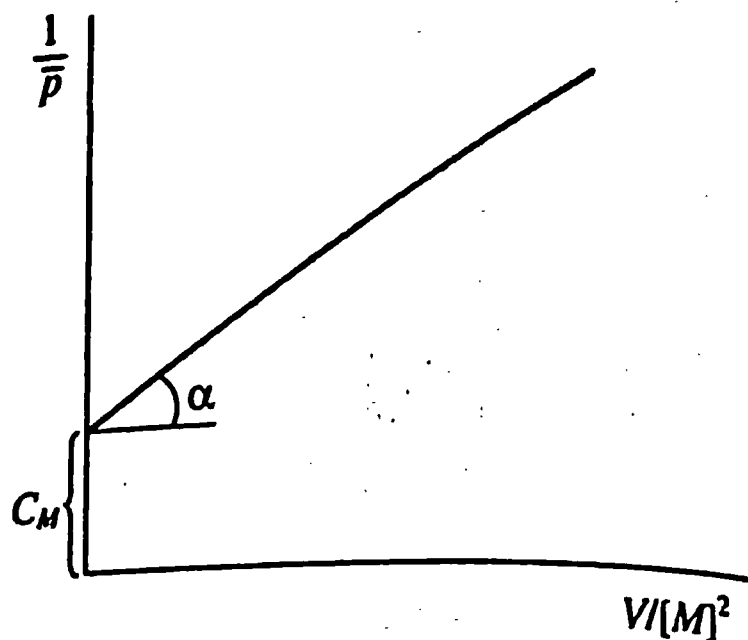


Рис. 5.4. К определению k_o/k_p^2 и C_M из уравнения (5.28)

В последнее время используют более производительный метод, рассмотренный выше, в основе которого лежит определение скорости инициирования методом радикальных ингибиторов. Зная скорость инициирования, легко можно рассчитать отношение k_o/k_p^2 через начальную скорость полимеризации:

$$V = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [M] V_{\text{ин}}^{1/2}. \quad (5.30)$$

Для определения отдельных значений констант скоростей роста и обрыва необходимо новое уравнение, не зависящее от рассмотренных ранее. В качестве него обычно используется выражение, включающее среднее время жизни радикала τ , т. е. время от зарождения кинетической цепи до ее гибели в результате бимолекулярного обрыва. В стационарном режиме полимеризации:

$$\tau = \frac{[m^*]}{2k_o[m^*]^2} = \frac{1}{2k_o[m^*]}. \quad (5.31)$$

Выражая как обычно концентрацию радикалов, исходя из уравнения скорости роста, окончательно имеем:

$$\tau = \frac{k_p[M]}{2k_oV}. \quad (5.32)$$

Таким образом, проблема определения отдельных значений констант скоростей роста и обрыва цепи сводится к определению τ . В течение длительного времени основным экспериментальным методом определения τ являлся метод «вращающегося сектора», в котором инициирование осуществлялось фотохимически, а световой поток периодически прерывался при вращении диска с вырезами. Детали метода и соответствующая ему теория псевдостационарной полимеризации изложены во многих учебниках и монографиях. Найденные значения τ для различных мономеров и условий полимеризации находятся в интервале от 0,1 до 10 с. Это означает, что отрезок

времени между двумя актами роста равен примерно 10^{-4} с (с точностью до порядка).

В последние годы наиболее достоверным методом определения абсолютных констант скоростей роста и обрыва цепи был признан метод пульсирующей лазерной полимеризации (ПЛП). При облучении реакционного сосуда с мономером пульсирующим лазерным излучением достаточной мощности каждый импульс порождает огромное количество радикалов, которые «убивают» практически все предшествующие радикалы. Небольшая часть «уцелевших» новых радикалов инициирует полимеризацию, однако, макрорадикалы растут только до следующего импульса, после которого все повторяется сначала. Очевидно, что средняя длина цепи в таких условиях будет равна:

$$\bar{p} = k_p[M]\Delta t, \quad (5.33)$$

где Δt – время между импульсами. Для нахождения k_p при известных $[M]$ и Δt достаточно определить среднечисловую молекулярную массу полимера, что обычно делается с помощью гель-хроматографии. Анализ кривой молекулярно-массового распределения, представленной на хроматограмме, позволяет определить также и k_0 . Однако проще и надежнее сделать это из отношения $k_p/k_0^{1/2}$, зная значение k_p , определенное из (5.33). В табл. 5.6 приведены значения констант скоростей роста и обрыва цепи для наиболее распространенных мономеров, а также значения $k_p/k_0^{1/2}$. Значения константы скорости реакции обрыва на 4–5 порядков превышают значения константы скорости реакции роста – бимолекулярные реакции радикалов являются одними из наиболее быстрых реакций, известных в химии. При равной скоро-

Таблица 5.6

Константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва при радикальной полимеризации некоторых мономеров, 20–25 °С

Мономер	k_p , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_0 \cdot 10^{-8}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$k_p/k_0^{1/2}$, л ^{1/2} ·моль ⁻¹ ·с ^{-1/2}
Винилхлорид	10 000	21	0,0218
Акриламид	9400	7,2	0,350
вода		2,5	0,0171
диметилсульфоксид		20	0,112
Акрилонитрил	1910	2,9	0,141
Винилацетат	1000	0,5	0,228
Метилакрилат	580	0,065	0,0810
Метилметакрилат	512	0,4	5,66 · 10 ⁻²
Стирол	40	0,5	–
Бутадиен-1,3 (60 °С)	100	–	–
Метакриловая кислота	0,4	0,12	1,15 · 10 ⁻⁴
вода		0,09	5,00 · 10 ⁻⁴
диметилсульфоксид		0,015	–

сти инициирования отношение $k_p/k_o^{1/2}$ определяет скорости полимеризации различных мономеров. Из табл. 5.6 видно, что значения отношения $k_p/k_o^{1/2}$ изменяются в широких пределах, причем наиболее активными в полимеризации оказываются мономеры, в которых отсутствует прямое сопряжение двойной связи с каким-либо ненасыщенным заместителем. Это хорошо видно из сравнения значений $k_p/k_o^{1/2}$ для стирола и винилацетата. Причины этого будут рассмотрены в разделе, посвященном реакционной способности мономеров и радикалов.

5.1.3. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации

Нахождение дифференциальной функции числового распределения при радикальной полимеризации сводится к нахождению вероятности образования макромолекул с заданной степенью полимеризации p . Рассмотрим вначале полимеризацию, в которой обрыв цепи осуществляется путем диспропорционирования радикалов. В этом случае число частиц в результате реакции обрыва не изменяется:



где P_m^\bullet и P_n^\bullet – макрорадикалы; P_m и P_n – макромолекулы со степенью полимеризации m и n .

Вероятность образования макромолекул со степенью полимеризации p может быть выражена следующим образом:

$$q_{(n)} = A(1 - \epsilon)^{p-1}\epsilon, \quad (5.34)$$

где ϵ – вероятность прекращения, а $(1 - \epsilon)$ – вероятность продолжения роста цепи, A – коэффициент пропорциональности. Параметр ϵ описывается простым соотношением:

$$\epsilon = \frac{V_o}{V_o + V_p}, \quad (5.35)$$

где V_o , V_p – скорости обрыва и роста цепи. Для дальнейшего важно $\epsilon \ll 1$. При этом условии* уравнение (5.34) можно записать в виде:

$$q_{(n)} = A\epsilon e^{-\epsilon p}. \quad (5.36)$$

Значение A определяется из условия нормировки. Поскольку

$$\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon p} dp = 1, \quad (5.37)$$

* $e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} \dots$, что при $x \ll 1$ дает $e^{-x} = 1 - x$.

то $A = 1$. Переходя к непрерывному распределению, окончательно имеем:

$$q_{(n)} dp = \epsilon e^{-\epsilon p} dp. \quad (5.38)$$

Ранее в подразд. 1.3.1 было показано, что существует количественная связь между дифференциальными числовой и массовой функциями распределения. Используя (1.7), получаем для дифференциальной массовой функции распределения:

$$q_{(w)} dp = \epsilon p / \bar{p}_n e^{-\epsilon p} dp. \quad (5.39)$$

Функции (5.38) и (5.39) описывают ММР полимера, полученного в условиях радикальной полимеризации при обрыве путем диспропорционирования и передачи цепи, а также полимера, полученного путем ступенчатой полимеризации (поликонденсации). Распределение, описываемое уравнением (5.38), называется нормальным распределением, наиболее вероятным распределением, а также распределением Флори. При таком распределении параметр полидисперсности $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$.

Обрыв через рекомбинацию радикалов. В этом случае из двух макрорадикалов образуется одна макромолекула:



Макромолекулы со степенью полимеризации p могут быть получены в результате соединения радикалов, имеющих степень полимеризации p' и $(p - p')$, где $1 < p' < (p - 1)$. Тогда:

$$q_{(n)} = A' \sum_{p'=1}^{p'-p-1} (1 - \epsilon)^{p'} \epsilon (1 - \epsilon)^{p-p'} \epsilon = A' \sum_{p'=1}^{p'-p-1} (1 - \epsilon)^p \epsilon^2. \quad (5.40)$$

Поскольку $A' = 1$ (см. выше), а все значения p' равновероятны, то

$$q_{(n)} dp = p \epsilon^2 e^{-\epsilon p} dp. \quad (5.41)$$

Распределение, отвечающее уравнению (5.41), называется уравнением Шульца. Переходя, аналогично предыдущему, к массовой функции распределения, получаем:

$$q_{(w)} dp = \epsilon^2 p^2 / \bar{p}_n e^{-\epsilon p} dp. \quad (5.42)$$

Параметр полидисперсности в данном случае равен $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,5$. На рис. 5.5 представлен вид графических зависимостей, отвечающих дифференциальному числовому распределению при обрыве путем диспропорционирования и рекомбинации радикалов. Видно, что форма кривых принципиально отлична, особенно в области малых p .

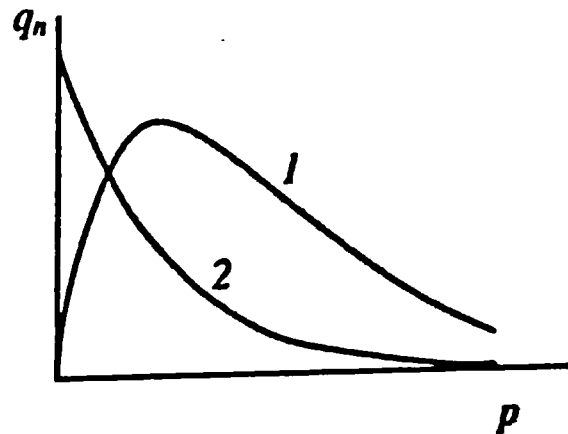


Рис. 5.5. Вид распределений Шульца (1) и Флори (2), характерных для радикальной полимеризации при обрыве путем рекомбинации и диспропорционирования радикалов

5.1.4. Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию

Влияние температуры на скорость химической реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}, \quad (5.43)$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, называемый также частотным или стерическим фактором; E – энергия активации реакции.

Полимеризация включает несколько элементарных реакций. Для того, чтобы получить соотношение, связывающее суммарное значение энергии активации полимеризации с энергиями активации элементарных реакций, запишем уравнение начальной скорости полимеризации

$$V = k_p [M] \left(\frac{2k_{\text{расп}} f[I]}{k_o} \right)^{1/2} \quad (5.44)$$

в логарифмической форме, заменив при этом k_p , k_o , $k_{\text{расп}}$ на их выражения, следуемые из уравнения Аррениуса. В результате получаем:

$$\ln V = \ln \left[A_p \left(\frac{A_{\text{расп}}}{A_o} \right)^{1/2} \right] + \ln(2f[I]^{1/2}[M]) - \frac{E_p + 1/2E_{\text{расп}} - 1/2E_o}{RT}, \quad (5.45)$$

где $A_{\text{расп}}$, A_p , A_o – частотные факторы, а $E_{\text{расп}}$, E_p , E_o – энергии активации реакций распада инициатора, роста и обрыва цепи. Напомним, что скорость распада инициатора определяет скорость инициирования, поэтому $E_{\text{расп}} = E_{\text{ин}}$, $A_{\text{расп}} = A_{\text{ин}}$. Сопоставим уравнение (5.45) с уравнением Аррениуса, выраженным в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}. \quad (5.46)$$

Оно показывает, что из экспериментальной зависимости скорости полимеризации от температуры, представленной в координатах $\ln V - 1/T$, может быть определена суммарная энергия активации полимеризации \bar{E}_V , связанная с энергиями активации элементарных реакций соотношением:

$$\bar{E}_V = E_p + 1/2E_{\text{расп}} - 1/2E_o. \quad (5.47)$$

Влияние температуры на степень полимеризации в отсутствие заметной реакции передачи цепи может быть выявлено аналогичным образом, исходя из выражения (5.16), для длины кинетической цепи. Оно описывается соотношением:

$$\ln \bar{p} = \ln \left[\frac{A_p}{(A_{\text{расп}} A_o)^{1/2}} \right] + \ln \left[\frac{[M]}{f[I]^{1/2}} \right] - \frac{E_p - 1/2E_{\text{расп}} - 1/2E_o}{RT}. \quad (5.48)$$

Из уравнений (5.46) и (5.48) следует, что суммарное значение энергии активации степени полимеризации, определенное из экспериментальной зависимости $\ln \bar{p} - 1/T$, равно:

$$\bar{E}_{\bar{p}} = E_p - 1/2 E_{\text{расп}} - 1/2 E_o. \quad (5.49)$$

В том случае, когда молекулярная масса полимера контролируется передачей цепи на растворитель или регулятором молекулярной массы, всеми другими реакциями ограничения длины цепи можно пренебречь. Тогда, исходя из уравнения Майо (5.23), аналогичным путем легко можно получить:

$$\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{\bar{p}} - \frac{1}{\bar{p}_0} \right) \right] = \ln \left[\frac{A_p}{A_s} \right] - \frac{E_p - E_s}{RT}, \quad (5.50)$$

где A_s , E_s – предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции передачи цепи.

Используя известные значения энергетических параметров полимеризации, можно сделать следующие выводы о влиянии температуры на скорость и степень полимеризации:

1. Поскольку $E_{\text{расп}}$ обычно употребляемых инициаторов заключены в пределах 125–150 кДж/моль, а величины E_p и E_o , соответственно, в пределах 20–40 кДж/моль и 2–20 кДж/моль, суммарная энергия активации полимеризации наиболее распространенных мономеров составляет $\bar{E}_v \approx 80-90$ кДж/моль. Это означает, что скорость полимеризации возрастает в 2–3 раза на 10 °С, что примерно соответствует правилу Вант-Гоффа. Применение окислительно-восстановительных систем снижает \bar{E}_v примерно вдвое. Величина суммарной энергии активации степени полимеризации отрицательна и обычно близка к –60 кДж/моль, поэтому молекулярная масса полимера весьма заметно понижается с ростом температуры.

2. При фотохимической полимеризации $E_{\text{инн}} = 0$, поэтому скорость и степень полимеризации возрастают с ростом температуры вследствие положительной величины суммарной энергии активации, близкой к 20 кДж/моль.

3. Энергия активации реакции передачи цепи заметно превосходит энергию активации реакции роста, обычно $E_p - E_s = -(20 - 60)$ кДж/моль. Это означает в соответствии с (5.50), что при полимеризации в их присутствии повышение температуры приводит к уменьшению степени полимеризации.

Влияние давления на константу скорости химической реакции описывается выражением:

$$\frac{d \ln k}{dp} = - \frac{\Delta \bar{V}^\ddagger}{RT}, \quad (5.51)$$

где $\Delta \bar{V}^\ddagger$ – активационный объем, т.е. разница объемов переходного комплекса и реагентов. Следовательно, влияние давления на скорость полиме-

ризации будет определяться его влиянием на константы скорости элементарных реакций, входящие в уравнения (5.9) или (5.44). Исходя из этого и с учетом (5.51), имеем:

$$\frac{d \ln[k_p(k_{расп}/k_o)^{1/2}]}{dp} = -\frac{\Delta V_p^\ddagger + 0,5\Delta V_{расп}^\ddagger - 0,5\Delta V_o^\ddagger}{RT} = -\frac{\Delta \bar{V}_v^\ddagger}{RT}, \quad (5.52)$$

где $\Delta V_p^\ddagger, \Delta V_{расп}^\ddagger, \Delta V_o^\ddagger$ – активационные объемы реакций распада инициатора, роста и обрыва цепи. Для большинства мономеров характерны следующие значения активационных объемов элементарных реакций:

распад инициатора $+(5-10)$ см³/моль,
 рост цепи $-(15-25)$ см³/моль,
 обрыв цепи $+(13-25)$ см³/моль,

что приводит к суммарной величине $\Delta \bar{V}_v^\ddagger = -(11-20)$ см³/моль. Это означает в соответствии с (5.51), что максимальный эффект от увеличения давления в 1000 раз – от 1 до 1000 МПа при 30–50 °С может соответствовать возрастанию скорости в 50 раз.

Объем переходного комплекса обычно превышает объем реагентов, когда реакция приводит к увеличению числа частиц, и наоборот. Поэтому следовало ожидать отрицательных значений активационного объема как для реакции роста, так и для реакции обрыва, поскольку в обоих случаях из двух частиц образуется одна. Однако в последнем случае $\Delta V_o^\ddagger > 0$, что находит простое объяснение. Увеличение давления вызывает рост вязкости реакционной смеси и, в соответствии с диффузионным механизмом обрыва, уменьшение скорости этой реакции. Такой результат в соответствии с (5.51) приводит к кажущимся положительным значениям ΔV_o^\ddagger .

Влияние давления на степень полимеризации определяется его влиянием на константы элементарных реакций в уравнении средней длины кинетической цепи (в отсутствие реакции передачи цепи). Исходя из (5.16) и (5.51), имеем:

$$\frac{d \ln[k_p(k_{расп}/k_o)^{1/2}]}{dp} = -\frac{\Delta V_p^\ddagger - 0,5\Delta V_{расп}^\ddagger - 0,5\Delta V_o^\ddagger}{RT} = -\frac{\Delta \bar{V}_p^\ddagger}{RT}, \quad (5.53)$$

где $\Delta \bar{V}_p^\ddagger$ – средний активационный объем для степени полимеризации. Из приведенных выше значений активационных объемов элементарных реакций следует, что $\Delta \bar{V}_p^\ddagger = -(19-30)$ см³/моль. Это означает, что с увеличением давления степень полимеризации должна возрастать быстрее, чем скорость. Однако экспериментальные данные не соответствуют этому выводу. Если скорость полимеризации с возрастанием давления увеличивается постоянно, то рост степени полимеризации замедляется и может прекратиться, что объясняется активизацией реакции передачи цепи.

Давление также влияет на полимеризационно-деполимеризационное равновесие. Известно, что полимеризация ненасыщенных соединений сопрово-

ждается уменьшением объема на 15–25%. Из этого следует, что в соответствии с известным термодинамическим соотношением:

$$\frac{d \ln K_{\text{равн}}}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (5.54)$$

где $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия; ΔV – разность объемов конечных и исходных продуктов реакции, увеличение давления приводит к смещению константы равновесия в сторону образования полимера.

5.1.5. Диффузионная модель обрыва цепи. Гель-эффект

Реакция обрыва является единственной элементарной реакцией, которая контролируется диффузией на всех стадиях процесса. Определяющее влияние диффузии на скорость бимолекулярного обрыва радикалов роста при полимеризации в массе при больших конверсиях было установлено давно, практически ко времени завершения теории радикальной полимеризации в конце 40-х годов. Согласно уравнениям (5.9) и (5.16), с увеличением степени превращения мономера (конверсии), т. е. с его исчерпанием, скорость и степень полимеризации должны уменьшаться. Однако, уже к концу 40-х гг. XX в. было обнаружено, что при полимеризации метилметакрилата увеличение степени превращения мономера приводит не к уменьшению, а к увеличению скорости и степени полимеризации. Это явление было названо гель-эффектом, поскольку оно наблюдалось при достаточно больших степенях превращения, когда вязкость реакционной среды заметно возрастала (примерно на два порядка по сравнению с первоначальной). Было обнаружено, что гель-эффект характерен для полимеризации в массе или концен-

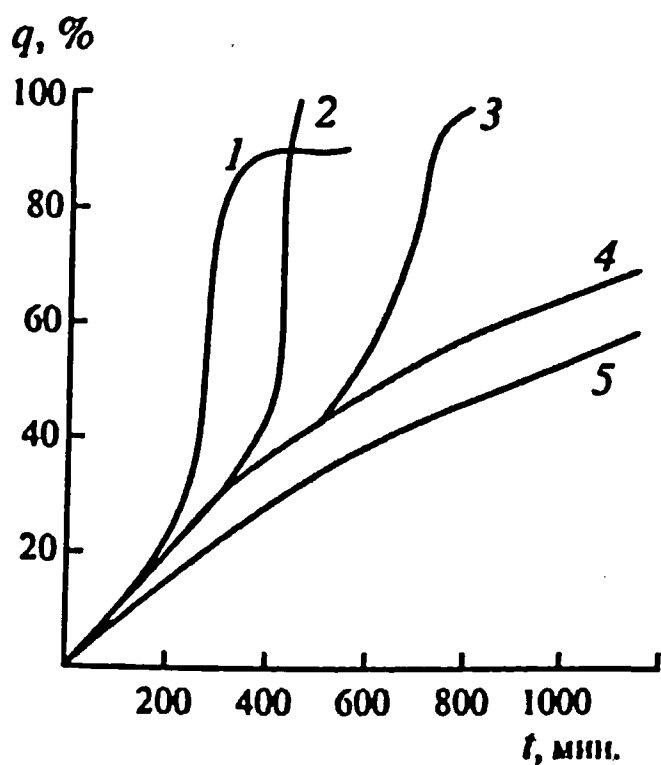


Рис. 5.6. Зависимость степени превращения мономера от времени при полимеризации метилметакрилата, инициируемой пероксидом бензоила, при 50 °С в растворе бензола. Концентрация метилметакрилата, мол. %: 1 – 100; 2 – 80; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 10

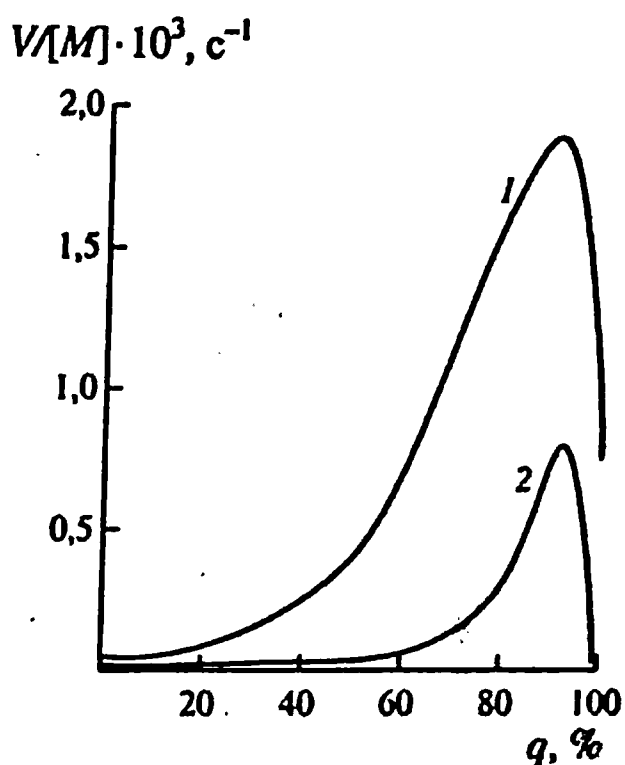


Рис. 5.7. Зависимость приведенной скорости полимеризации метилметакрилата (кривая 1, 60 °С, пероксид лаурила $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и стирола (кривая 2, 70 °С, пероксид бензоила $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) от конверсии

Влияние степени превращения мономера q на полимеризацию метилметакрилата, $22,5^\circ\text{C}$

$q, \%$	$V, \%/ \text{час}$	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2,$ $\text{л}^{0.5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0.5}$	$k_p, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$k_0 \cdot 10^{-5},$ $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$\tau, \text{с}$
0-1	3,5	5,78	384	442	0,89
20	6,0	8,81	267	72,6	2,21
40	23,4	38,9	368	8,93	6,3
60	20	33,2	74	0,498	26,7
80	2,8	3,59	1	0,0076	216

* Рассчитано по данным k_p и k_0 .

трированных растворах таких мономеров, как метилметакрилат, бутилметакрилат, винилацетат и некоторых других. На рис. 5.6 приведены данные, характеризующие влияние растворителя на гель-эффект при полимеризации метилметакрилата. В табл. 5.7 отражено влияние степени превращения мономера в полимер на кинетические константы при полимеризации метилметакрилата. Отношение $k_p/k_0^{1/2}$, согласно (5.9) и (5.16), пропорционально скорости и степени полимеризации. Исходя из этого, на основании данных табл. 5.7 можно сделать вывод о том, что в результате гель-эффекта скорость и степень полимеризации метилметакрилата возрастают примерно на порядок. Рост отношения $k_p/k_0^{1/2}$ обусловлен, в первую очередь, значительным уменьшением – на несколько порядков – значения константы скорости реакции обрыва. Гель-эффект зависит от многих факторов и, в первую очередь, от природы мономера. В качестве примера на рис. 5.7 представлены зависимости приведенных скоростей полимеризации от конверсии при полимеризации метилметакрилата и стирола. Видно, что в последнем случае гель-эффект наступает на более поздней стадии. Благодаря этому обстоятельству считалось, что гель-эффект при полимеризации этого мономера отсутствует.

В 60-х г. XX в. представления о диффузионном контроле реакции обрыва цепи были распространены на начальную стадию полимеризации, т. е. область малых конверсий. Согласно механизму, предложенному Нортон, реакция обрыва протекает через три последовательные стадии, схематически изображенные на рис. 5.8:

сближения макрорадикалов в результате так называемой «трансляционной» диффузии макрорадикальных клубков;

сближения активных концов макрорадикалов в результате взаимной диффузии сегментов двух перекрывающихся макрорадикальных клубков; химической реакции между сближившимися активными концами макрорадикалов.

На начальном этапе полимеризации при малых конверсиях мономера трансляционная подвижность макрорадикалов не ограничена, по крайней мере в такой степени, которая могла бы влиять на скорость реакции бимолекулярного обрыва. В этих условиях скорость реакции бимолекулярного обрыва лимитируется ее второй стадией, т. е. сегментальной микроброунов-

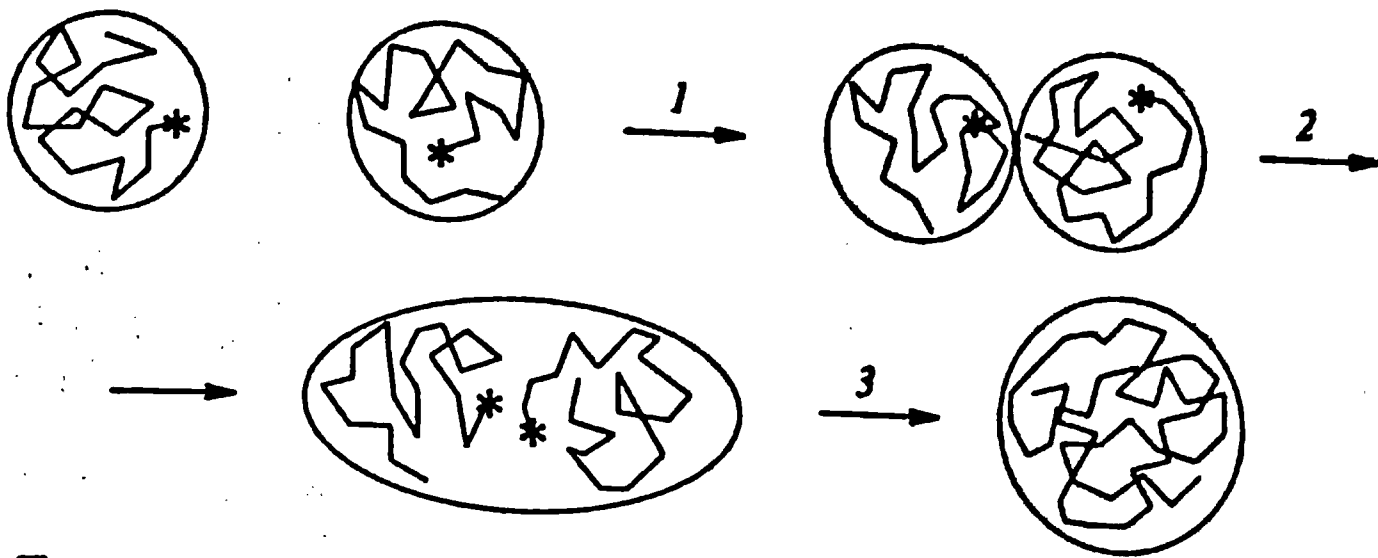


Рис. 5.8. Три стадии реакции обрыва: 1 – сближение макрорадикалов в результате ступательной («трансляционной») диффузии, 2 – сближение активных концов взаимопроницающих радикалов в результате сегментальной диффузии, 3 – химическая реакция радикалов

ской диффузией. Согласно закону Эйнштейна, коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости среды. При сегментальной диффузии необходимо учитывать вязкость растворителя, в котором движутся сегменты, т.е. вязкость мономера или вязкость смеси мономера и растворителя. С ее увеличением подвижность сегментов должна уменьшаться, а вместе с ней и скорость бимолекулярного обрыва. Такая зависимость подтверждается экспериментально, что и является доказательством диффузионного механизма обрыва цепи на начальной стадии радикальной полимеризации.

К настоящему времени механизм контроля реакции обрыва цепи установлен для всех стадий полимеризации в массе. На рис. 5.9 представлена типичная зависимость приведенной скорости полимеризации в массе от конверсии. На этой кривой выделяются четыре характерные области:

I. Область начальных конверсий с практически постоянной скоростью полимеризации, $\frac{d(V/[M])}{dq} = \text{const}$ при $0 < q < q_1$;

II. Область автоускорения, $\frac{d(V/[M])}{dq} > 0$

при $q_1 < q < q_2$, где q_1 – степень превращения, соответствующая началу автоускорения; q_2 – перегибу кривой, указывающему на начало автоторможения;

III. Переходная область от автоускорения к автоторможению $q_2 < q < q_{\text{max}}$;

IV. Область автоторможения $q_{\text{max}} < q < 1$.

В первой области, как уже упоминалось, скорость обрыва контролируется сегментальной подвижностью макрорадикалов. Накопление полимера приводит к перекрыванию макромолекулярных клубков и образованию сплошной сетки зацеплений макромолекул.

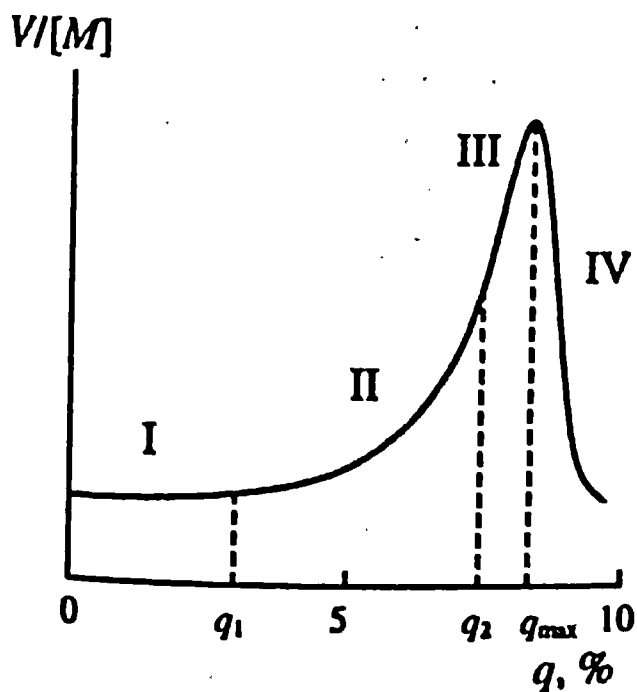


Рис. 5.9. Характерные области полимеризации в массе. (Пояснения в тексте)

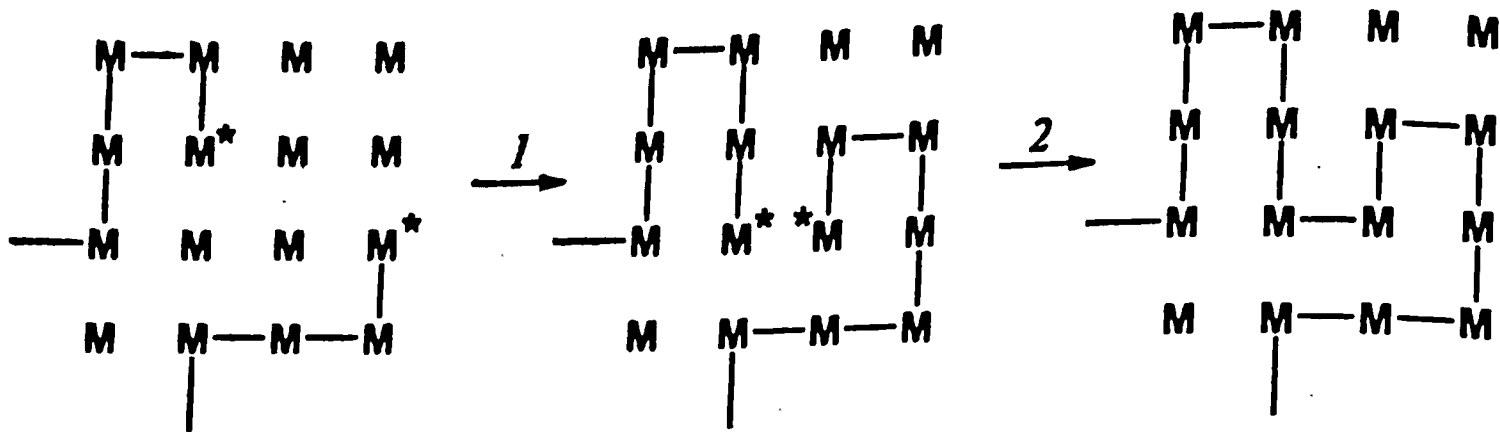


Рис. 5.10. Обрыв цепи «через рост»: 1 – сближение активных концов в результате актов роста цепи; 2 – химическая реакция радикалов

В результате «трансляционная» подвижность макрорадикалов резко ограничивается, она начинает контролировать скорость обрыва, что означает изменение механизма диффузионного контроля и начало гель-эффекта.

Степень превращения, при которой начинается гель-эффект, уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера. Причина такой зависимости вполне понятна – с увеличением молекулярной массы увеличивается размер клубков и, следовательно, уменьшается концентрация полимера, необходимая для образования сплошной флуктуационной сетки зацеплений макромолекул. Было показано, что концентрация полимера φ_2 , отвечающая началу гель-эффекта, связана со степенью полимеризации соотношением:

$$\bar{p} \cdot \varphi_2^\alpha = K, \quad (5.55)$$

где φ_2 – объемная доля полимера, соответствующая степени превращения q , при которой начинается автоускорение, α и K – константы. При полимеризации метилметакрилата $\alpha = 0,53$, $K = 8,74$, бутилметакрилата – $\alpha = 0,25$, $K = 2,80$.

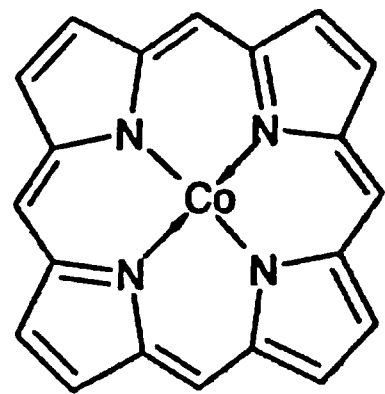
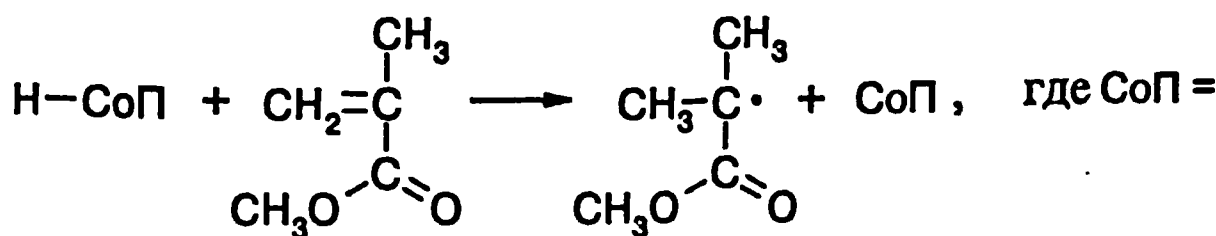
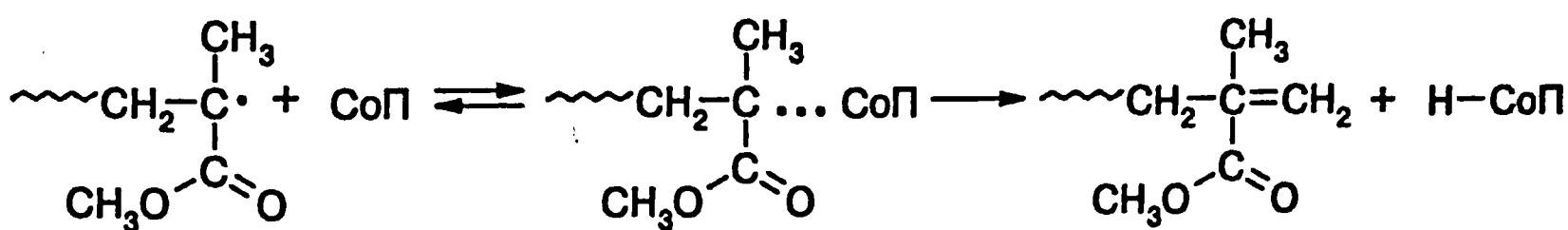
Для второй области, т. е. области развития гель-эффекта, характерна зависимость константы скорости реакции обрыва от молекулярной массы макрорадикалов. Однако в переходной области (III) эта зависимость вырождается, что свидетельствует об изменении механизма реакции обрыва. При потере подвижности макрорадикалов вследствие чрезмерно возросшей вязкости на смену традиционному механизму приходит механизм обрыва «через рост». Суть этого механизма заключается в прорастании радикалов навстречу друг другу посредством химических актов реакции роста (рис. 5.10).

На четвертом, завершающем этапе полимеризации, диффузионно контролируемые становятся также реакции с участием низкомолекулярных частиц, т. е. реакции роста и иницирования. При стекловании реакционной системы все реакции останавливаются, при этом свободные радикалы могут быть обнаруживаемы в системе в течение длительного времени (например, методом ЭПР). Для полного завершения полимеризации в массе, т. е. полного исчерпания мономера, следует поднять температуру до величины, превышающей температуру стеклования реакционной системы.

5.1.6. Каталитическая передача цепи

В 1980 г. было обнаружено, что кобальт порфирин (СоП), т.е. тетрапиррольный комплекс Со (II) катализирует реакцию передачи цепи на мономер при полимеризации метилметакрилата. Константа передачи C_s , определенная с помощью уравнения Майо, оказалась равной 2400, тогда как в отсутствие катализатора $C_M = 2 \cdot 10^{-5}$. О масштабе изменения молекулярной массы полимера свидетельствуют такие данные: если при полимеризации метилметакрилата в отсутствие катализатора передачи цепи (60 °С, [АИБН] = 0,02 моль/л) образуется полимер, содержащий сотни звеньев, то в присутствии $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л кобальт порфирина – всего 9 звеньев! При этом, по окончании полимеризации кобальт порфирин остается в неизменном виде, качественно и количественно, что является подтверждением его участия в реакции передачи цепи в качестве катализатора. Позднее было показано, что катализаторами передачи цепи являются и другие макроциклы Со (II) и Со (III), причем для некоторых из них были найдены еще большие константы передачи $C_s = 40\,000$. Столь большие значения константы передачи характерны лишь для метилметакрилата и бутилметакрилата, что указывает на возможное участие α -метильной группы в реакции. При полимеризации стирола и винилацетата в присутствии макрорадикалов кобальта значения C_s на несколько порядков меньше, но даже при этом они превосходят значения C_s , характерные для наиболее активных передатчиков цепи.

Характерной особенностью каталитической реакции передачи цепи на мономеры метакрилового ряда является образование макромолекул с ненасыщенной связью на конце. Исходя из этого обстоятельства, был предложен механизм, предусматривающий отрыв атома водорода от α -метильной группы конечного звена радикала роста в его аддукте – короткоживущем промежуточном соединении с СоП:

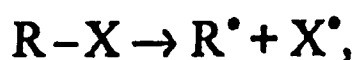


Реакция каталитической передачи цепи практически нечувствительна к температуре. Растворители, сольватирующие комплексы кобальта, оказывают большое влияние на эту реакцию, значительно уменьшая константу передачи. При протекании реакции каталитической передачи цепи скорость полимеризации заметно уменьшается.

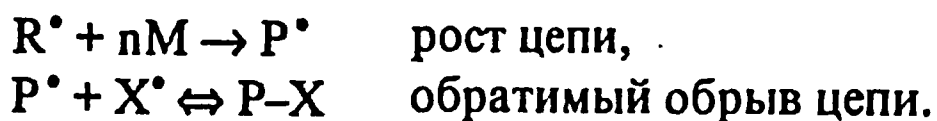
5.1.7. Псевдоживая радикальная полимеризация

При псевдоживой радикальной полимеризации растущие цепи часть времени (большую) являются неактивными, другую часть времени (значительно меньшую) – активными, т.е. участвуют в реакции роста. Это происходит благодаря периодическим актам обратимого ингибирования. Впервые псевдоживая радикальная полимеризация была реализована в начале 1980-х годов с использованием иницифертеров. Это название происходит от сокращения английских слов initiator – transfer – termination – agent, оно обозначает соединения, выполняющие в радикальной полимеризации функции инициатора, а также участвующие в реакциях обрыва и передачи цепи.

В качестве иницифертеров применяются главным образом серосодержащие соединения: дитиокарбаматы, дитиокарбонаты, различного рода дисульфиды и трифенилметильные производные. Такие соединения, как правило, диссоциируют с образованием активного и неактивного радикалов:



где R^{\bullet} – активный радикал, способный инициировать полимеризацию, X^{\bullet} – неактивный радикал, обрывающий растущие цепи:



Для реализации режима псевдоживой полимеризации важно, чтобы скорость бимолекулярного обрыва радикалов роста была существенно меньше скорости их обрыва с участием X^{\bullet} . Тогда большая часть макромолекул будет способна к реинициированию в результате гомолитического распада аддукта $P-X$. В результате ММ полимера должна возрастать по ходу полимеризации, что подтверждается экспериментально. Недостатком псевдоживой полимеризации в присутствии иницифертеров является широкое ММР, т.е. значительная полидисперсность получаемого полимера. В данном случае эту нежелательную особенность полимеризации связывают с возможностью инициирования полимеризации радикалом X^{\bullet} .

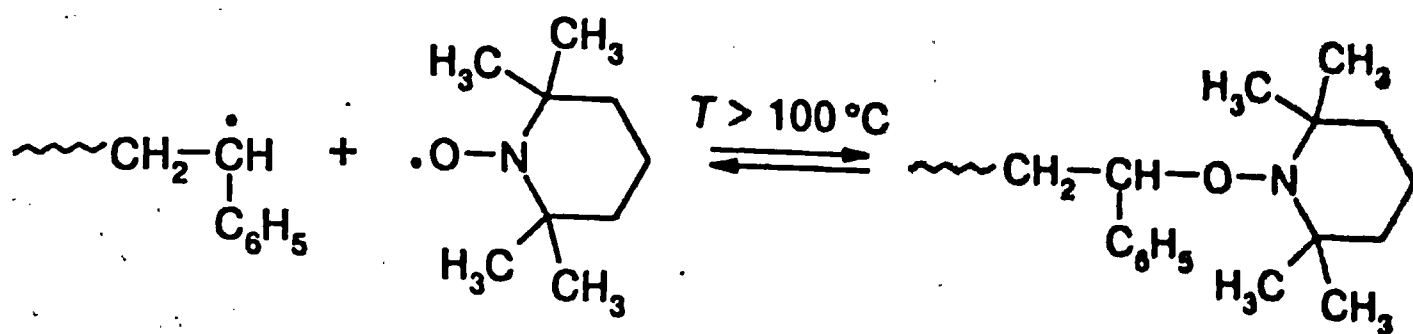
В 83–84-х гг. XX в. были предложены варианты псевдоживой полимеризации, лишенные недостатков, присущих полимеризации в присутствии иницифертеров, т.е. приводящие к образованию полимеров с узким ММР. Наибольшее распространение получили два метода:

1. Полимеризация с обратимым ингибированием комплексами переходных металлов и стабильными радикалами при температурах, превышающих 100°C . В англоязычной научной и учебной литературе этот метод обозначается как SFRP (stable free radical polymerization). Он был предложен Б. Р. Смирновым, являющимся одним из первооткрывателей каталитической передачи цепи и обратимого ингибирования.

2. Полимеризация с переносом атома галогена или ATRP (atom transfer radical polymerization).

При реализации по первому методу часто используются комплексы кобальта, однако, наиболее распространена и, более того, считается примером

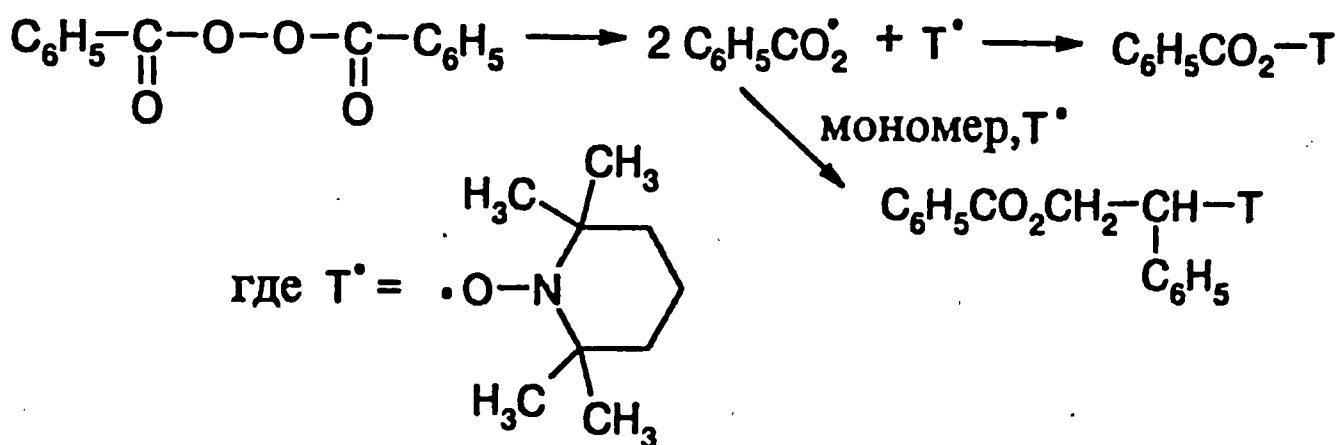
«идеальной» псевдоживая полимеризация стирола, обратимо ингибируемая 2,2',6,6'-тетраметилпиперидинокислом-1 (далее ТЕМПО или Т), согласно приведенной ниже схеме:



ТЕМПО и подобные ему нитроксильные радикалы могут быть использованы в трех вариантах:

непосредственно при термической полимеризации стирола;
в сочетании с инициаторами радикальной полимеризации;
в виде аддуктов, т.е. алкоксиаминов.

Наиболее изученной является псевдоживая радикальная полимеризация стирола в присутствии алкоксиаминов. Последние наиболее просто могут быть получены при распаде инициаторов в присутствии нитроксидов в инертной среде или в присутствии мономера:



а также при фото- и термораспаде в присутствии нитроксидов алкил- и арилбензолов. Из других реакций часто используется реакция алкилгалогенидов с натриевой солью ТЕМПО.

При нагревании стирола в присутствии алкоксиаминов выше 100 °С протекают следующие элементарные реакции.

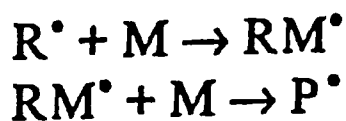
Распад алкоксиаминов:



например,

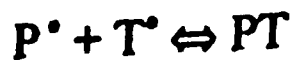


Иницирование полимеризации активными радикалами R[•]:

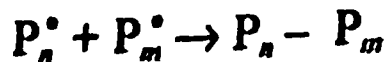


где P[•] – макрорадикал со степенью полимеризации n.

Обратимый обрыв цепи на нитроксильных радикалах:



Бимолекулярный обрыв цепи:

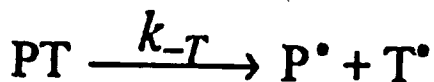


Последняя реакция приводит к увеличению концентрации свободного нитроксильного радикала. Благодаря этому скорость обратимого ингибирования возрастает настолько, что по сравнению с ней скорость бимолекулярного обрыва становится пренебрежимо малой.

В течение часа при 120–125 °С устанавливается стационарное состояние, для которого характерно равновесие реакции обратимого обрыва с константой роста, описываемой выражением:

$$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = \frac{[P^{\bullet}][T^{\bullet}]}{[PT]}, \quad (5.56)$$

где k_{-T} и k_T – константы скоростей реакций:



Период стационарной кинетики псевдоживой полимеризации длится около двух суток и характеризуется следующими закономерностями:

1. Первым порядком скорости по концентрации мономера.
2. Линейной зависимостью степени полимеризации от конверсии.
3. Узким ММР полимера: параметр полидисперсности колеблется в пределах $1,05 < \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1,2$. При обычной радикальной полимеризации $1,5 \leq \overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 2,0$. Однако такая ситуация характерна лишь для начальных конверсий.

Отмеченные особенности отражены на рис. 5.11.

Количественная теория «идеальной» псевдоживой радикальной полимеризации учитывает лишь реакции роста и обратимого ингибирования. Скорость роста в псевдоживой полимеризации выражается так же, как и в обычной радикальной полимеризации:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^{\bullet}] [M]. \quad (5.57)$$

Однако стационарная концентрация радикалов роста выражается другим образом – исходя из равновесия обратимого ингибирования:

$$[P^{\bullet}] = K \frac{[PT]}{[T^{\bullet}]} \quad (5.58)$$

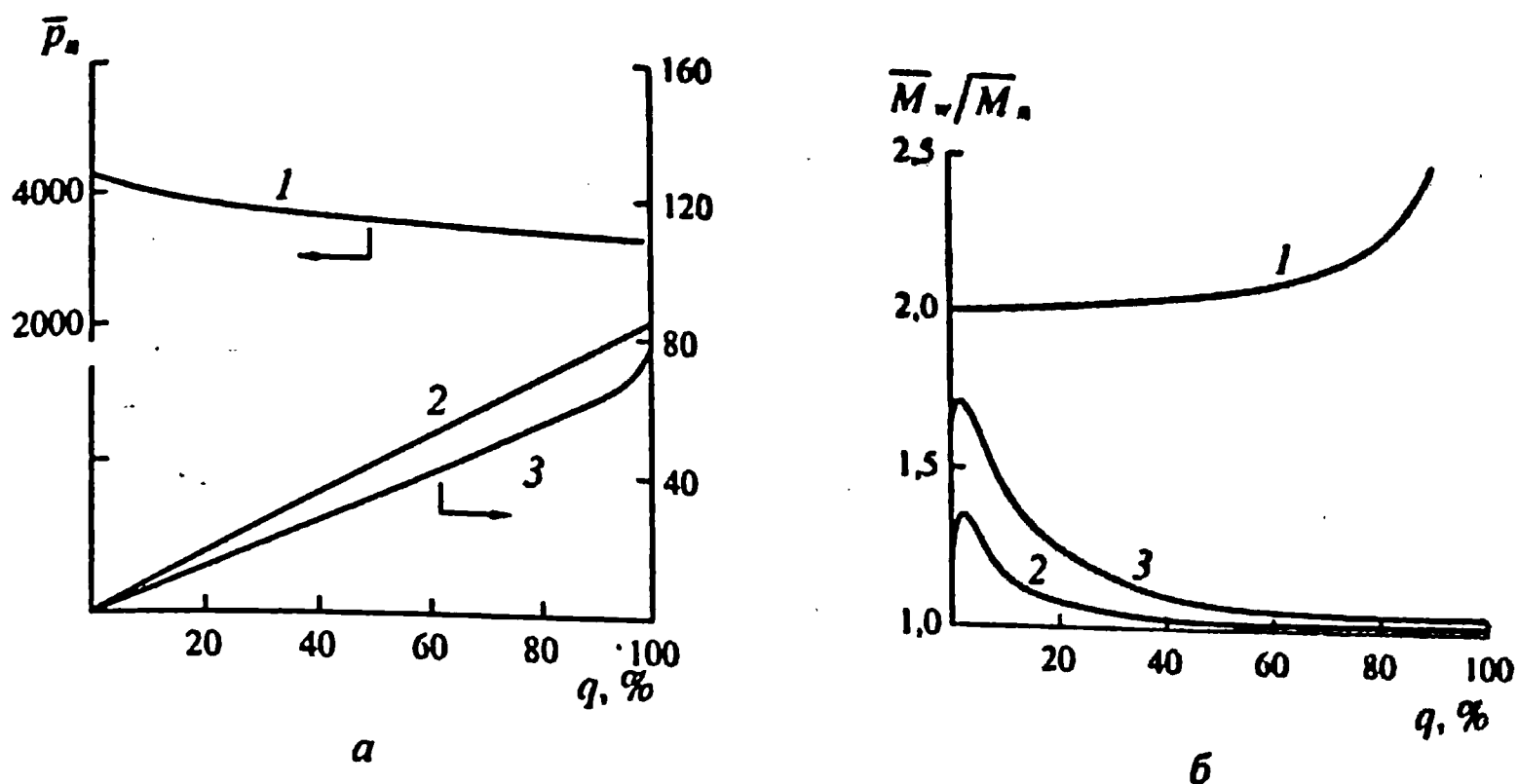


Рис. 5.11. Зависимость степени полимеризации (а) и параметра полидисперсности (б) от конверсии при полимеризации стирола в массе: 1 – 120 °С, термическое инициирование; 2,3 – псевдоживая полимеризация; 2 – 110 °С, с переносом атома; 3 – 120 °С, в присутствии аддукта 1-фенилэтил-ТЕМПО

Поскольку K является очень малой величиной, то $[PT] \approx [RT]$, где $[RT]$ – концентрация введенного алкоксиамина. Отсюда:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K \frac{[M][RT]}{[T^*]} \quad (5.59)$$

Согласно кинетическим расчетам, подтвержденным экспериментально,

$$\frac{[RT]}{[T^*]} = \beta = \text{const.} \quad (5.60)$$

С учетом этого окончательно имеем:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K \beta [M]. \quad (5.61)$$

Из (5.61) следует, что скорость псевдоживой радикальной полимеризации стирола является реакцией первого порядка по концентрации мономера и, как это ни удивительно, не зависит от концентрации потенциального ингибитора – алкоксиамина. Степень полимеризации при псевдоживой полимеризации пропорциональна конверсии q и обратно пропорциональна концентрации алкоксиамина, которая определяет число растущих цепей.

$$\bar{M}_n = q \frac{[M]_0}{[RT]}. \quad (5.62)$$

Параметр полидисперсности описывается выражением:

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1 + \frac{2}{tk_{-T}}, \quad (5.63)$$

Константы обратимого ингибирования псевдоживой полимеризации стирола
в присутствии ТЕМПО

$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = \frac{[P^*][T^*]}{[PT]}$, моль/л	k_{-T} , с ⁻¹	k_T , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_{-T}^* , кДж/моль
$2 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^7$	~ 120

* Энергия активации распада высокомолекулярного аддукта полистирол – ТЕМПО.

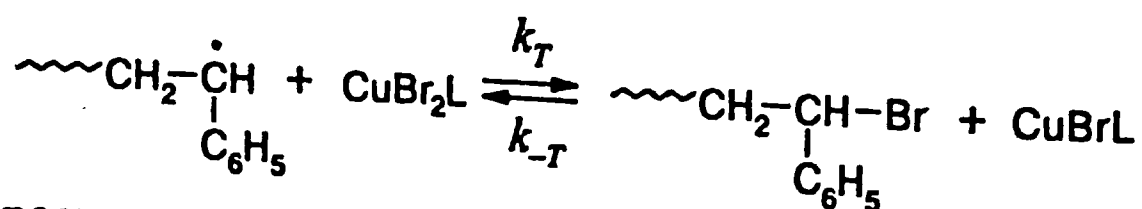
из которого следует, что при $t \rightarrow \infty$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \rightarrow 1$. Практически ММР при псевдоживой полимеризации становится узким к 15–20 % конверсии, начиная с которой $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1,15–1,20$ (см. рис. 5.11). В целом «идеальная» псевдоживая полимеризация стирола реализуется при концентрации алкоксимов от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л до 70 % конверсии. В этих условиях образуется полистирол со строго контролируемой ММ – от 10^3 до $(50–60) \cdot 10^3$ и узким ММР.

Способ реализации псевдоживой полимеризации при обратимом ингибировании ТЕМПО не влияет на механизм и константы основных элементарных реакций, которые приведены в табл. 5.8.

Исходя из этих данных и приведенных ранее кинетических закономерностей, был установлен «режим» идеальной псевдоживой полимеризации стирола. Оказалось, что при $[P_nT] \approx [RT] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л «псевдоживая цепь» 40 мин «спит», затем $\sim 10^{-3}–10^{-4}$ с «бодрствует», т. е. растет на 10–12 звеньев, и этот цикл продолжается 60–70 раз до 70–80 % исчерпания мономера примерно за двое суток. До больших конверсий проводить псевдоживую полимеризацию не имеет смысла из-за уменьшения скорости и увеличения полидисперсности полимера.

Псевдоживая полимеризация с переносом атома (галогена) принципиально отличается от рассмотренной выше полимеризации в присутствии ТЕМПО бимолекулярным окислительно-восстановительным актом реиницирования.

Типичным примером является псевдоживая радикальная полимеризация стирола при 110 °С в присутствии растворимых комплексов $CuBr$ с лигандом L:



в которой растущие цепи обратимо реагируют с сильным ингибитором $CuBr_2$. В данном случае обратимая окислительно-восстановительная реакция ингибирования сопровождается переносом атома брома, константа равновесия этой реакции записывается в следующем виде:

$$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = \frac{[P^*][Cu(II)]}{[PBr][Cu(I)]} \quad (5.64)$$

где k_t, k_{-t} определяются аналогично предыдущему случаю, $[P^*], [PBr]$ – концентрации активных и «спящих» радикалов, $[Cu(II)], [Cu(I)]$ – равновесные концентрации $CuBr_2$ и $CuBr$. Для рассматриваемой реакции $K = 10^{-8}$, стационарная концентрация $Cu(II)$ составляет от 1 до 10 % по отношению к $Cu(I)$. Наиболее важные характеристики рассмотренного процесса отражены на рис. 5.11.

5.1.8. Эмульсионная полимеризация

В соответствии со способом проведения радикальная полимеризация подразделяется на полимеризацию в массе, растворе, суспензионную и эмульсионную. Лишь последняя выделяется ярко выраженными особенностями механизма, благодаря чему для нее характерны большие скорости и степени полимеризации.

Реакционная система в эмульсионной полимеризации представляет собой 30–60 %-ную эмульсию мономера в воде, стабилизированную поверхностно-активным веществом (ПАВ). В эмульсионной полимеризации обычно используются анионно-активные ПАВ, содержащие в качестве полярной группы анион органической или неорганической кислоты, в качестве неполярной – достаточно длинный углеводородный радикал, например $C_{17}H_{35}COO^-$. Молекулы ПАВ уже при очень небольших концентрациях, порядка 1 %, образуют ассоциаты, называемые мицеллами. Концентрации ПАВ, используемые в эмульсионной полимеризации (до 5 %), как правило, превышают критические концентрации мицеллообразования (ККМ). Поэтому реакционная система в эмульсионной полимеризации содержит два типа частиц: капли размером $10^3 - 10^4$ нм и мицеллы размером 5–10 нм.

Из рис. 5.12 видно, что в мицеллах ПАВ полярные группы обращены в воду, неполярные – внутрь мицеллы. Внутренняя неполярная область может поглощать заметное количество неполярного растворителя, например углеводорода. Подобное явление называется сопряженной растворимостью или солюбилизацией. Оно играет ключевую роль в механизме эмульсионной полимеризации. В качестве примера приведем стирол, закономерности эмульсионной полимеризации которого послужили основой при создании Эвартом и Смитом теории этого процесса. В одном литре воды растворяется около 0,1 г стирола, однако если в воде содержатся мицеллы анионно-активного ПАВ, то растворимость стирола может достигнуть 4–5 г/л.

К числу обязательных компонентов традиционного варианта эмульсионной полимеризации, помимо мономера, воды, эмульгатора, относится также водорастворимый инициатор, как правило, окислительно-восстановительная система, например, одна из систем, приведенных в разд. 5.1.1, включающих персульфат. В качестве дополнительных компонентов часто вводятся регуляторы молекулярной массы, например меркаптаны RSH , и буферные смеси. Эмульсионную полимеризацию обычно проводят при интенсивном перемешивании в достаточно широком интервале температур 20–80 °С.

С точки зрения природы основных процессов, протекающих в реакционной системе, эмульсионная полимеризация может быть разбита на три эта-

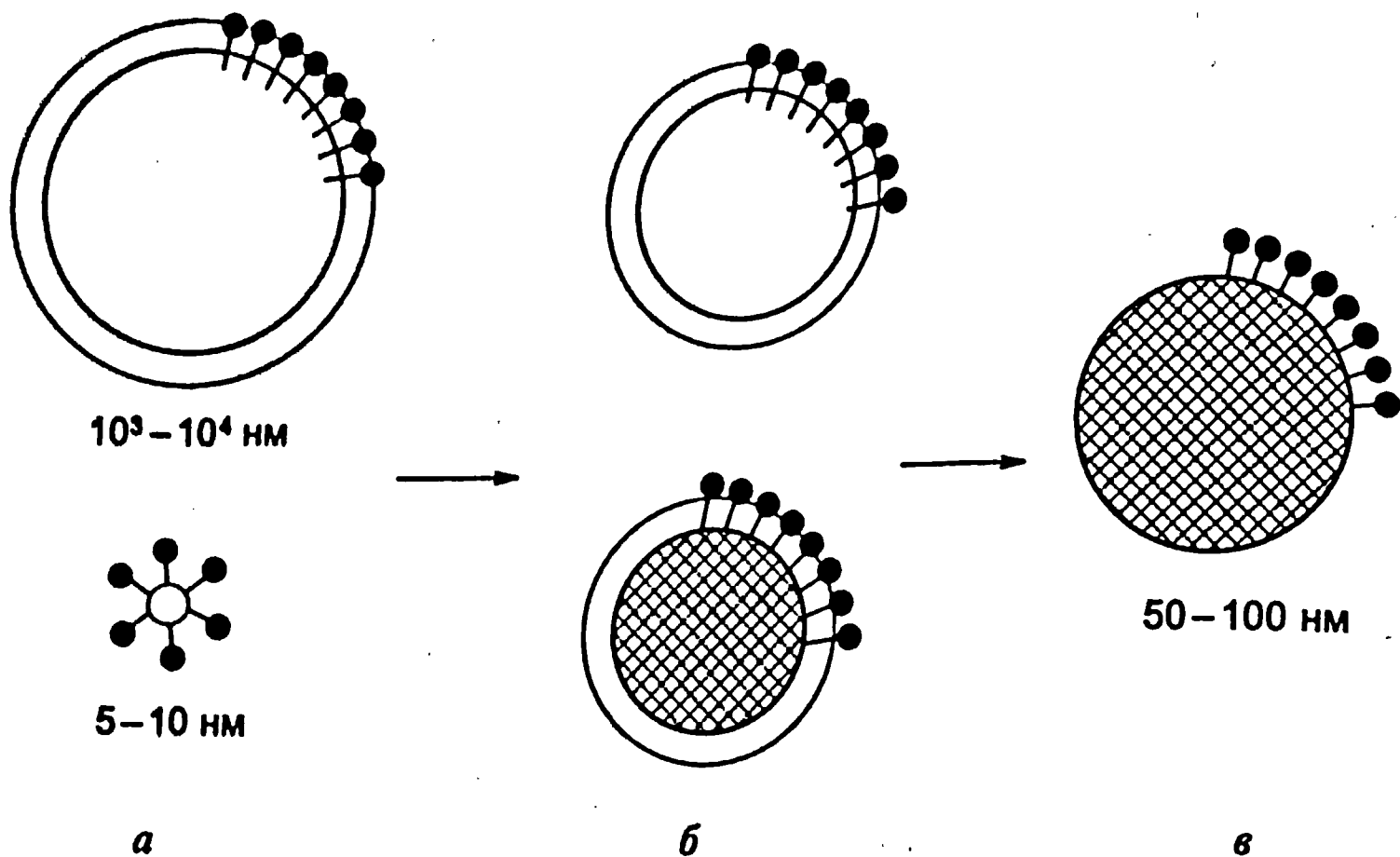


Рис. 5.12. Частицы дисперсной фазы при эмульсионной полимеризации: *а* – исходная эмульсия содержит капли мономера, стабилизированные эмульгатором, и мицеллы эмульгатора, насыщенные мономером вследствие сопряженной растворимости; *б* – реакционная система содержит «похудевшие» капли мономера и полимер-мономерные частицы, образовавшиеся из мицелл; *в* – конечный продукт – латекс – содержит полимерные частицы, стабилизированные эмульгатором

па. Первый этап является коллоидно-химическим, поскольку его главным результатом является возникновение агрегатов – устойчивых полимер-мономерных частиц (ПМЧ). Существуют три пути их формирования:

1. При эмульсионной полимеризации практически не растворимых в воде мономеров стирола (0,1 г/л) и бутадиена (0,8 г/л) первичные радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора в водной фазе, диффундируют в мицеллы, где инициируют полимеризацию находящегося там мономера. В капли радикалы практически не попадают, т.к. суммарная поверхность мицелл примерно на два порядка превышает суммарную поверхность капель.

2. Мономеры, заметно растворимые в воде – винилхлорид (4–15 г/л), винилацетат (25 г/л), полимеризуются достаточно интенсивно в водной фазе. Поскольку соответствующие полимеры в воде не растворимы, в результате образуются ПМЧ, стабилизированные ПАВ, которые находятся в водной фазе.

3. Параллельно с образованием первичных частиц по тому или другому механизму происходит их слипание (коагуляция). В результате удельная поверхность частиц, а с ней и свободная поверхностная энергия уменьшаются, и система становится более устойчивой.

К концу первого этапа число частиц уменьшается на 2–3 порядка и далее не изменяется. Следует подчеркнуть, что размер образовавшихся ПМЧ совпадает с размером мицелл и много меньше размера мономерных капель. В зависимости от природы мономера на первом этапе образуется 2–12%

полимера, для частично растворимых в воде мономеров этот этап заканчивается быстрее.

Второй этап эмульсионной полимеризации протекает в псевдостационарных условиях, которые характеризуются относительным постоянством числа частиц, концентрации мономера в них и постоянной концентрацией радикалов роста.

Концентрация мономеров в ПМЧ (20–60 %) поддерживается на одном уровне за счет того, что убыль мономера в результате полимеризации компенсируется его диффузией в ПМЧ из мономерных капель. Ниже приведены стационарные концентраты мономеров в ПМЧ, выраженные в объемных процентах:

Этилен	Винилхлорид	Бутадиен	Стирол	Метилметакрилат	Винилацетат
20	30	50	60	71	85

Стационарная концентрация радикалов роста во время второго этапа эмульсионной полимеризации является следствием постоянства числа ПМЧ, которая составляет величину порядка 10^{14} в см^3 . Если каждая из частиц содержит по одному радикалу, то их средняя концентрация по объему составит величину порядка 10^{-6} моль/л. Это примерно на два порядка превышает среднюю стационарную концентрацию радикалов роста по сравнению с полимеризацией в растворе или блоке и, следовательно, по сравнению с ними скорость обрыва в эмульсионной полимеризации должна быть на четыре порядка выше. Поэтому попадание второго радикала в частицу приводит к немедленной гибели обоих в результате реакции бимолекулярного обрыва. Радикалы поступают в частицы с постоянной скоростью – один радикал в период времени, равный примерно 10 с. Это означает, что каждая ПМЧ периодически становится активной и неактивной в течение равных промежутков времени (5–10 с). В целом, в любой момент времени половина частиц содержит по одному радикалу, другая – ни одного, в среднем же на все частицы приходится по 0,5 радикала. Построенная на этом принципе кинетическая теория Эварта и Смита хорошо описывает эмульсионную полимеризацию практически не растворимых в воде мономеров, например стирола.

В общем случае среднее число радикалов, приходящихся на одну ПМЧ, может быть более или менее 0,5. Первое может иметь место из-за наличия заметного количества больших частиц и не очень высоких скоростей бимолекулярного обрыва, например, из-за гель-эффекта. Второе обычно является следствием выхода радикалов из частиц в водную фазу. Из рассмотренного выше следует, что скорость полимеризации в одной частице v и общая скорость эмульсионной полимеризации V описываются простыми соотношениями:

$$v = k_p[M], \quad (5.65)$$

$$V = \frac{k_p[M]N}{N_A \bar{n}}, \quad (5.66)$$

где $[M]$ – концентрация мономера, \bar{n} – среднее число радикалов в ПМЧ, N – число ПМЧ, N_A – число Авогадро. Отношение N/N_A называется частичной

концентрацией, его присутствие в (5.66) необходимо для того, чтобы получить обычную размерность скорости – моль/(л·с). Уравнение (5.66) не содержит скорости инициирования, однако, она присутствует там в неявной форме, поскольку, наряду с концентрацией ПАВ, определяет число ПМЧ:

$$N = K (V_{ин}/\mu)^{2,5} q_s [\text{ПАВ}]^{3,5}, \quad (5.67)$$

где $0,37 < K < 0,53$ – постоянная, характеризующая эффективность захвата радикалов ПМЧ; $V_{ин}$ – общая скорость инициирования; μ – фактор роста, т.е. постоянная, характеризующая скорость увеличения объема частицы; q_s – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в адсорбционном слое.

Применительно к одной частице, степень полимеризации может быть выражена обычным путем:

$$\bar{p}_n = \frac{k_p [M]}{v_0}, \quad (5.68)$$

где v_0 – скорость гибели радикалов в ПМЧ. Из рассмотренного выше механизма следует, что скорость обрыва и скорость инициирования $v_{ин}$ полимеризации в ПМЧ равны и определяются скоростью поступления радикалов в частицу. Отсюда следует:

$$v_0 = v_{ин} = \frac{V_{ин}}{N}, \quad (5.69)$$

где $V_{ин}$ – общая скорость инициирования, определяемая скоростью распада инициатора. С учетом (5.68) и (5.69) окончательно имеем:

$$\bar{p}_n = \frac{Nk_p [M]}{V_{ин}}. \quad (5.70)$$

В том случае, когда в системе присутствует активный передатчик цепи, в уравнение (5.70) вводится соответствующий член, учитывающий реакцию передачи:

$$\bar{p}_n = \frac{k_p [M]}{V_{ин}/N + k_s [S]}, \quad (5.71)$$

где k_s – константа скорости реакции передачи цепи; $[S]$ – концентрация передатчика в ПМЧ.

Из уравнений (5.66) и (5.70) следует, что увеличение числа частиц приводит к одновременному возрастанию скорости и степени полимеризации. В этом отношении эмульсионная полимеризация принципиально отличается от радикальной полимеризации в массе или растворителе, где увеличение одного обычно приводит к уменьшению другого. На рис. 5.13 отражены характерные черты кинетики эмульсионной полимеризации. Видно, что скорость и степень полимеризации изменяются мало в достаточно большом интервале конверсий и сильно зависят от концентрации эмульгатора.

Молекулярно-массовое распределение при эмульсионной полимеризации ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,5-2$) обычно уже по сравнению с радикальной полимеризацией в массе или растворителе до глубоких конверсий ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2-5$). Это связано с тем, что в течение большей части процесса (второй этап) молекулярная масса образующегося полимера изменяется незначительно, поскольку на этом этапе N , $[M]$, k_p , $V_{ин}$ остаются практически постоянными. Размер частиц конечного продукта эмульсионной полимеризации, называемого латексом, зависит от концентрации эмульгатора и находится в интервале 50–100 нм.

Методом эмульсионной полимеризации производятся бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный и полихлоропреновый каучуки, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиакрилаты. Значительная часть этих продуктов используется в виде так называемых товарных латексов, какими являются, например, поливинилацетатный клей, эмульсионные лаки и краски на основе акрилатов.

5.2. Катионная полимеризация

5.2.1. Элементарные реакции. Кинетика

Катионная полимеризация является цепной полимеризацией, при которой активным центром на конце растущей цепи является катион. К мономерам катионной полимеризации относятся соединения, содержащие ненасыщенные связи $C=C$, $C=O$ и гетероциклы. Среди виниловых мономеров к катионной полимеризации склонны те, которые имеют электронодонорные заместители, стабилизирующие карбкатион. К ним относятся простые виниловые эфиры $CH_2=CH-O-R$, изобутилен $(CH_3)_2C=CH_2$, стирол, его производные и некоторые другие мономеры.

Инициаторами катионной полимеризации являются соединения, способные генерировать реакционноспособные катионы. Она может также возбуждаться ионизирующим излучением и фотохимически. В целом, можно выделить четыре основных способа иницирования катионной полимеризации:

1. Иницирование протонными кислотами. К наиболее употребляемым для иницирования катионной полимеризации относятся CF_3COOH , $HClO_4$, HI и др. Сильные кислоты не могут быть использованы для этой цели из-за чрезмерной нуклеофильности аниона, что приводит к его соединению с карбкатионом и прекращению роста цепи:

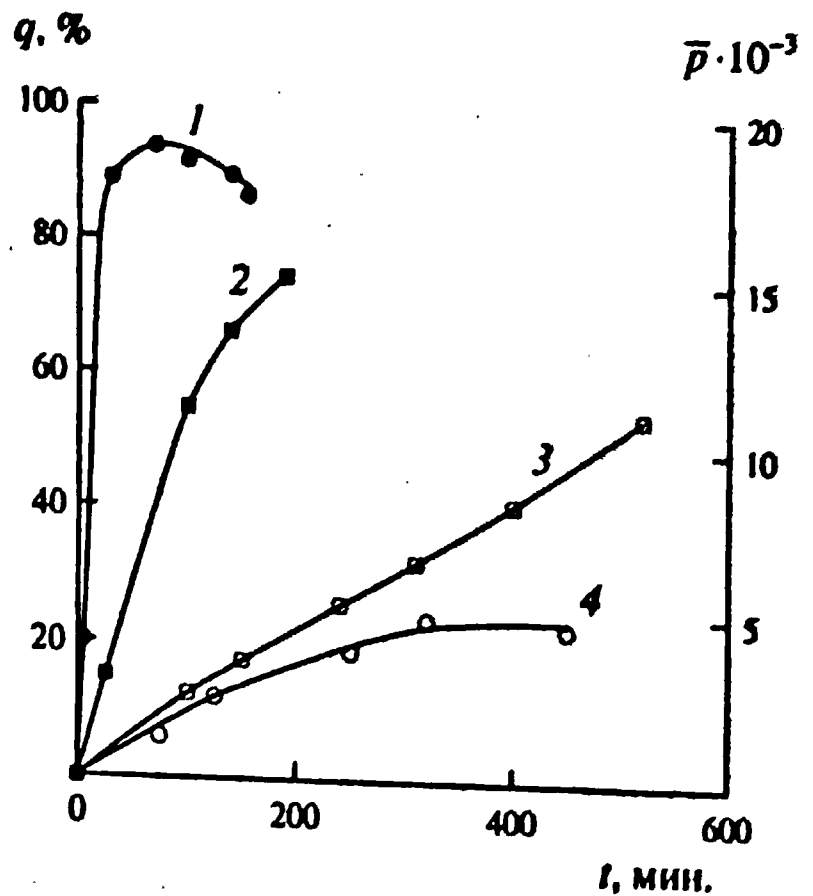
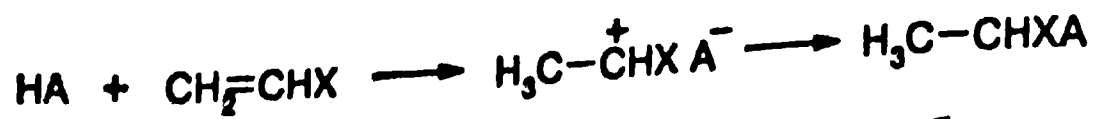
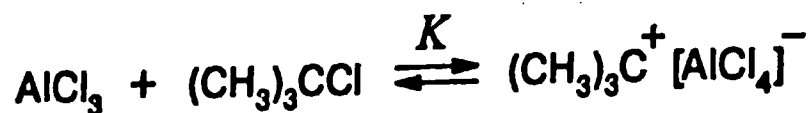
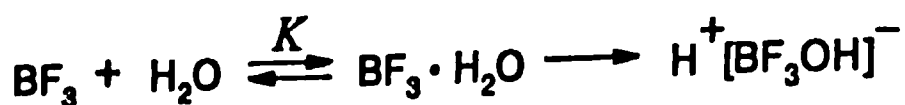


Рис. 5.13. Влияние эмульгатора на эмульсионную полимеризацию стирола, 70 °С; 1, 2 – 0,014 моль эмульгатора; 3, 4 – 0,0035 моль эмульгатора на 100 г стирола и 180 воды; 1, 4 – степень полимеризации; 2, 3 – конверсия

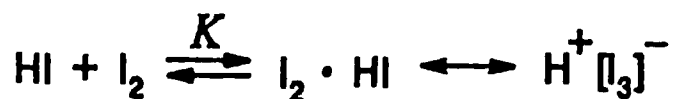
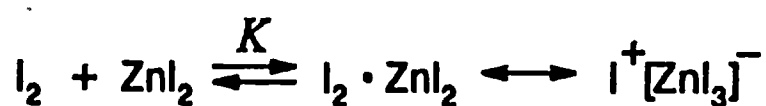


По этой причине смеси сильных кислот с алкенами образуют обычно аддукты состава 1:1 или низкомолекулярные смолы (олигомеры).

2. Кислоты Льюиса в сочетании с соединениями, являющимися донорами протона, или другими соединениями, способными генерировать катион, являются наиболее распространенными инициаторами катионной полимеризации. В качестве кислот Льюиса часто используются BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , $\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$, POCl_3 и др., доноров протона — H_2O , ROH , RCOOH , доноров карбокатиона — $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$. Протоны и карбокатионы, способные к электрофильной атаке мономера, возникают в результате образования комплекса между компонентами иницирующей системы:



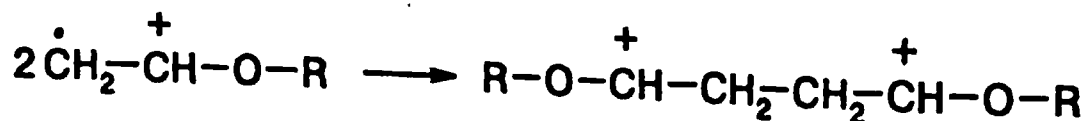
где K — константа равновесия, величина которой влияет на скорость катионной полимеризации. В качестве соинициаторов к кислотам Льюиса могут быть использованы также I_2 , Br_2 , F_2 . В связи с развитием методов псевдоживой катионной полимеризации в последнее время получили особое распространение иницирующие системы, содержащие I_2 в сочетании с ZnI_2 или HI . В последнем случае I_2 ведет себя так же, как и кислота Льюиса.



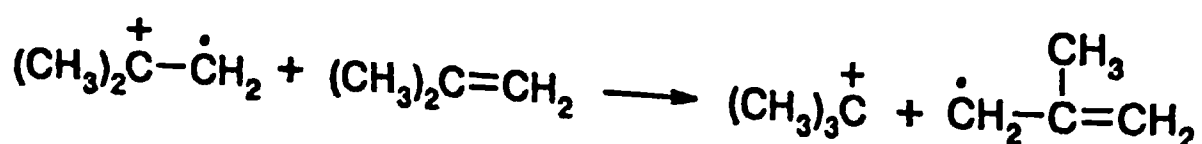
3. Иницирование ионизирующим излучением. При облучении винилалкиловых эфиров, особенно склонных к катионной полимеризации, ионизирующим излучением на первом этапе образуются катион-радикалы:



которые димеризуются с образованием дикатионов, способных иницировать полимеризацию:

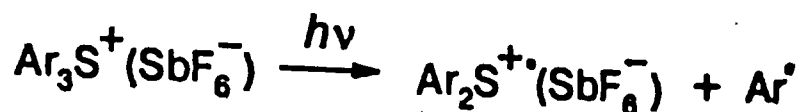


В случае изобутилена, имеющего подвижный атом водорода, возможна реакция катион-радикала с мономером:

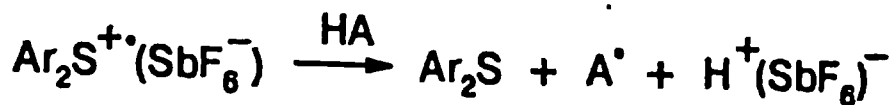


В результате образуются две активные частицы – катион и радикал. Изобутилен не способен к радикальной полимеризации, поэтому в данной ситуации возможна лишь катионная полимеризация.

4. Фотоиницирование катионной полимеризации. Данный способ инициирования возможен лишь в присутствии соединений, распадающихся под действием ультрафиолета на реакционноспособные катионы и достаточно стабильные анионы. К ним, в частности, относятся соли диарилиодония $Ar_2I^+(PF_6^-)$ и триарилсульфония $Ar_3S^+(SbF_6^-)$, которые претерпевают разрыв связей $Ar-I$ или $Ar-S$ при УФ-облучении, например:

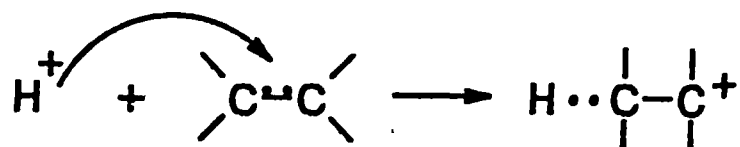


Далее образовавшийся катион-радикал вступает в окислительно-восстановительную реакцию с соединением – слабым донором протона типа спирта или воды:

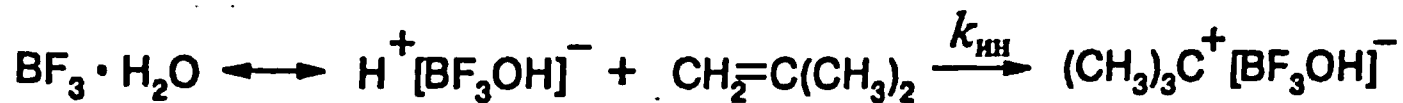


В результате образуется комплекс $H^+(SbF_6^-)$, способный инициировать катионную полимеризацию. Фотоиницируемая катионная полимеризация применяется в ряде высоких технологий, например, в прецизионной фотолитографии.

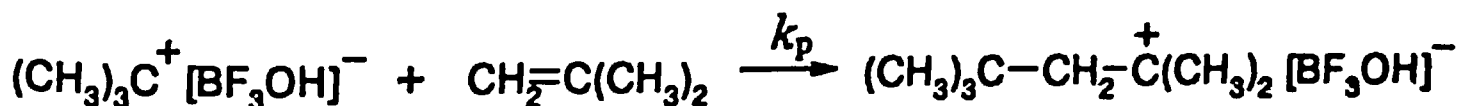
Реакция инициирования катионной полимеризации виниловых мономеров заключается в электрофильной атаке двойной связи мономера протоном или карбокатионом. В результате они образуют σ -связь за счет электронов π -связи мономера, при этом на последнем регенерируется положительный заряд:



Ниже приведена реакция инициирования катионной полимеризации изобутилена комплексом $BF_3 \cdot H_2O$. Соинициатор протонодонорного типа обычно берется в существенно меньшем количестве по сравнению с кислотой Льюиса:

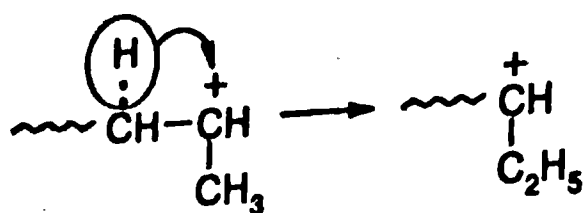


Реакция роста цепи с точки зрения механизма подобна реакции инициирования:



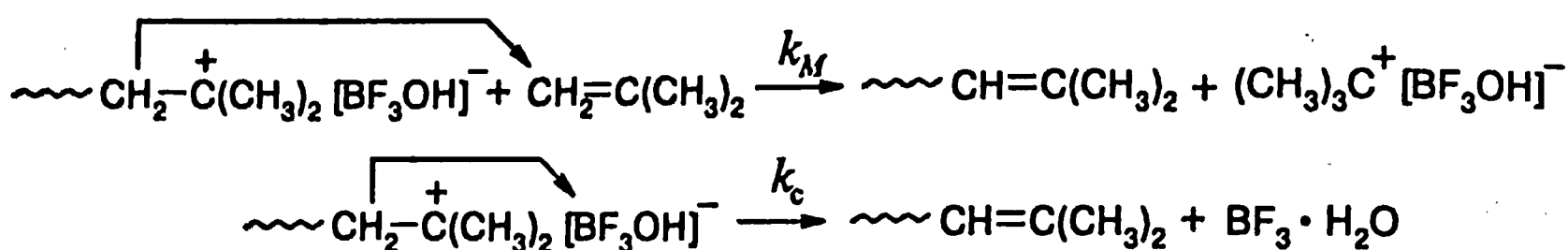
Индукционный эффект, создаваемый двумя метильными группами, стабилизирует образующийся карбокатион. В случае недостаточной устойчиво-

сти карбокатиона, например, при полимеризации пропилена, «нормальный» рост цепи может сопровождаться «изомеризационной полимеризацией», протекающей посредством переноса гидрид-иона:



В результате этой внутримолекулярной реакции олигомер пропилена, полученный катионной полимеризацией, содержит в качестве заместителей основной цепи не только метильные, но также этильные и другие углеводородные радикалы. В целом для катионной полимеризации характерны наиболее высокие значения константы скорости роста по сравнению с другими видами цепной полимеризации. Некоторые из них приведены в табл. 5.9.

Реакции передачи цепи. Две реакции определяют молекулярную массу полимера – бимолекулярная реакция передачи цепи на мономер и спонтанная мономолекулярная на противоионы. В обоих случаях отрывается протон от предконцевого атома углерода макрокатиона:



При полимеризации алкенов реакция передачи цепи на мономер может осуществляться по альтернативному механизму путем переноса гидрид-иона от мономера к активному центру:

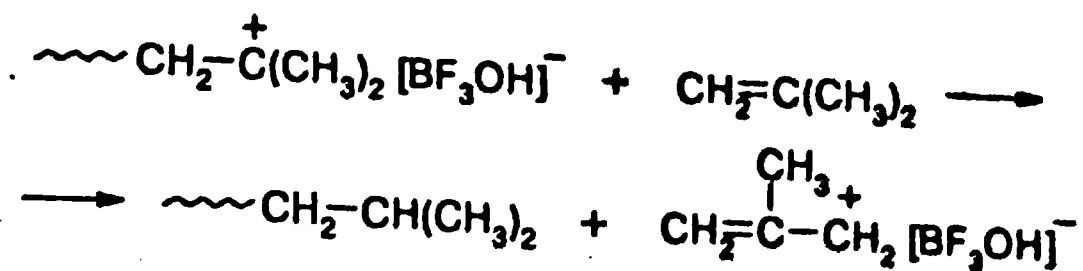
Таблица 5.9

Константы скорости роста в катионной полимеризации

Мономер	Инициатор	Растворитель	T, °C	$k_p^+ \cdot 10^{-4}$, л/(моль · с)
Изобутилен	ионизирующее излучение	в массе	0	15 000
Стирол	»	»	15	350
л-Метоксистиро́л	»	»	0	300
	(C ₆ H ₅) ₃ C ⁺ SbCl ₆ ⁻	CH ₂ Cl ₂	10	36*
Н-Винилкарбазол	(C ₆ H ₅) ₃ C ⁺ SbF ₆ ⁻	»	20	60**
Изопропилвиниловый эфир	(C ₆ H ₅) ₃ C ⁺ SbCl ₆ ⁻ ионизирующее излучение	»	0	1,1
			0	8,6
Изопрен	»	В массе	0	0,2

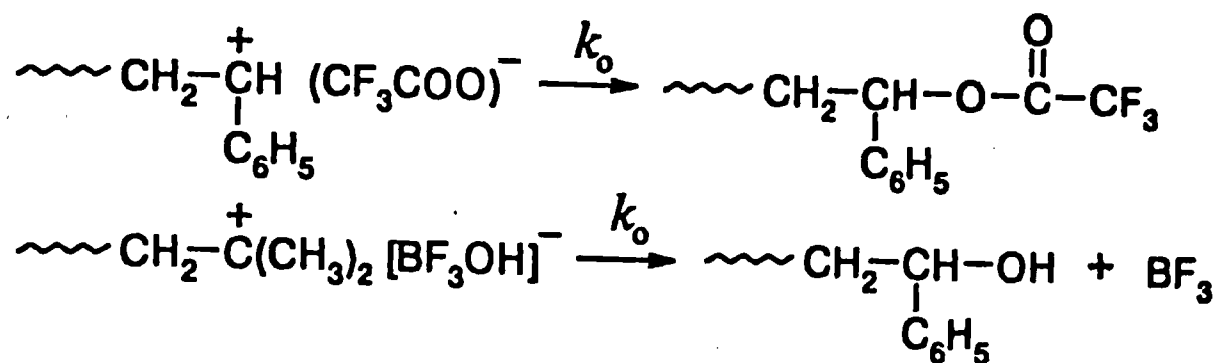
* $k_p^+ = 4,1 \cdot 10^4$ л/(моль · с).

** $k_p^+ = 5,0 \cdot 10^4$ л/(моль · с).



Движущей силой этой реакции в приведенном примере является образование аллильного катиона. Однако это не приводит к таким катастрофическим последствиям, к каким приводит образование аллильного радикала вследствие деградиационного переноса цепи при радикальной полимеризации.

Реакция обрыва кинетической цепи. Приведенные выше реакции не вызывают обрыва кинетической цепи, поскольку сопровождаются регенерацией активных центров или инициатора. Гибель активных центров или обрыв кинетической цепи в катионной полимеризации происходит в результате присоединения противоиона или его фрагмента к карбокатиону. Ниже приведены примеры обеих реакций:



В качестве передатчиков или обрывателей кинетической цепи в катионной полимеризации могут выступать вещества примесного характера или специально введенные вещества, способные генерировать анионы при атаке карбокатиона, такие как спирты, кислоты, ангидриды.

Скорость полимеризации. Уравнение скорости катионной полимеризации может быть получено тем же путем, которым было получено уравнение скорости радикальной полимеризации – исходя из принципа стационарного состояния. Отличие состоит в том, что при катионной полимеризации реакция обрыва кинетической цепи является мономолекулярной. Уравнение имеет вид:

$$V = \frac{Kk_{\text{ин}}k_p[I][IX][M]^2}{k_0}, \quad (5.72)$$

где K – константа равновесия реакции комплексообразования инициатора и соинициатора; $[I]$, $[IX]$ – концентрации инициатора и соинициатора; $k_{\text{ин}}$, k_p , k_0 – константы скоростей иницирования, роста и обрыва цепи.

Степень полимеризации. Выражение для степени полимеризации при катионной полимеризации получается, исходя из тех же соображений, что и в случае радикальной полимеризации – путем деления скорости роста на сумму скоростей обрыва материальной цепи. При необходимости учета реакций передачи цепи более удобно использовать обратную степень полимеризации, что приводит к выражению, весьма напоминающему основное уравнение кинетики радикальной полимеризации:

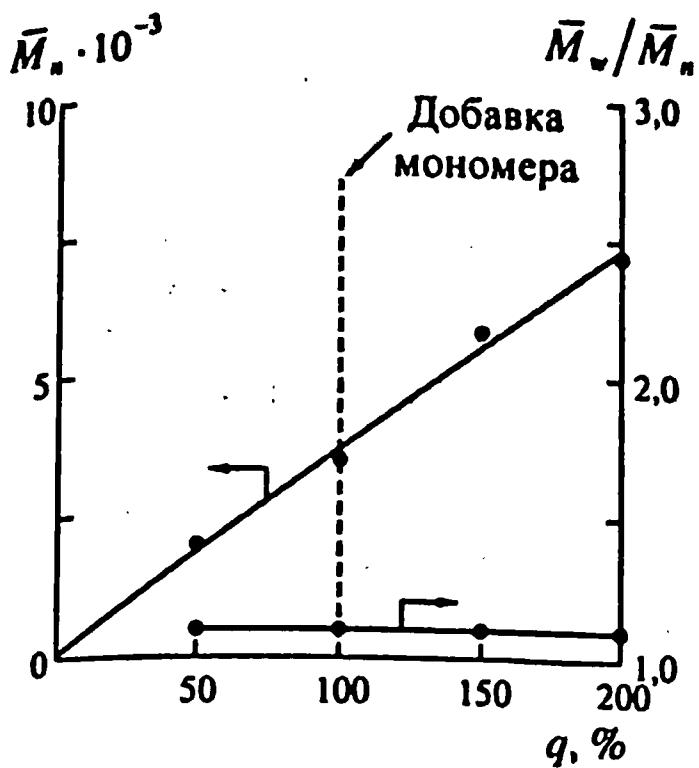
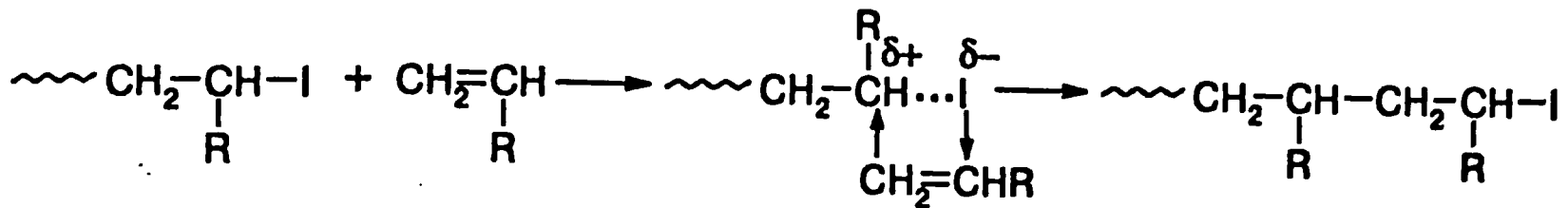
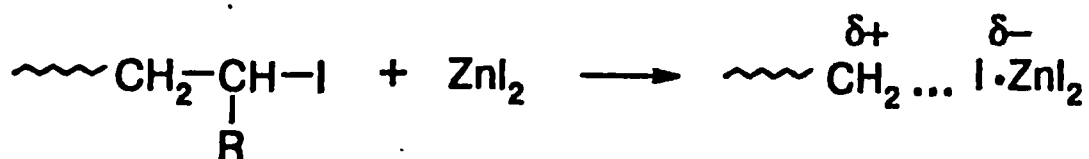


Рис. 5.14. Псевдокатионная полимеризация изобутилвинилового эфира, инициируемая $ZnI_2 \cdot I_2$

к передаче на мономер и противоион. При реализации режима псевдоживой катионной полимеризации в качестве инициатора наиболее часто применяются системы, содержащие иод, например $I_2 + HI$, $HI + ZnI_2$. Ион I^- является весьма нуклеофильным и, вследствие этого, склонен образовывать с карбокатионами ковалентную связь аналогично тому, как это было рассмотрено выше для псевдокатионной полимеризации. В этом состоянии активная группа на конце цепи проявляет минимальную активность в реакциях передачи и обрыва цепи. Присоединяющийся мономер способствует растягиванию и поляризации ковалентной связи активной группы, что приводит к внедрению его по этой связи:



Растяжению ковалентной связи конечной активной группы способствуют кислоты Льюиса, образующие комплекс с концевым атомом йода:



Поэтому кислоты Льюиса часто являются компонентами инициирующей системы псевдоживой катионной полимеризации особенно в том случае, когда электроноакцепторные свойства заместителя R при двойной связи мономера недостаточны. На рис. 5.14 приведены данные псевдокатионной полимеризации изобутилвинилового эфира, которые отражают три характерных признака «живой» ионной полимеризации:

- линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией;
- узкое молекулярно-массовое распределение и параметр полидисперсности, близкий к единице;
- «консервацию» живых цепей по исчерпанию мономера и продолжение их роста при добавлении новой порции мономера.

5.2.3. Влияние растворителя и температуры

Роль растворителя в катионной полимеризации заключается, прежде всего, в его влиянии на степень разделенности ионных пар на концах растущих цепей. Существует четыре типа активных центров в катионной полимеризации, которые принято характеризовать как ковалентносвязанные (I), контактные (II), разделенные (III) ионные пары и свободный карбокатион (IV):



В большинстве случаев при полимеризации существуют активные центры II – IV, находящиеся в равновесии друг с другом. Относительное содержание свободных ионов не превышает нескольких процентов, однако, они оказывают большое влияние на скорость полимеризации, поскольку реакционная способность активных центров возрастает в ряду $\text{I} \ll \text{II} < \text{III} < \text{IV}$. Полярные растворители смещают равновесие в сторону образования разделенных ионных пар и свободных ионов, что приводит к увеличению общей скорости полимеризации. При этом должна возрастать и степень полимеризации, однако такой эффект наблюдается не всегда, поскольку большинство полярных растворителей являются активными передатчиками или обрывателями кинетической цепи в катионной полимеризации. Поэтому катионная полимеризация обычно проводится в неполярных растворителях типа пентана или в малополярных, таких как $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$, CH_3Cl . Из растворителей повышенной полярности обычно используют нитросоединения, например нитробензол. В наибольшей степени скорость катионной полимеризации изменяется в том случае, когда замена растворителя на более полярный приводит к кардинальному изменению природы активных центров – от ковалентных (I) до ионных (III, IV). Такой эффект наблюдается в описанной выше полимеризации стирола, инициируемой HClO_4 , при -20°C . Скорость полимеризации увеличивается в 1000 раз при переходе от малополярного растворителя (CCl_4 , $\epsilon = 2,24$) к умеренно полярному (1,2-дихлорэтан, $\epsilon = 9,72$). Столь значительные эффекты скорее являются исключением. Дело в том, что сольватация ионов приводит к уменьшению их реакционной способности как активных центров. Этот эффект в значительной степени нейтрализует эффект, связанный с увеличением степени диссоциации ионной пары, и в результате скорость полимеризации в полярных растворителях возрастает примерно на порядок.

Растворитель может также оказывать заметное влияние на порядок скорости полимеризации по мономеру. Если его сольватирующая способность по отношению к карбокатиону больше по сравнению с мономером, то порядок скорости по концентрации последнего равен трем, в противоположном случае или при соизмеримой сольватирующей способности – двум. Первый случай имеет место при полимеризации стирола, инициируемой SnCl_4 в CCl_4 , второй – в бензоле.

Выражение для суммарной энергии активации скорости и степени в катионной полимеризации может быть получено аналогично тому, как это сделано ранее при рассмотрении радикальной полимеризации. Исходя из уравнения (5.72), легко показать, что:

$$E_v = E_{\text{ин}} + E_p - E_o, \quad (5.74)$$

где $E_{\text{ин}}$, E_p , E_o – энергии активации реакций инициирования, роста и обрыва цепи.

Для катионной полимеризации знак E_v может изменяться в зависимости от условий полимеризации. При катионной полимеризации стирола, ини-

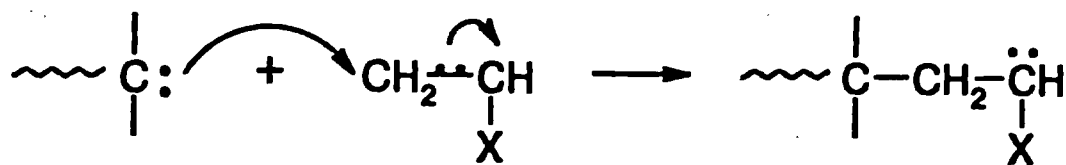
цируемой $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, $E_v = -35,5$ кДж/моль, а при полимеризации того же мономера в том же растворителе, инициируемой трихлоруксусной кислотой, $E_v = +33,5$ кДж/моль. В целом, значения суммарной энергии активации скорости катионной полимеризации находятся в широком интервале от -30 до $+40$ кДж/моль. В зависимости от знака E_v понижение температуры будет увеличивать (что бывает чаще) или уменьшать скорость катионной полимеризации. В отличие от предыдущего энергия активации степени полимеризации $E_{\bar{p}}$ всегда меньше нуля. Это связано с тем, что

$$E_{\bar{p}} = E_p - E_M, \quad (5.75)$$

где E_M – энергия активации реакции передачи цепи на мономер, наиболее значимой из реакций, приводящих к ограничению материальной цепи, и $E_M > E_p$.

5.3. Анионная полимеризация

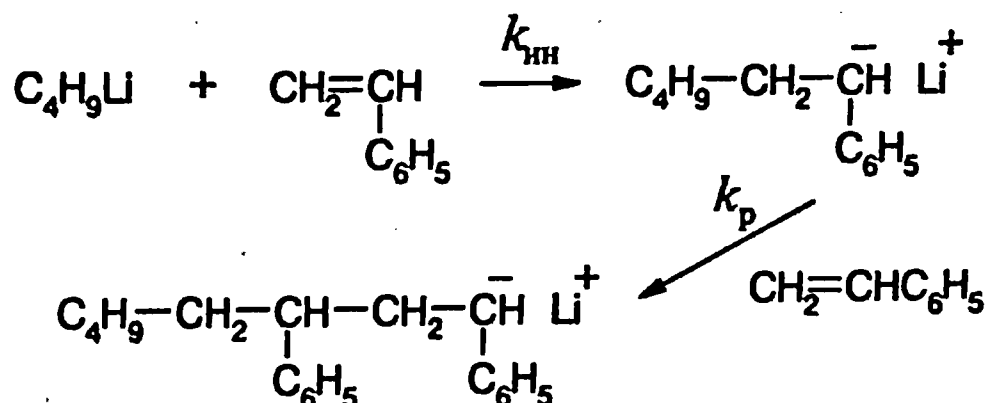
Анионной называется цепная полимеризация, при которой активными центрами на концах растущих цепей являются анионы. Акт роста цепи заключается в нуклеофильной атаке аниона на β -углеродный атом мономера, в результате чего возникает новая σ -связь, а пара электронов π -связи смещается на конечный α -атом углерода:



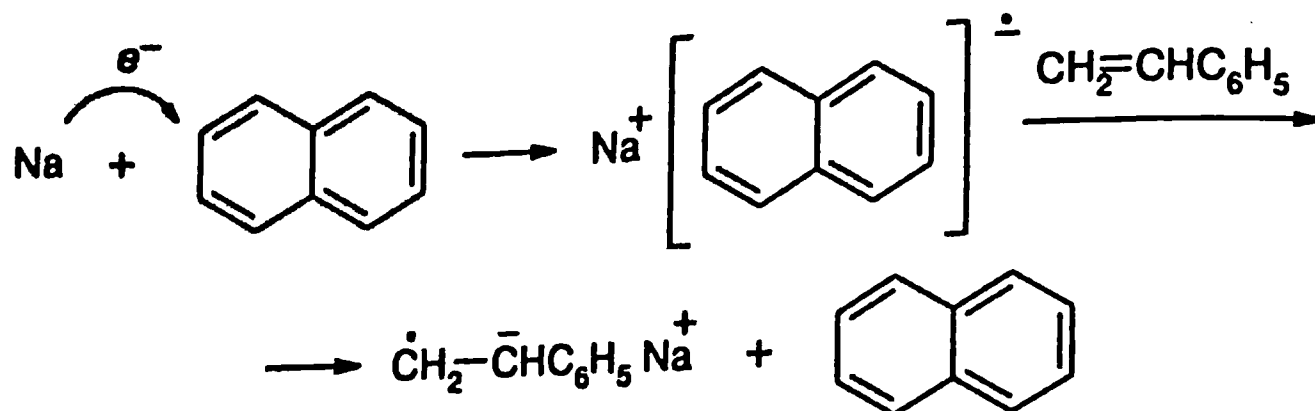
5.3.1. Основные реакции инициирования

Анионная полимеризация инициируется металлами I и II групп, их алкилами, арилами, амидами, алкоксидами, слабыми основаниями – гидроксидами, аминами и фосфинами, а также ионизирующим излучением.

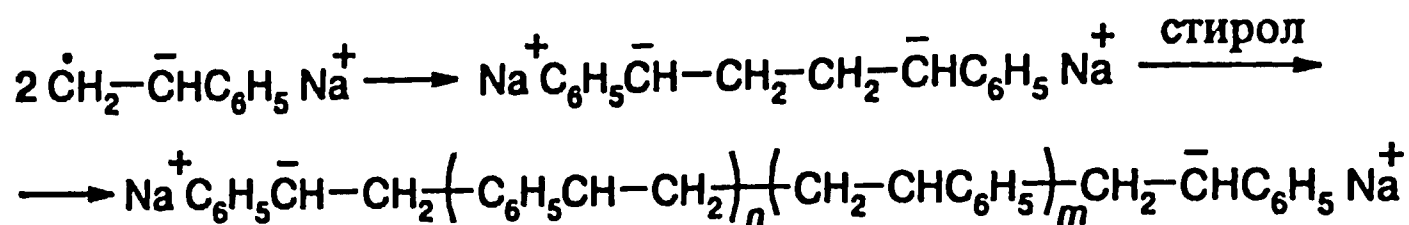
Алкилы и арилы металлов. Наиболее часто, особенно в промышленности, в качестве инициаторов анионной полимеризации используют металлоорганические соединения, например *n*-бутиллитий. Ниже приведены реакции инициирования и роста цепи с участием этого инициатора:



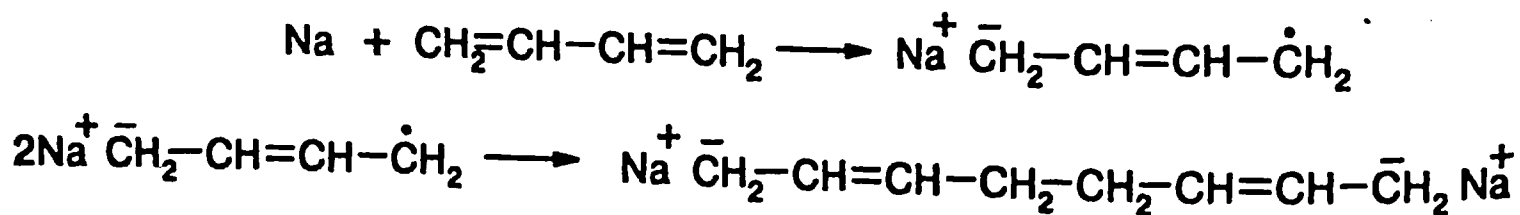
Особый интерес представляет процесс иницирования анионной полимеризации арилами щелочных металлов, так как он включает стадию переноса электрона между реагентами. Так, при смешении натрия и нафталина образуется комплекс с переносом заряда. При добавлении стирола последний вытесняет нафталин из донорно-акцепторного комплекса:



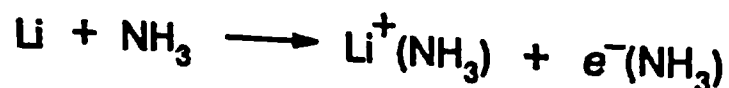
Образовавшийся анион-радикал стирола димеризуется с образованием дианиона, который иницирует далее полимеризацию:



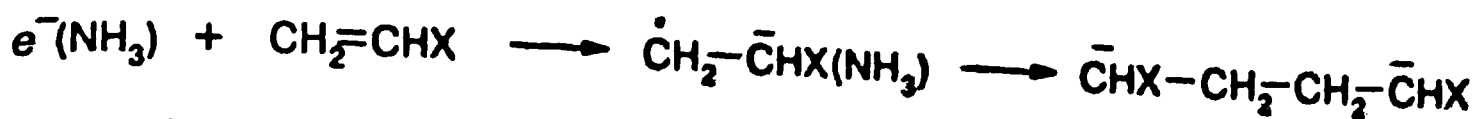
Металлы. Довольно часто анионную полимеризацию иницируют щелочными металлами. Дисперсия металла в этом случае должна содержать частицы возможно меньшего размера, т.к. увеличение удельной поверхности гетерогенного катализатора существенно увеличивает скорость реакции. Очень часто щелочные катализаторы наносят в виде зеркала, т.е. тончайшей пленки на стенки сосуда. Реакция иницирования, как и в предыдущем случае, включает стадию переноса электрона, однако, детали механизма зависят от природы мономера и растворителя. Так, при полимеризации диенов в массе или в неполярных растворителях имеет место перенос электрона от натрия к мономеру, образовавшиеся анион-радикалы димеризуются и далее полимеризация иницируется дианионами:



При растворении лития в полярном растворителе – жидком аммиаке – образуются сольватированные электроны, что придает раствору голубую окраску:

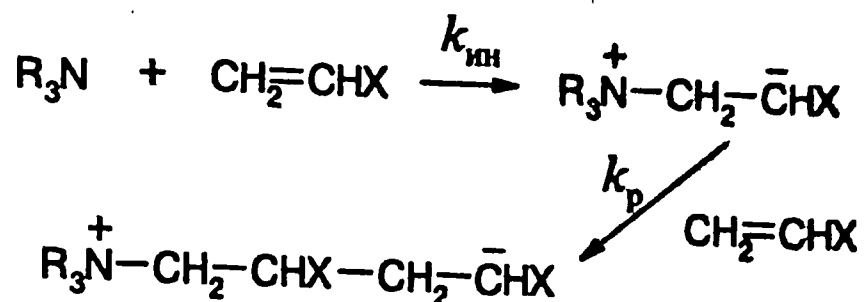


Сольватированные электроны могут присоединяться к молекулам мономера с образованием анион-радикалов, которые далее димеризуются:



Затем дианионы инициируют полимеризацию аналогично предыдущим случаям.

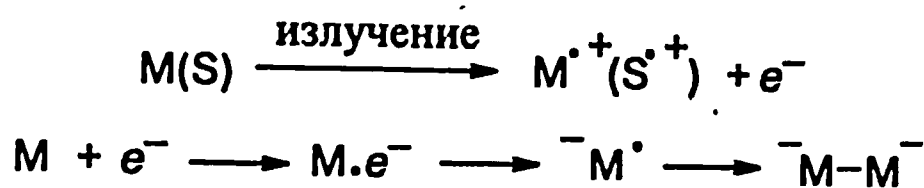
Слабые основания. Амины и фосфины инициируют анионную полимеризацию посредством образования цвиттерионов:



При росте цвиттерионов положительный анион одного из них может являться противоионом при растущем конце другого:



Ионизирующее излучение. При облучении реакционной смеси частицы и кванты высокой энергии выбивают из молекул электроны, которые сольватируются мономерами, что приводит к образованию дианионов, способных инициировать полимеризацию:

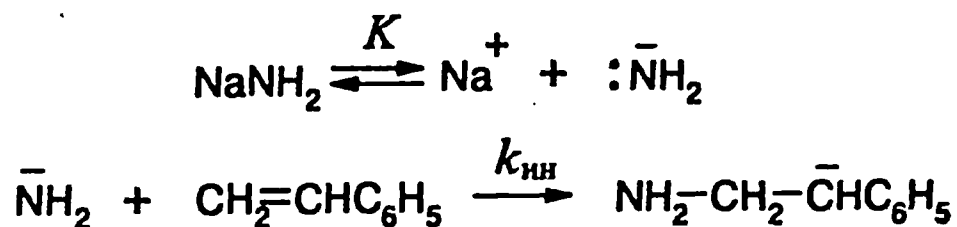


В рассматриваемом случае мономерами являются акрилонитрил или метилметакрилат, электроноакцепторные заместители которых способствуют стабилизации карбаниона.

5.3.2. Кинетика анионной полимеризации с обрывом цепи

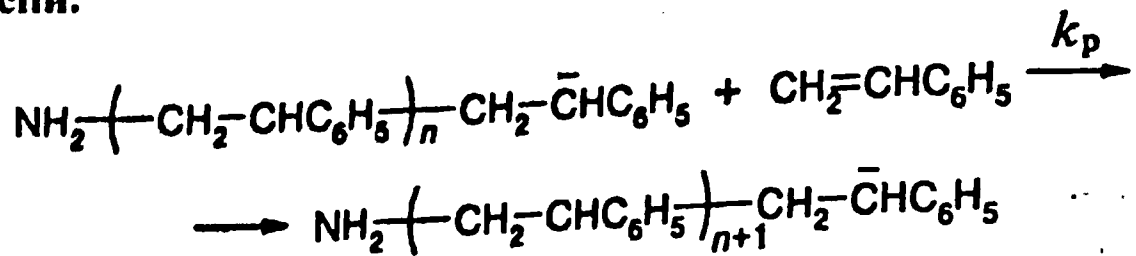
Классическим примером анионной полимеризации с ярко выраженными реакциями передачи и обрыва цепи является полимеризация стирола в жидком аммиаке, инициируемая амидом щелочного металла.

1. Иницирование:

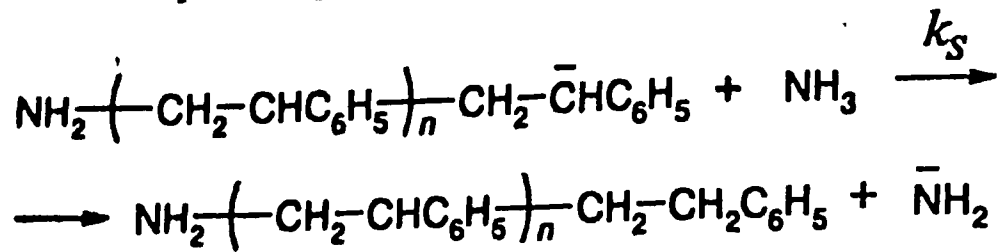


Вследствие высокой полярности жидкого аммиака активными центрами на концах растущих цепей являются свободные анионы.

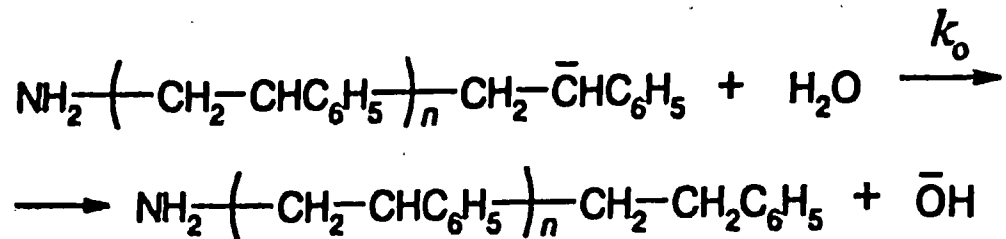
2. Рост цепи:



3. Передача цепи на растворитель:



4. Обрыв цепи:



Как и для любой другой цепной полимеризации, уравнение скорости легко может быть получено, исходя из принципа стационарного состояния. Выражения для скорости роста, инициирования и обрыва цепи выглядят следующим образом:

$$V = k_p [m^-] [M], \quad (5.76)$$

$$V_{\text{ин}} = \frac{Kk_{\text{ин}}[M][\text{NaNH}_2]}{[\text{Na}^+]}, \quad (5.77)$$

$$V_o = k_o [\text{H}_2\text{O}] [m^-]. \quad (5.78)$$

Из условия стационарности, предполагающего равенство скоростей инициирования и обрыва цепи, $V_{\text{ин}} = V_o$, получаем выражение для стационарной концентрации анионов роста $[m^-]$. Подставляя его в уравнение (5.76) для скорости роста цепи, равной скорости полимеризации, приходим к конечному результату:

$$V = \frac{Kk_{\text{ин}}k_p[M]^2[\text{NaNH}_2]}{k_o[\text{Na}^+][\text{H}_2\text{O}]}. \quad (5.79)$$

Средняя степень полимеризации выражается обычным способом:

$$\bar{p} = \frac{V_p}{V_o + V_s}, \quad (5.80)$$

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{k_o[\text{H}_2\text{O}][m^-] + k_s[\text{NH}_3][m^-]}{k_p[m^-][M]}, \quad (5.81)$$

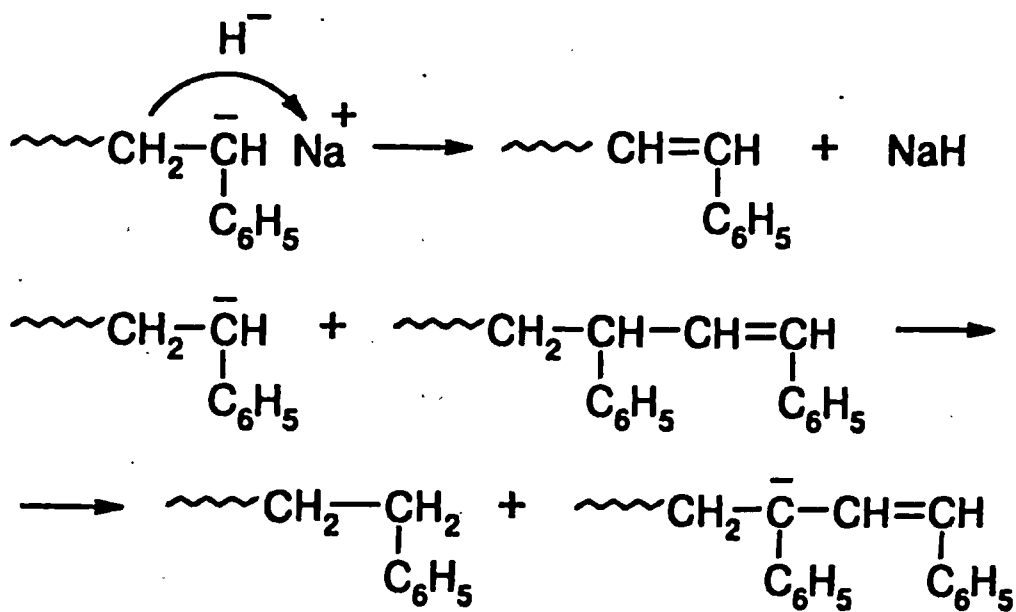
$$\frac{1}{\bar{P}} = C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]} + C_S \frac{[NH_3]}{[M]}, \quad (5.82)$$

где $C_{H_2O} = k_o/k_p$; $C_S = k_s/k_p$.

5.3.3. Живая полимеризация. Блок-сополимеры

Впервые живую анионную полимеризацию наблюдали Абкин и Медведев в 1930-х гг., однако систематически исследовал этот процесс Шварц в 50-х гг. XX в., и к настоящему времени анионная полимеризация получила широкое распространение.

Карбанионы являются относительно более устойчивыми и, следовательно, менее реакционноспособными частицами по сравнению с карбокатионами, поэтому при анионной полимеризации неполярных мономеров в неполярных и малополярных растворителях, например, стирола или бутадиена-1,3 в бензоле, тетрагидрофуране или 1,2-диметилоксиэтилене, отсутствуют все основные реакции обрыва материальной и кинетической цепи. Полимеризация продолжается до полного исчерпания мономера, и по ее окончании активные центры (анионы) макромолекул сохраняются 1–2 недели. В течение этого периода полимеризация может быть возобновлена при добавлении новой порции мономера. Считается, что медленная дезактивация активных центров связана с реакциями, начинающимися с переноса гидрида на противоион:



Образующийся в результате последней реакции аллильный анион неспособен инициировать анионную полимеризацию.

Причины, затрудняющие живую полимеризацию полярных мономеров, таких как (мет)акрилаты, менее ясны, предположительно их связывают с реакциями функциональных групп мономеров как с исходным металлоорганическим инициатором, так и с карбанионами. Живая полимеризация полярных мономеров проводится при очень низкой температуре с тем, чтобы избежать упомянутых реакций.

Все основные признаки живой цепной полимеризации – линейный рост молекулярной массы с конверсией, узкое молекулярно-массовое распределение, возможность получения блок-сополимеров – наиболее ярко выраже-

ны для живой анионной полимеризации. В частности, именно этим методом получают на практике монодисперсные полимеры (обычно полистирол), используемые как стандарты в гель-хроматографии. При $k_0 = 0$ и при $k_{\text{ин}} \gg k_p$, т.е. при скорости инициирования, намного превышающей скорость роста, скорость и степень полимеризации выражаются простыми зависимостями:

$$V = k_p[M][I], \quad (5.83)$$

$$\bar{p} = q \frac{n[M_0]}{[I]}, \quad (5.84)$$

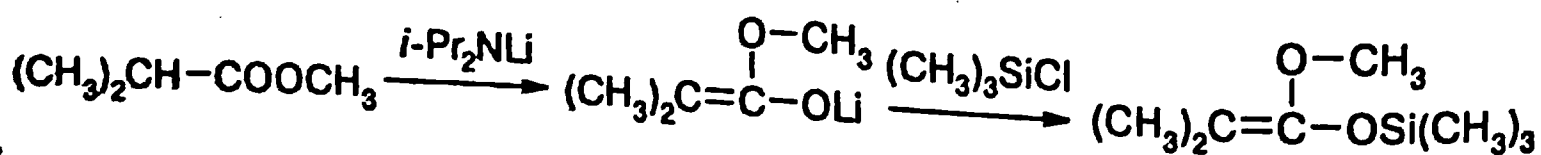
где $[M_0]$ и $[M]$ – начальная и текущая концентрации мономера; $[I]$ – начальная концентрация катализатора; $q = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ – степень превращения мономера; n – число растущих концов в макромолекуле. Из предыдущего видно, что при иницировании полимеризации $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ $n = 1$; в том случае, когда на стадии иницирования имеет место перенос электрона и образование ион-радикалов, $n = 2$.

Живая ионная полимеризация используется в промышленности для получения блок-сополимеров. Общий метод состоит в том, что по окончании полимеризации одного мономера к его живым цепям добавляется другой мономер. В некоторых случаях важен порядок, т.е. очередность полимеризации разных мономеров. Так, живые цепи полистирола могут иницировать полимеризацию метилметакрилата, но не наоборот. Отсюда следует, что существуют лишь двух- и трехблочные (в зависимости от инициатора) блок-сополимеры этих мономеров. В общем случае путем последовательной живой анионной полимеризации разных мономеров могут быть получены мультиблочные сополимеры, содержащие много разных блоков. Наиболее известными из блок-сополимеров являются так называемые термоэластопласты, в которых один блок относится к эластомерам, другой – к пластикам. Термоэластопласты обладают комплексом необычных свойств, промежуточных между свойствами каучуков и пластиков. Среди термоэластопластов наиболее распространены блок-сополимеры стирола с бутадиеном и изопреном.

5.3.4. Полимеризация с переносом группы

Живая полимеризация таких полярных мономеров, как акриловые и метакриловые эфиры, может быть проведена при существенно более высокой температуре по сравнению с традиционным методом в процессе, получившим название полимеризация с переносом группы.

Наиболее распространенным и изученным инициатором этой реакции является силилкетенацеталь, получаемый по следующей схеме:



же инертность по отношению к кислороду делают данный метод более привлекательным по сравнению с традиционным методом живой анионной полимеризации. Однако для получения полимера с молекулярной массой порядка 10^5 требуется тщательная очистка реагентов от примесей, в том числе от следов воды. При получении высокомолекулярных полимеров предпочтительнее наличие в качестве сокатализаторов нуклеофилов типа F^- , CN^- , HF_2^- , которые облегчают перенос группы.

5.3.5. Влияние температуры, растворителя и противоиона

В анионной полимеризации, так же как и в катионной, активные центры на концах растущих цепей могут находиться в виде ионных пар с различной степенью разделенности зарядов и свободных ионов. Влияние растворителя и противоиона на скорость анионной полимеризации больше по сравнению с катионной и обусловлено, в первую очередь, изменением степени диссоциации ионной пары. О влиянии растворителя можно судить, исходя из значений эффективных констант скорости роста. Для живой анионной полимеризации скорость роста описывается выражением (5.83). Типичный пример приведен в табл. 5.10, из которой следует, что с увеличением полярности растворителя эффективная константа скорости роста макроаниона полистирола возрастает на три порядка.

Влияние противоиона иллюстрируется данными анионной полимеризации стирола. Изменение природы противоиона в порядке $Li^+ Na^+ K^+ Rb^+ Cs^+$ приводит к закономерному изменению константы диссоциации ионной пары (2,2; 1,5; 0,8; 0,1; 0,02) $\cdot 10^{-7}$ моль/л, что, в свою очередь, вызывает уменьшение константы скорости роста 160, 80, 70, 65, 22 л/(моль \cdot с). Эффект связан с уменьшением плотности заряда противоиона и степени его сольватации растворителем в приведенном ряду. Естественно, что реакционная способность свободных ионов роста не зависит от природы противоиона – во всех случаях $k_p^- = 6,5 \cdot 10^4$ л/(моль \cdot с).

Влияние температуры на скорость анионной полимеризации связано с двумя эффектами – изменением степени диссоциации ионной пары и аррениусовской зависимостью констант скоростей роста с участием различных типов активных центров от температуры. Энергия активации диссоциации

Т а б л и ц а 5.10

Влияние растворителя на анионную «живую» полимеризацию стирола, 25 °С, натрий-нафталиновый комплекс $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Растворитель	Диэлектрическая постоянная ϵ	k_p^* , л/(моль \cdot с)
Бензол	2,2	2
1,4-Диоксан	2,2	5
Тетрагидрофуран	7,6	550
1,2-Диметоксиэтан	5,5	3800

* Эффективная константа скорости роста.

Кинетические и термодинамические характеристики реакции роста цепи при живой полимеризации стирола, инициируемой натрий-нафталином, 20 °С, тетрагидрофуран

Тип ионной пары	Характеристика*	Значение
Контактная	k_c	24 л/(моль·с)
	E_c	36,0 кДж/моль
	A_c	$6,3 \cdot 10^7$ л/(моль·с)
Сольватно-разделенная	k_s	$5,5 \cdot 10^4$ л/(моль·с)
	E_s	19,7 кДж/моль
	A_s	$2,08 \cdot 10^8$ л/(моль·с)
Свободный ион	$k_{\bar{p}}$	$1,3 \cdot 10^5$ л/(моль·с)
	$E_{\bar{p}}$	16,6 кДж/моль
	$A_{\bar{p}}$	$1,0 \cdot 10^8$ л/(моль·с)
	K	$4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л, 20 °С $79,1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, -48 °С

* $k_c, k_s, k_{\bar{p}}; E_c, E_s, E_{\bar{p}}; A_c, A_s, A_{\bar{p}}$ – константы скорости, энергии активации, частотные факторы (предэкспоненциальные множители) реакции роста цепи с участием контактных пар, сольватированных (разделенных) и свободных ионов, K – константа диссоциации.

ионной пары отрицательна, поэтому при уменьшении температуры константа ее диссоциации возрастает, что можно видеть из данных нижней части табл. 5.11.

Из табл. 5.11 следует, что энергии активации реакции роста с участием всех типов активных центров положительны, следовательно, соответствующие константы скоростей роста цепи с уменьшением температуры уменьшаются. Противоположное влияние температуры на константы диссоциации ионной пары и константы скорости реакции роста приводит к низким значениям эффективной энергии активации живой анионной полимеризации в хороших, т.е. сольватирующих растворителях. Так, при полимеризации стирола, инициируемой натрий-нафталином в сольватирующем растворителе тетрагидрофуране, $E = 4,2$ кДж/моль. Однако при той же полимеризации в плохом, слабо сольватирующем растворителе диоксане $E = 37,6$ кДж/моль. Это объясняется тем, что в слабо сольватирующих растворителях, подобных диоксану, константа диссоциации слабо зависит от температуры. Поэтому значение эффективной суммарной энергии активации определяется в основном энергией активации реакции роста, которая достаточно велика для реакции с участием контактных пар, преобладающих в несольватирующих растворителях.

В табл. 5.11 приведены также значения констант скоростей реакции роста анионной полимеризации стирола с участием различных типов активных центров. Видно, что наиболее значительно – на три порядка – отличаются константы скорости роста на контактных и сольватно-разделенных ионных парах, что связано с наибольшей разницей в энергиях активации соответствующих элементарных актов.

5.4. Ионно-координационная полимеризация

Среди разных видов цепной полимеризации ионно-координационная имеет особое значение, поскольку она позволяет получать стереорегулярные полимеры, способные к кристаллизации. При «свободном росте» цепи как в радикальной, так и в ионной полимеризации сколь-нибудь действенные факторы стереоконтроля растущей цепи практически отсутствуют. Так, в радикальной полимеризации конечное звено радикала, включающее ненасыщенный атом углерода sp^2 -гибридизации, свободно вращается вокруг конечной С-С-связи основной цепи. Фиксация его пространственного положения происходит случайным образом при присоединении следующего номерного звена.

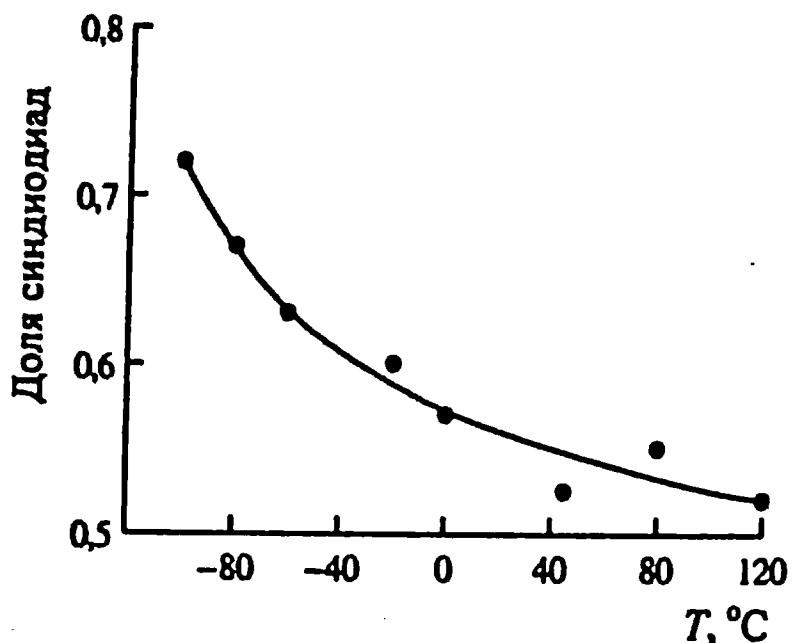


Рис. 5.15. Влияние температуры на относительное содержание синдиодиад при радикальной полимеризации метилметакрилата

Разница энергий активации присоединения мономера в *цис*- или *синдио*-положение по отношению к предыдущему звену очень незначительна — порядка 4–8 кДж/моль, что сопоставимо с энергией теплового движения. Поэтому при цепной полимеризации со свободным ростом цепи образуется атактический полимер с некоторым избытком синдиотактических диад и триад, относительное количество которых возрастает с уменьшением температуры (рис. 5.15). Причина этого явления состоит в том, что синдиоструктура энергетически более выгодна по сравнению с изоструктурой, для которой характерно отталкивание заместителей из-за объемного и электростатического взаимодействия.

Из изложенного ясно, что для осуществления стереохимического контроля роста цепи необходимо фиксировать пространственное положение мономера в момент его присоединения к активному центру и далее до следующего акта реакции роста. Эта задача решается при координационно-ионной полимеризации за счет образования координационной связи мономера с атомом активного центра растущей цепи.

5.4.1. Катализаторы Циглера–Натта. Исторический аспект

В 1932 г. Штаудингер впервые указал на то, что полимеры виниловых мономеров, подобные полистиролу, содержат в основной цепи макромолекулярная цепь из-за стерического отталкивания заместителей должна сворачиваться в спираль типа 3/1 (3 звена на один виток) с периодом идентичности 0,62 нм. Именно такую структуру обнаружил спустя 12 лет Натта для изотактического полипропилена.

Первый синтез стереорегулярного полимера – поливинилизобутилового эфира осуществил Шильдкнехт в начале 1950-х гг. У волокон такого полимера была обнаружена кристаллическая структура с периодом 0,62 нм. В то же время работы в данной области проводил Натта. Он внимательно следил за работами Циглера, который на катализаторах AlR_3 получал олигомеры этилена. Натта сразу оценил значение одного из опытов Циглера, в котором на каталитической системе AlR_3-TiCl_4 был получен полиэтилен. Он применил эту систему к полимеризации пропилена и впервые получил стереорегулярный изотактический полипропилен, упомянутый выше. Большое значение в успехе Натта имело примененное им фракционирование полимера в кипящих растворителях, позволившее выделить стереорегулярную кристаллизирующуюся фракцию, содержание которой в первых опытах не превышало 40 %. В короткий срок Натта и его сотрудники получили целый ряд других стереорегулярных полимеров α -олефинов, диенов и стирола на катализаторах «Циглера – Натта».

Значение катализаторов Циглера – Натта состоит в следующем. Они являются наиболее универсальными инициаторами стереорегулярной полимеризации многих мономеров и только с их помощью могут быть вовлечены в полимеризацию α -олефины; на этих катализаторах при умеренном давлении получается полиэтилен, по свойствам принципиально отличный от продукта радикальной полимеризации.

В настоящее время под катализаторами Циглера – Натта понимают комбинацию двух соединений – переходного металла и металла I–III групп. В более узком смысле слова под этими катализаторами понимают систему $TiCl_3 + AlR_nCl_{3-n}$. Первоначально Циглер использовал систему $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$, позже было осуществлено два важных улучшения катализатора. В качестве соединения переходного металла стали использовать α , γ , δ кристаллические формы $TiCl_3$. Это привело к существенному возрастанию доли изотактической структуры в полипропилене (до 90 %). Далее, для увеличения удельной поверхности катализатора он стал наноситься на частицы высокодисперсных порошков, лучшим из которых оказался порошок $MgCl_2$. Достигнутое увеличение активности нанесенного катализатора связывают не только с увеличением на 1–2 порядка его удельной поверхности, но и с вхождением ионов магния в кристаллическую решетку $TiCl_3$. Эффективность стереоконтроля реакции роста удалось повысить добавками к катализаторам Циглера – Натта небольших количеств органических оснований Льюиса, например алкилбензоатов. Усовершенствованные подобным образом современные катализаторы Циглера – Натта позволяют на 1 г титанового компонента катализатора получать до 1 т полипропилена с почти 100 %-м содержанием изотактической структуры. За свои работы Циглер и Натта были удостоены Нобелевской премии по химии.

5.4.2. Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта

Формально в большинстве случаев полимеризация на катализаторах Циглера – Натта может быть отнесена к анионно-координационной. Это относится, прежде всего, к полимеризации неполярных мономеров, таких как этилен, α -олефины, стирол. Мономеры с электронодонорными заместителями, такие

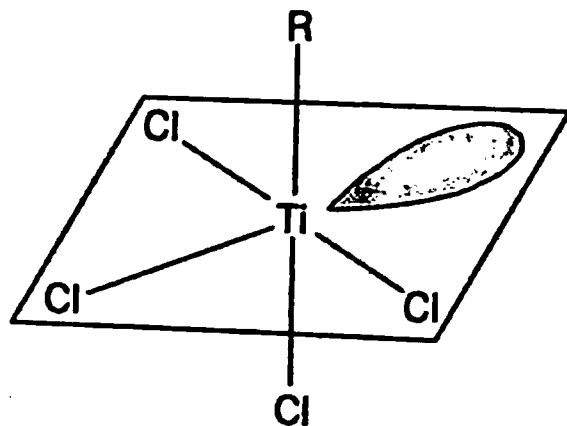
как α -метилстирол или изобутилен, а также винилацетат и акрилаты полимеризуются по катионному или анионному механизму (в зависимости от полярности двойной связи), но при свободном росте цепи. Мономеры основного характера «отравляют» катализаторы Циглера–Натта.

Катализатор Циглера–Натта образуется в результате сложных процессов, развивающихся при смешении компонентов катализатора. На поверхности кристаллов $TiCl_3$ ($TiCl_4$) образуется нерастворимый координационный комплекс, в котором $TiCl_4$ ($TiCl_3$) является донором, а AlR_3 – акцептором электронов. Образование комплекса сопровождается рядом реакций, из которых наиболее значима реакция алкилирования переходного металла, поскольку в дальнейшем присоединение мономера в реакции роста происходит по связи $Ti-C$:

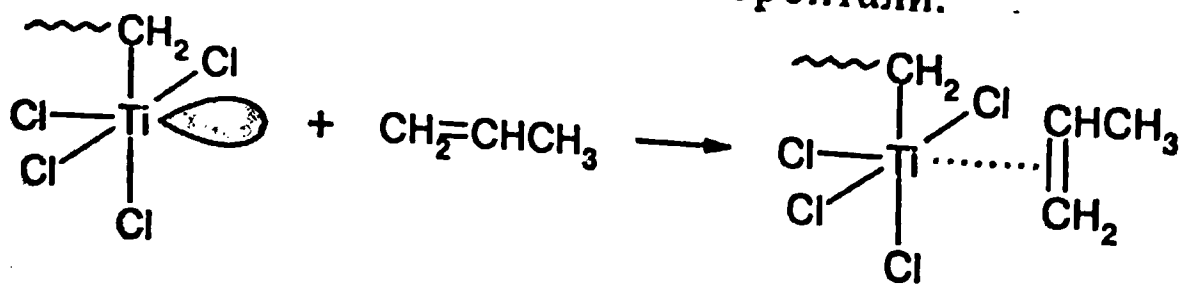


В ходе восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} образуются радикалы, что объясняет известные факты иницирования радикальной полимеризации некоторых мономеров катализаторами Циглера–Натта.

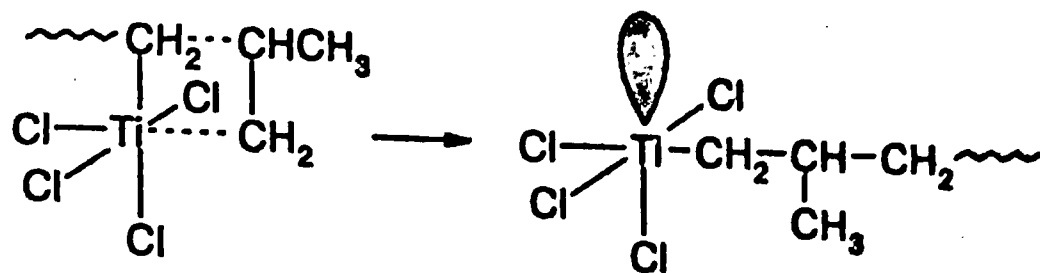
Существуют две модели активного центра на гетерогенном катализаторе Циглера–Натта: моно- и биметаллическая. Согласно первой модели, активные центры, включающие связь $Ti-C$, локализованы на поверхности одной из кристаллических модификаций $TiCl_3$. Атом титана активного центра имеет пять лигандов и одну вакантную октаэдрическую орбиталь. Четыре лиганда – атомы хлора – он делит с соседними атомами титана кристаллической решетки, пятым является углеводородный радикал или растущая полимерная цепь. В целом, ориентация лигандов и вакантной орбитали атома титана активного центра соответствует октаэдру:



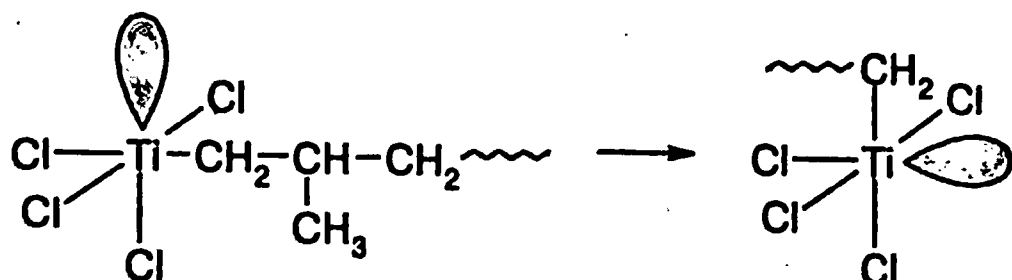
Реакции иницирования и роста в полимеризации на катализаторах Циглера–Натта практически не отличаются, поскольку во всех случаях имеет место внедрение мономера по связи $Ti-C$. Выделяют три стадии этой реакционного активного центра за счет свободной орбитали:



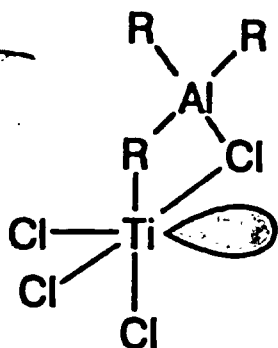
На второй стадии координированный мономер внедряется по связи Ti-C. При этом вакантная орбиталь регенерируется, однако, ее пространственное положение изменяется, что хорошо видно из схемы:



В результате в следующем акте роста мономер должен был бы присоединиться в другой стереохимической конфигурации. Факты, однако, указывают на то, что при полимеризации на катализаторах Циглера-Натта пропилен присоединяется всегда в одной и той же пространственной конфигурации, что приводит к формированию изотактической структуры цепи. Из этого следует необходимость существования третьей стадии, в ходе которой восстанавливается исходное пространственное положение вакантной орбитали:



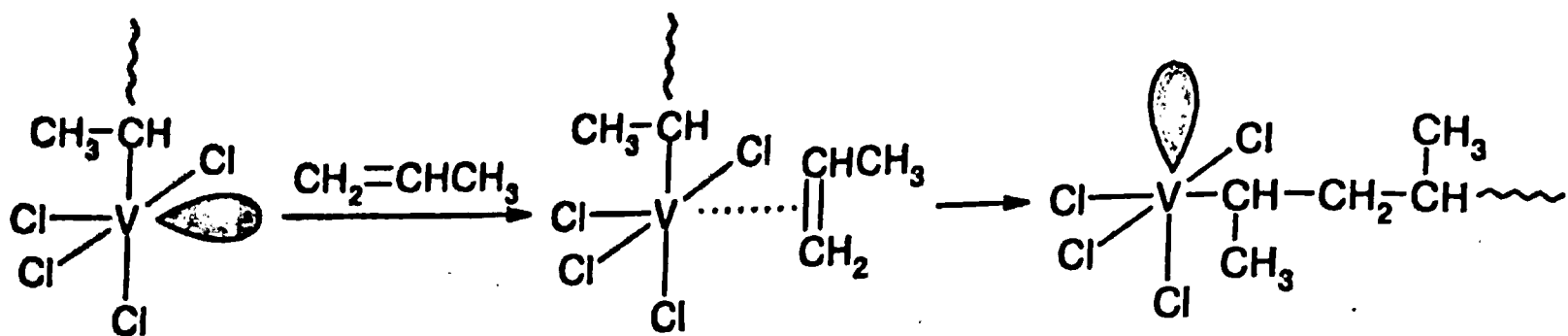
Биметаллический активный центр отличается от монометаллического тем, что атомы непереходного и переходного металлов, как это видно из приведенной схемы, имеют общие лиганды:



Считается, что атом непереходного металла стабилизирует биметаллический активный центр. В основном механизм присоединения остается тем же, что и рассмотренный выше. Механизм стереорегулирования в обоих случаях обусловлен объемными и электростатическими взаимодействиями заместителя при двойной связи мономера и окружения титана, т.е. лигандов переходного металла.

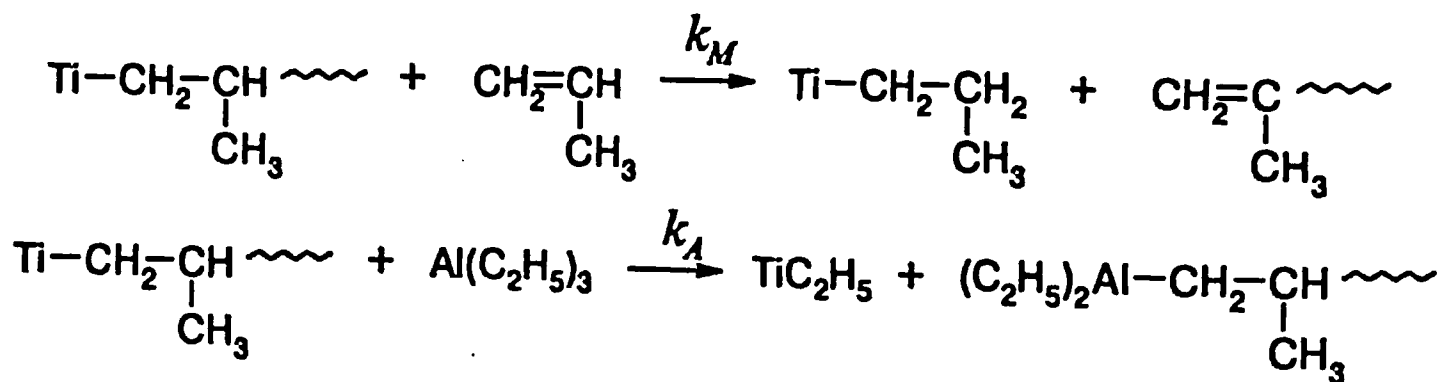
Синдиотактическая полимеризация менее характерна для катализаторов Циглера-Натта, она реализована для пропилена, стирола и бутадиена на растворимых катализаторах, наиболее распространенными из которых являются $VCl_4-Al(C_2H_5)_3$ и дициклопентадиенильные производные титана в комбинации с AlR_3 . Полимеризация проводится при низкой температуре от -40 до -78 °C, поскольку уменьшение последней приводит к увеличению выхода синдиотактической структуры полимера.

Механизмы стереорегулирования при *изо*- и *синдио*-присоединении имеют также общие черты. В обоих случаях образуется октаэдрический комплекс переходного металла, имеющий вакантную орбиталь, при этом мономер присоединяется по связи переходный металл – углерод:

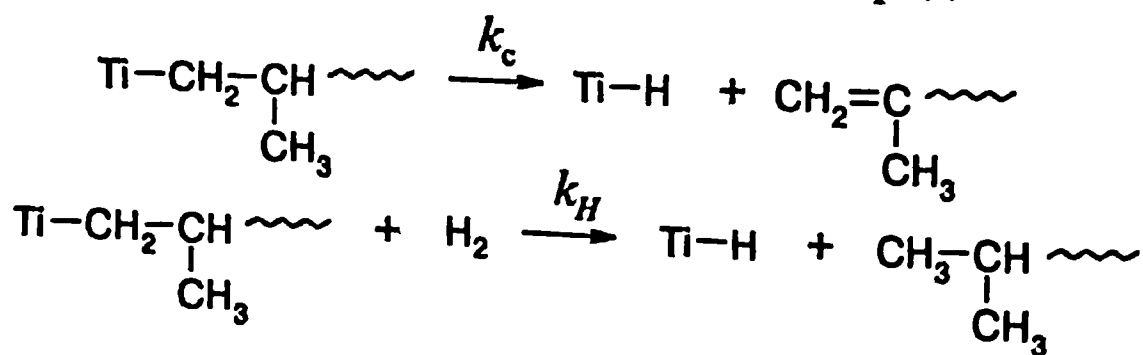


При стереорегулярной синдиотактической полимеризации, в отличие от рассмотренной выше изотактической, отсутствует стадия миграции растущей цепи в координационной сфере атома ванадия, поэтому ориентация вакантной орбитали изменяется после каждого акта присоединения мономера. Это способствует последовательной смене пространственной конфигурации присоединяющихся мономерных звеньев. Как уже говорилось, синдиоприсоединение является энергетически более выгодным из-за отталкивания метильных групп мономера и конечного звена. Это взаимодействие, а также отталкивание метильной группы конечного звена и лигандов координационной сферы ванадия препятствуют вращению вокруг связи V–C и стабилизируют пространственное положение конечного звена.

Реакции передачи и обрыва цепи оказывают заметное влияние на полимеризацию в присутствии катализаторов Циглера – Натта. Наиболее значимы реакции передачи цепи на мономер и алкилы непереходного металла:



а также реакции спонтанного обрыва и обрыва на соединениях с подвижным атомом водорода, включая молекулярный водород:



Последнюю реакцию используют в промышленности для регулирования молекулярной массы полимера. Ни одна из приведенных выше реакций не обрывает кинетическую цепь, т.к. титансодержащий продукт реакции способен к реиницированию. Поэтому полимеризацию, инициируемую катализаторами Циглера – Натта, можно рассматривать как живую полимеризацию.

При полимеризации на гомогенных катализаторах Циглера-Натта скорость полимеризации может быть выражена, как обычно, через скорость роста цепи:

$$V = k_p [C^*][M], \quad (5.85)$$

где $[C^*]$ – концентрация активных центров. При полимеризации, инициируемой гетерогенными катализаторами, необходимо учитывать закономерности адсорбции мономера и сокатализатора на поверхность $TiCl_3$. В простейшем случае, когда сокатализатор не оказывает влияния на адсорбцию мономера, а последняя описывается изотермой Ленгмюра, имеем:

$$V = \frac{k_p K_M [C^*][M]}{1 + K_M [M]}, \quad (5.86)$$

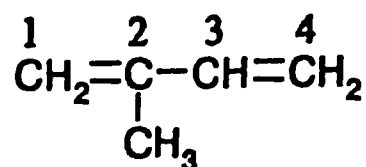
где $[M]$ – концентрация мономера в жидкой фазе; K_M – константа равновесия адсорбции мономера на гетерогенном катализаторе. Степень полимеризации выражается, как обычно, делением скорости роста на сумму скоростей обрыва материальной цепи. С учетом четырех рассмотренных ранее реакций передачи и обрыва цепи для обратной степени полимеризации имеем:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_c}{k_p K_M [M]} + \frac{k_A K_A [A]}{k_p K_M [M]} + \frac{k_H [H]}{k_p K_M [M]}, \quad (5.87)$$

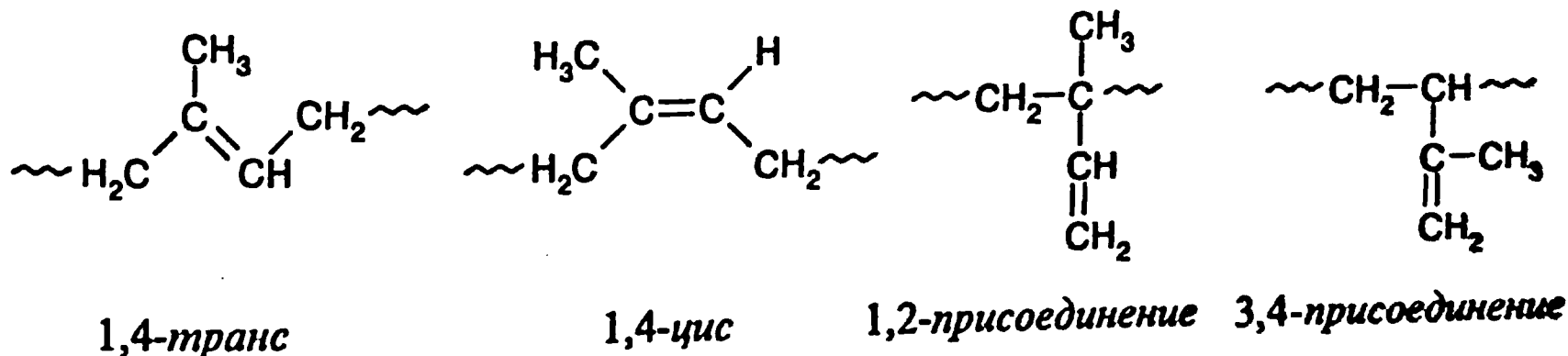
где k_M, k_A – константы скорости реакций передачи цепи на мономер и алкил непереходного металла, k_c, k_H – константы скорости обрыва – спонтанного и на молекулярном водороде (или на соединениях с подвижным атомом водорода), K_A – константа адсорбции алкила непереходного металла, $[H]$ – концентрация водорода или соединения с подвижным атомом водорода в зоне реакции.

5.4.3. Анионно-координационная полимеризация диенов

Механизм полимеризации диенов-1,3, инициируемой литийорганическими соединениями, определяется природой растворителя. В зависимости от условий полимеризации в полимерной цепи изопрена

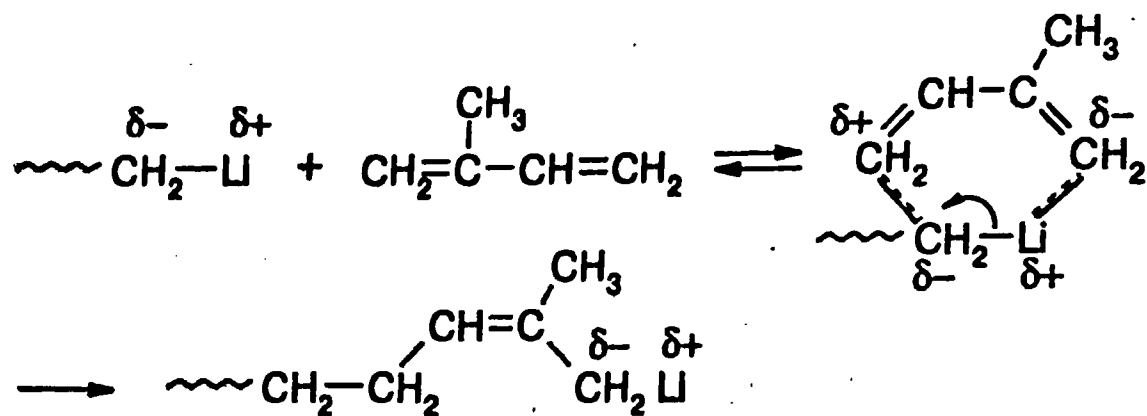


могут быть обнаружены четыре типа изомерных звеньев:

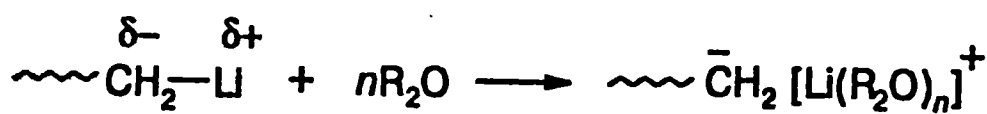


Цифры в названиях изомерных звеньев обозначают номер атома углерода, входящего в основную цепь молекулы полиизопрена.

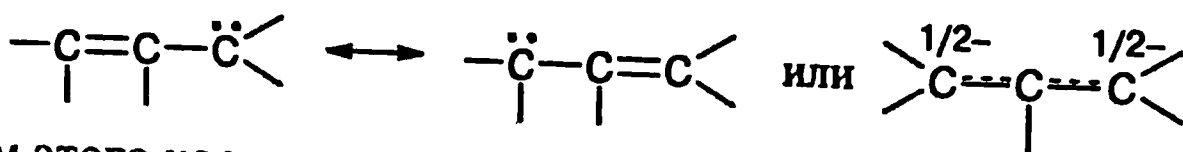
Впервые полимеризацию изопрена в присутствии катализатора – металлического натрия – осуществил в 1932 г. С. В. Лебедев, что привело к созданию промышленности синтетического каучука в СССР. В 1954 г. А. А. Коротков получил из изопрена стереорегулярный каучук, применив в качестве катализатора литийорганические соединения. В неполярных углеводородных растворителях реакции роста предшествует координация мономера на недиссоциированном активном центре:



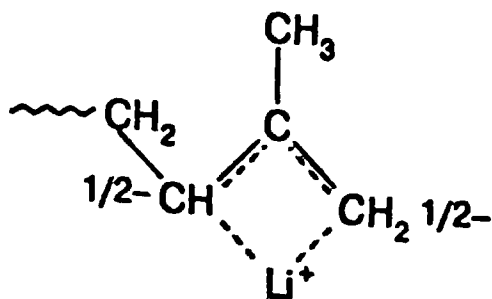
Легко заметить, что подобная координация будет способствовать *цис*-1,4-присоединению мономера в результате его внедрения по связи Li–C. Ситуация изменяется коренным образом при добавке полярного растворителя, способного сольватировать ионную пару, например, тетрагидрофурана или диэтилового эфира:



В этом случае микроструктуру цепи полимера определяет координация иона Li⁺ с концевым звеном макроиона, которое имеет аллильную структуру. В аллильной структуре π-электроны делокализованы и, следовательно, два крайних атома углерода по электронной плотности эквивалентны. Для карбаниона это выражается следующим образом:



С учетом этого координацию иона Li⁺ с конечным звеном цепи изопрена, несущим заряд, можно представить циклической структурой:



Мономер может присоединиться как к первому, так и к третьему атому углерода, что приводит к 1,4-*транс*- или 3,4-структуре (в случае изопрена). Из табл. 5.12 видно, что рассмотренный выше механизм наиболее ярко проявляется для полиизопрена. Промышленное производство стереорегу-

Влияние растворителя на анионную полимеризацию 1,3-диенов, инициируемую *n*-бутиллитием

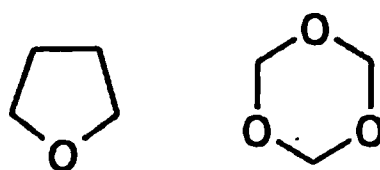
Растворитель	Структура полимера, %			
	<i>цис</i> -1,4	<i>транс</i> -1,4	3,4	1,2
1,3-бутадиен, 0 °С				
<i>n</i> -Пентан	35	52	0	13
Тetraгидрофуран	0	4	0	96
Изопрен, 25 °С				
<i>n</i> -Гексан	93	0	7	0
Тetraгидрофуран	0	30	54	16

лярного *цис*-1,4-полиизопрена на литиевых катализаторах было организовано в СССР в 50-х годах. При стереорегулярной полимеризации диенов, инициируемой катализаторами Циглера–Натта, достигается более высокая стереоспецифичность по сравнению с полимеризацией на литиевых катализаторах. Так, при полимеризации изопрена на катализаторе $TiCl_4 + AlR_3$ образуется *цис*-1,4-полиизопрен, на $VCl_3 + AlR_3$ – *транс*-1,4-полиизопрен с выходом, близким к 100 % в обоих случаях.

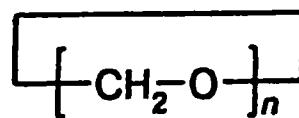
5.5. Синтез гетероцепных полимеров ионной полимеризацией

В отличие от карбоцепных полимеров, которые могут быть получены как радикальной, так и ионной полимеризацией, гетероцепные полимеры получают лишь ионной полимеризацией. Наиболее изучена ионная полимеризация карбонильных соединений и гетероциклов. Последние, за редким исключением, могут быть подвергнуты полимеризации как по катионному, так и по анионному механизму. Циклоацетали полимеризуются лишь по катионному механизму. Среди множества гетероциклов систематически изучена полимеризация с раскрытием циклов следующих классов соединений:

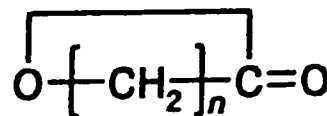
простые циклические эфиры и тиоэфиры, например тетрагидрофуран, триоксан



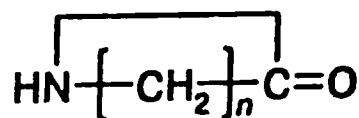
циклоацетали



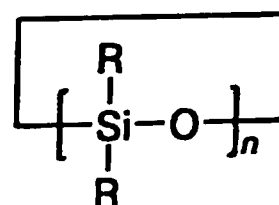
лактоны



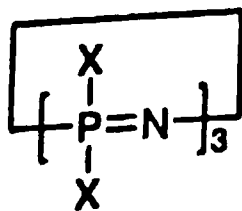
лактамы



органосилоксаны



дигалогенциклофосфазены

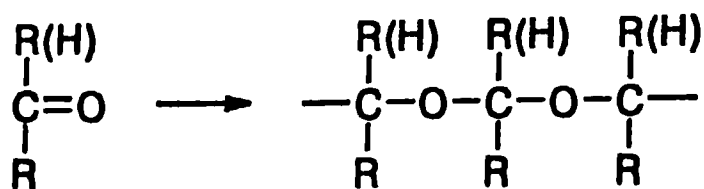


X = Cl, Br

Реакционная способность гетероциклов, помимо природы гетероатома, определяется его размером. Склонность циклов к образованию линейных полимеров выражается рядом $3,4 > 8 > 5,8$, где цифры означают числа атомов в цикле.

5.5.1. Карбонилсодержащие соединения

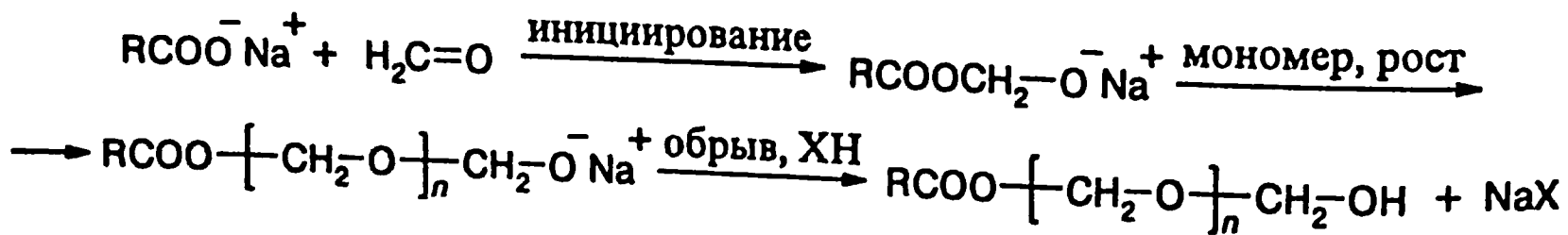
В результате полимеризации карбонилсодержащих соединений образуются полиацетали:



Как правило, мономеры этого типа имеют низкую предельную температуру полимеризации (см. разд. 5.7.1), следовательно, их полимеры являются термодинамически неустойчивыми при температуре эксплуатации. Исключением является формальдегид, который имеет достаточно высокую верхнюю температуру полимеризации, поэтому его полимер, называемый полиоксиметиленом, нашел широкое применение на практике.

Формальдегид подвержен как катионной, так и анионной полимеризации. Круг инициаторов анионной полимеризации формальдегида необычайно широк: алкилы металлов, алкоксиды, феноляты, карбоксилаты, гидраты алюминия, амины, фосфины и т.п. Практически любое основание может вызывать анионную полимеризацию формальдегида вследствие уязвимости карбонильной группы для нуклеофильной атаки.

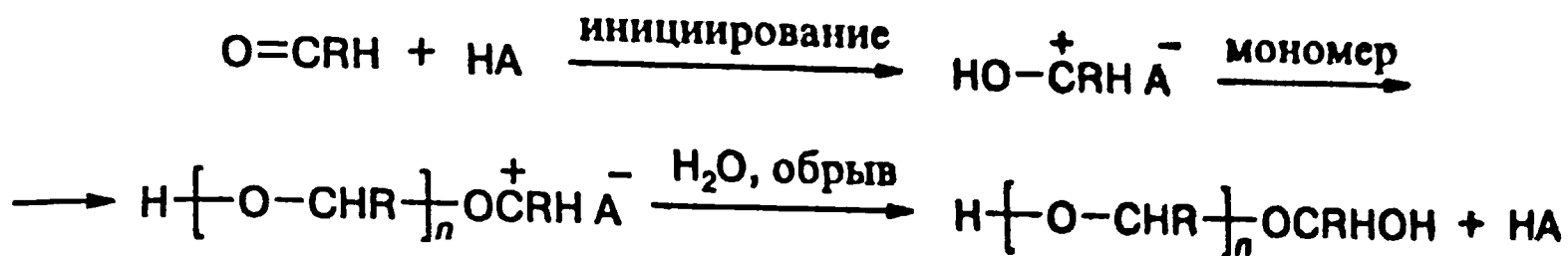
При промышленном производстве полиметиленоксида в качестве инициаторов анионной полимеризации формальдегида используют амины, фосфины или карбоксилаты – соли жирных кислот. Полимеризация осуществляется в углеводородной среде при 20–60 °С:



В качестве соединений, обрывающих материальную цепь, обычно выступают протоно-донорные соединения. Вода обрывает также и кинетическую анионную полимеризацию формальдегида менее, чем катионная, чувствительна к примесям.

Катионная полимеризация формальдегида и других альдегидов инициируется протонными и льюисовыми кислотами, например, уксусной кисло-

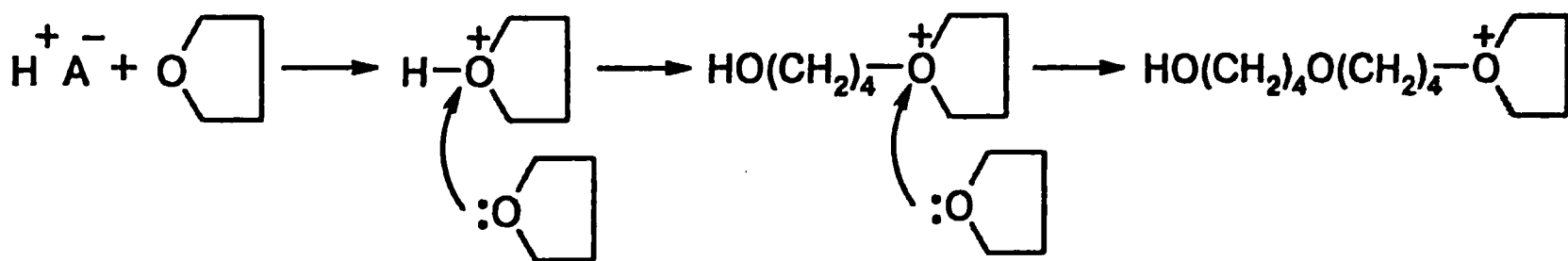
той, HClO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 и др. Обрыв цепи происходит обычно на примесях воды или других соединений, являющихся потенциальными донорами отрицательно заряженных частиц. Ниже приведена схема катионной полимеризации альдегидов, инициируемой протонными кислотами:



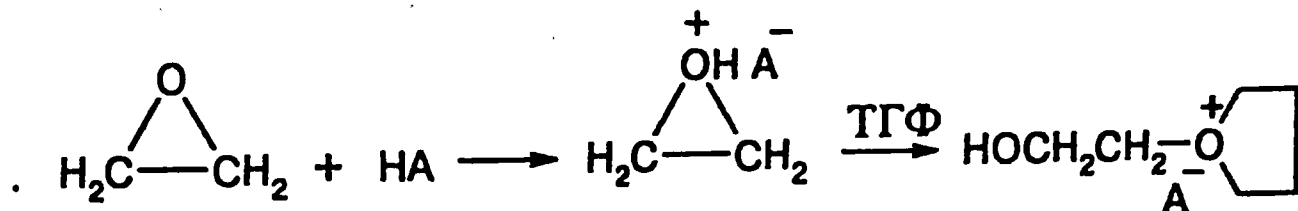
Полиметиленоксид, полученный в результате приведенных выше реакций, является недостаточно термически устойчивым из-за наличия конечных OH -групп, которые способствуют деполимеризации полимера при температурах, превышающих предельную (120°C). Поэтому для повышения термической стабильности полимера его по окончании синтеза ацетируют, добавляя в реактор уксусный ангидрид, который реагирует с концевыми OH -группами, в результате чего полимер становится термически стабильным вплоть до 250°C .

5.5.2. Полимеризация эфиров и эпоксидов с раскрытием цикла

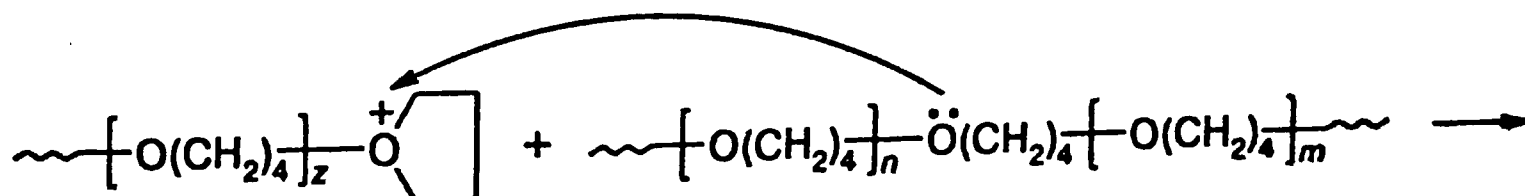
Реакция роста при катионной полимеризации циклических эфиров, например тетрагидрофурана, протекает через оксониевые активные центры:

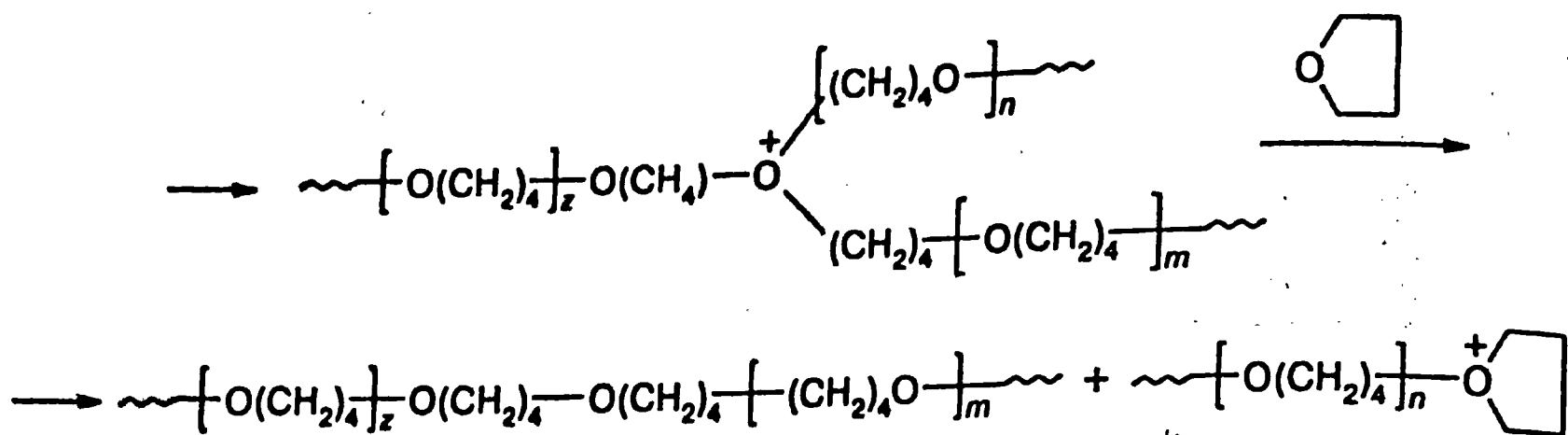


Некоторые из циклических эфиров, например тетрагидрофуран, недостаточно активны в реакции инициирования. В этом случае используют добавки промоторов, которые и образуют активные центры роста, вступая в реакцию с инициатором:



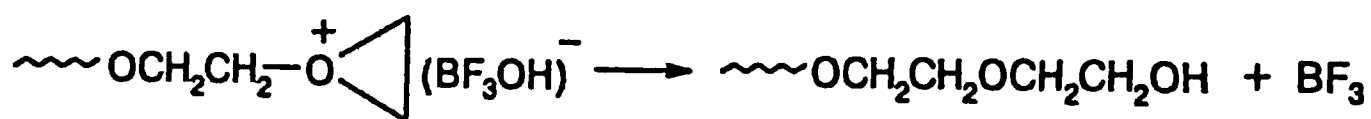
Кислоты Льюиса в сочетании с донорами протона также инициируют катионную полимеризацию циклических эфиров. Реакции передачи и обрыва цепи при катионной полимеризации циклических эфиров и виниловых мономеров практически одинаковы. Исключение составляет реакция передачи цепи на полимер с разрывом:





Эта специфическая реакция приводит к межцепному обмену сегментами макромолекул, как это показано выше для катионной полимеризации тетрагидрофурана, что вызывает расширение молекулярно-массового распределения полимера. В том случае, когда растущий макрокатион атакует собственную цепь, в результате передачи цепи с разрывом образуются циклы и циклические олигомеры. С увеличением конверсии, т.е. с уменьшением концентрации мономера, относительный вклад внутримолекулярной реакции повышается. При катионной полимеризации тетрагидрофурана содержание циклических олигомеров в продукте полимеризации не превышает нескольких процентов.

Обрыв материальной цепи при катионной полимеризации циклических эфиров происходит за счет переноса кинетической цепи на протоно-донорные соединения, являющиеся компонентами иницирующей системы или примесного характера (вода, спирты). Обрыв кинетической цепи может происходить спонтанно — путем соединения оксониевого иона с противоионом или его фрагментом:

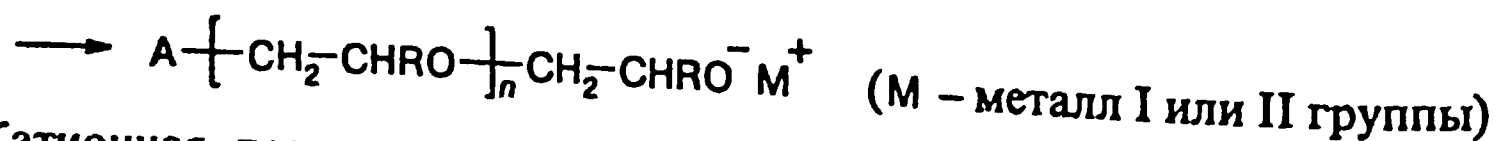
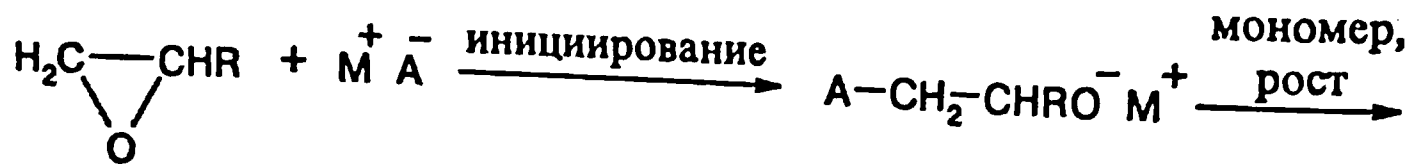


или на специально введенных соединениях — дезактиваторах типа метанольных растворов щелочей.

Среди циклических эфиров по анионному механизму полимеризуются

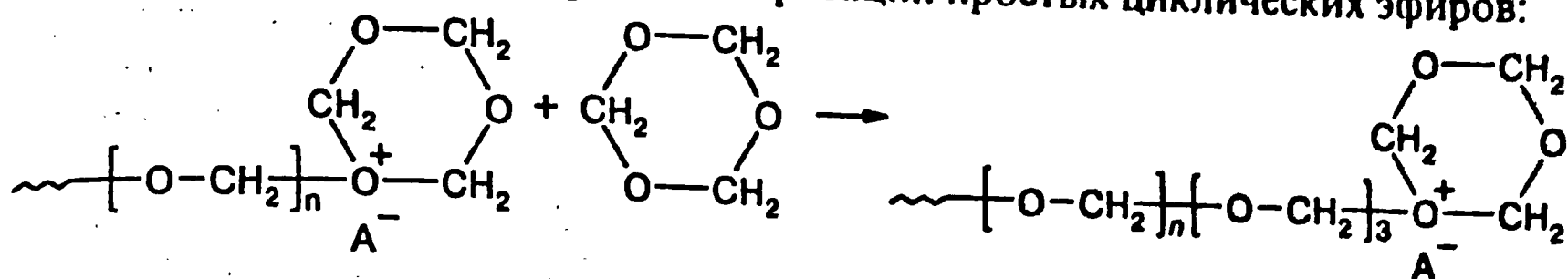
лишь окиси α -олефинов, т.е. трехчленные циклы $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHR} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$. Инициаторами

являются щелочи, алкоголяты и феноляты щелочных металлов, натрий-нафталин и подобные комплексы. Особенно эффективны аддукты, образующиеся в результате взаимодействия диалкилов цинка со спиртами. Общая схема может быть представлена следующим образом:



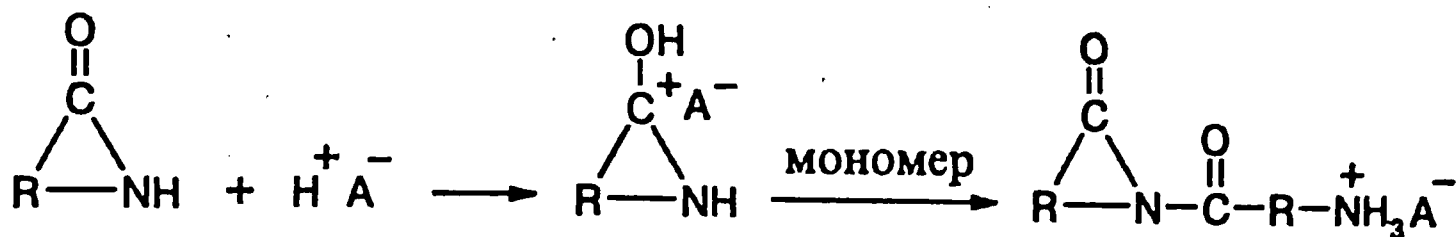
Катионная полимеризация циклического тримера формальдегида 1,3,5-триоксана, иницируемая $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, является важным промышленным процессом получения полиметиленаоксида. Как уже упоминалось выше, циклические ацетали полимеризуются лишь по катионному механизму. В данном

случае цепь может расти с участием как карбониевых, так и оксониевых активных центров. Считается, что преобладающая часть элементарных актов роста цепи протекает с участием оксониевых активных центров аналогично тому, как это имеет место при полимеризации простых циклических эфиров:

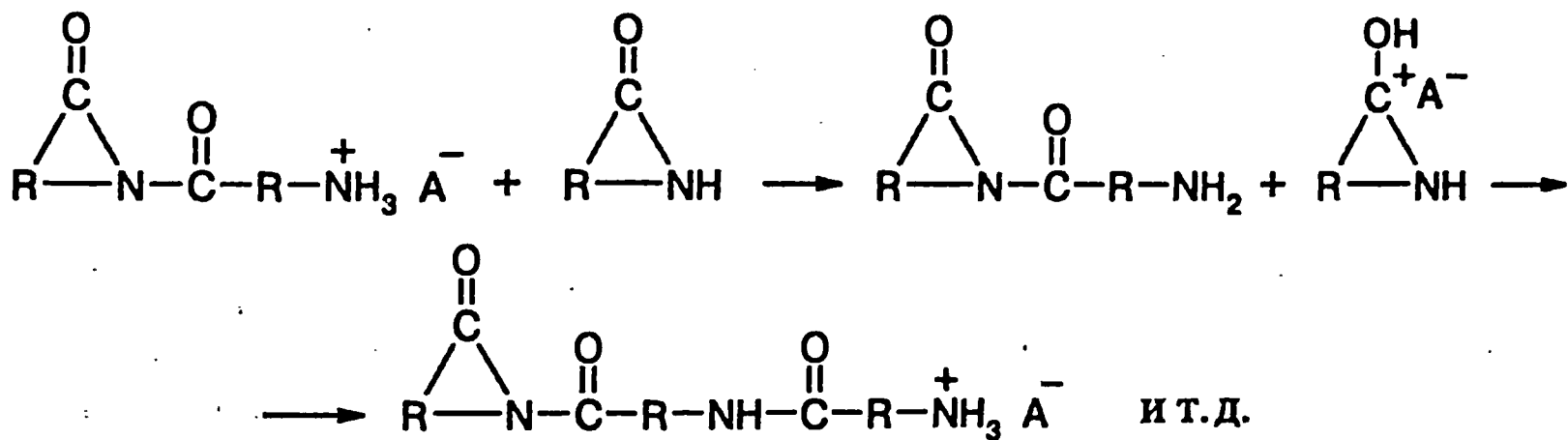


5.5.3. Полимеризация лактамов и лактонов

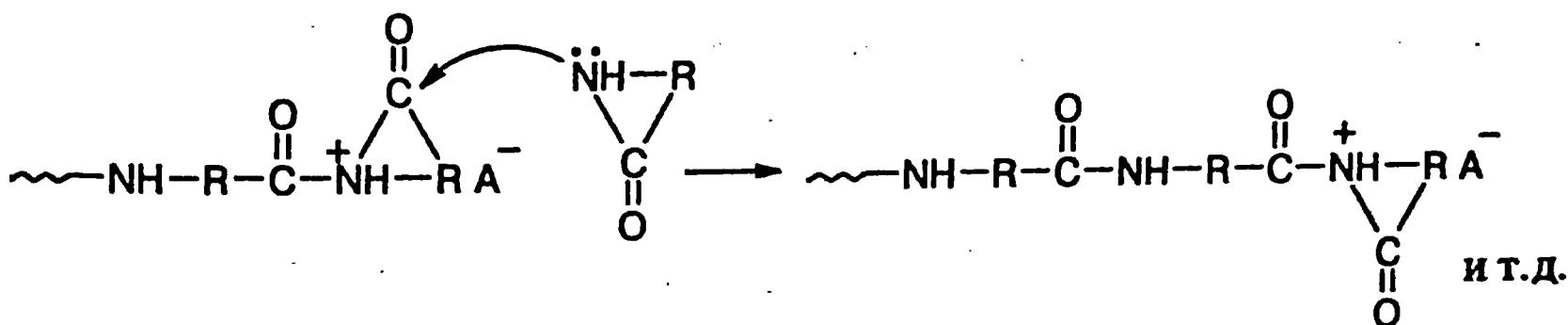
Катионная полимеризация циклических амидов инициируется широким кругом протонных и апротонных кислот. Первые протонируют мономер, который затем взаимодействует с другой молекулой мономера с образованием заряженного аддукта:



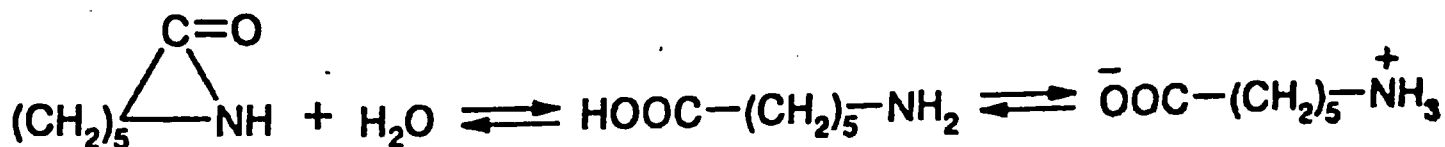
Протекающая далее реакция роста идет в две стадии – протонирование мономера растущей цепью, содержащей на конце заряженную группу NH_3^+ , и присоединение к амидной группе:



Существует также другая точка зрения, согласно которой активной частью является концевой лактамный цикл:



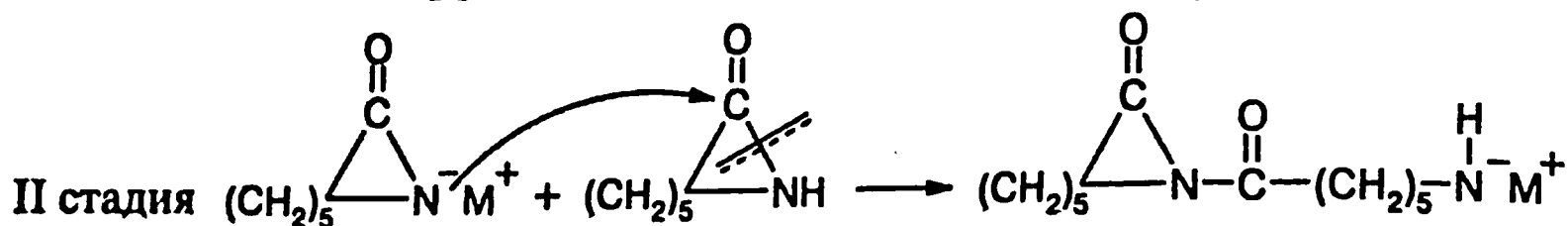
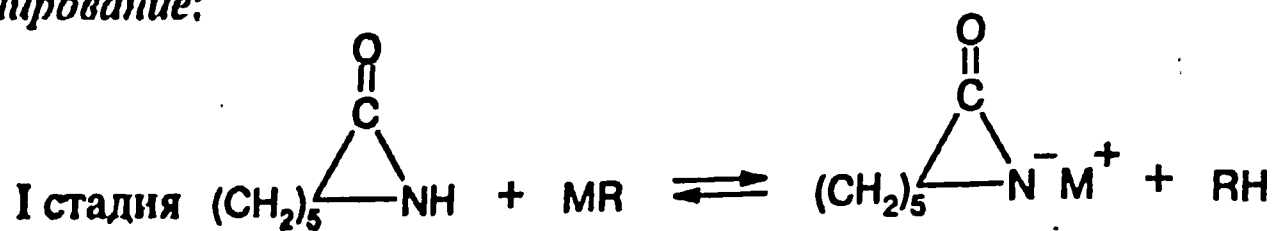
Большое практическое значение имеет гидролитическая полимеризация лактамов, которая инициируется аминокислотами, образующимися при гидролизе:



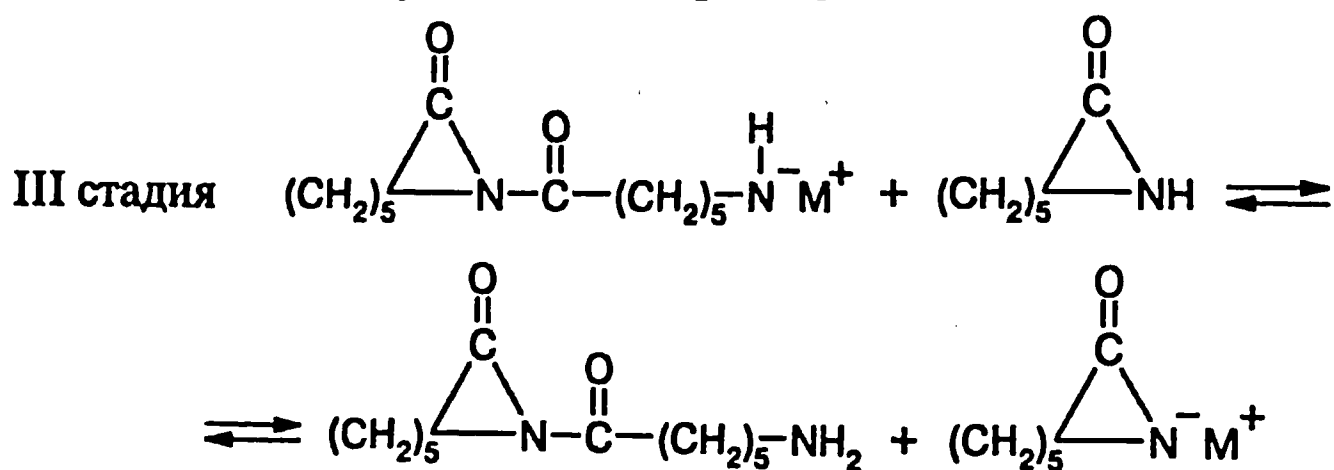
Реакция носит ярко выраженный автокаталитический характер, связанный с накоплением цвиттерионов, инициирующих полимеризацию, которая протекает по катионному механизму.

Анионная полимеризация лактама инициируется сильными основаниями, щелочными металлами, их амидами, гидридами, алкилами. Во многих случаях полимеризация протекает по механизму живых цепей.

Иницирование:

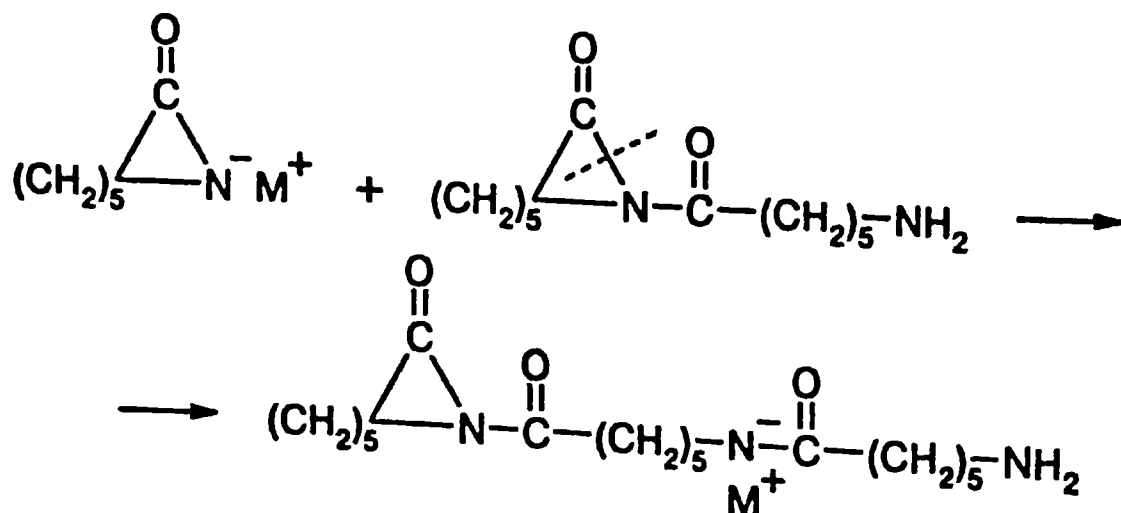


Образовавшийся на второй стадии реакции иницирования первичный аминанион не является достаточно стабильным из-за отсутствия сопряжения с какой-либо ненасыщенной группой, поэтому он сразу же вступает в реакцию с окружающими его молекулами мономера, отрывая от одной из них протон:

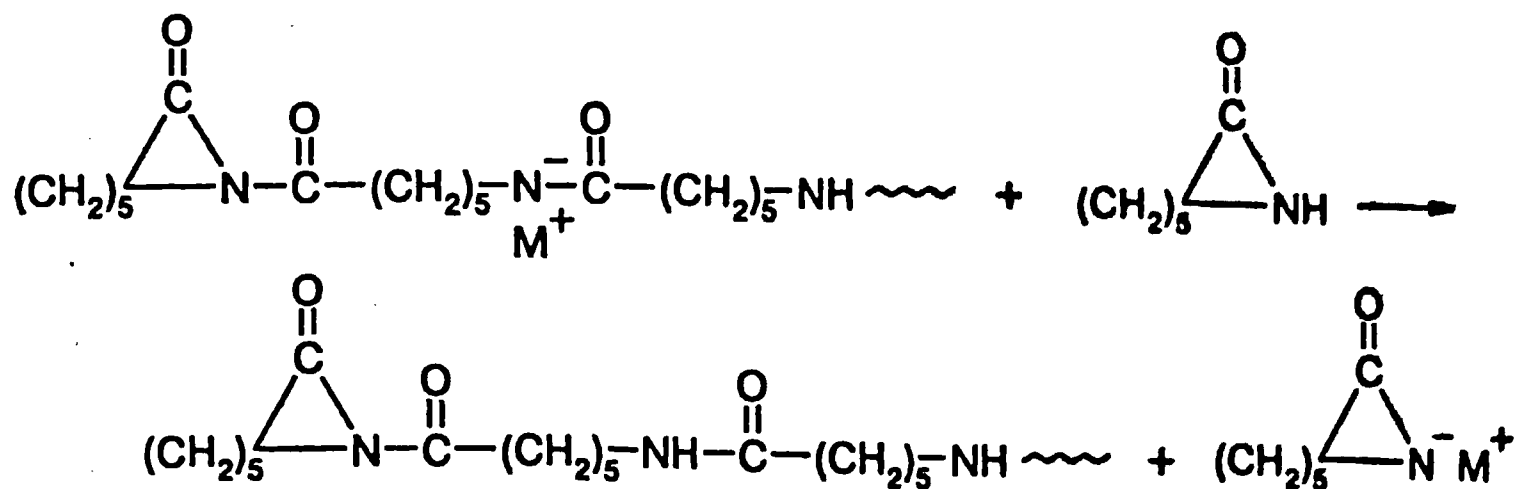


В результате образуется димер-имид, играющий ключевую роль в реакции роста цепи. Дело в том, что амидная связь в лактаме малоактивна по отношению к атаке карбаниона. Активность этой связи может быть повышена в результате уменьшения ее электронной плотности, что и имеет место в димер-имиде, где рядом с азотом находятся две карбонильные группы. С накоплением достаточного количества димер-имидов скорость реакции возрастает, поскольку последний гораздо активнее взаимодействует с анионом лактама по сравнению с мономером.

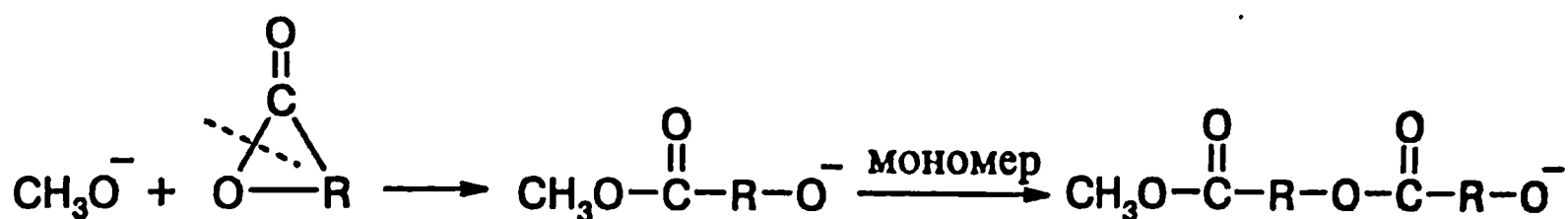
Рост цепи:



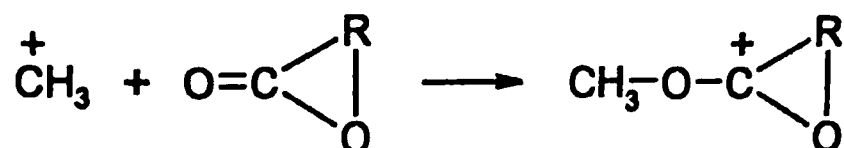
В результате реакционноспособная группировка $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$ воспроизводится, как и в последующих актах роста цепи. При этом, с каждым актом роста имеет место быстрый обмен протоном мономера с лактаманионом:



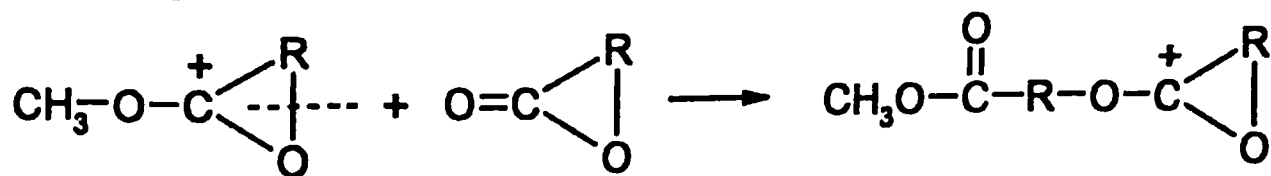
При анионной полимеризации лактонов, помимо традиционных инициаторов, применяемых при полимеризации циклических эфиров, широко используются алкоксиды металлов, например R_2AlOCH_3 . В ходе инициирования и роста цепи почти всегда наблюдается разрыв кислород-ацильной связи:



Лактоны легко полимеризуются также по катионному механизму. Хотя инициаторы катионной полимеризации лактонов те же, что и циклических эфиров, механизмы инициирования принципиально различаются. Иницирующий катион – протон или карбокатион присоединяется не к эндоциклическому кислороду, а к экзоциклическому, как к более активному:



При последующем росте цепи происходит раскрытие цикла конечного активного звена растущей цепи, вследствие разрыва связи $\text{R}-\text{O}$:



5.5.4. Другие гетероциклы

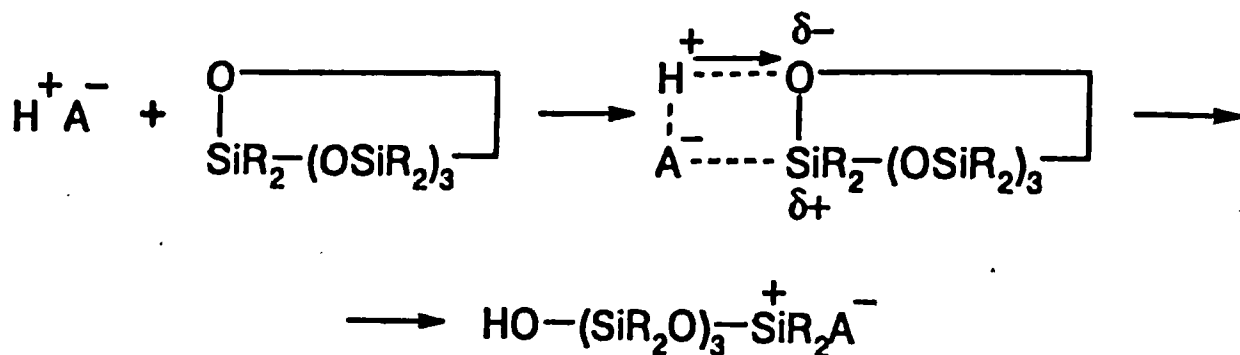
Очень важной с практической точки зрения является ионная полимеризация циклосилоксанов, осуществляемая в широких масштабах в промышленности. Наиболее часто линейный полидиметилсилоксан получают ионной полимеризацией с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана.

Анионная полимеризация циклосилоксанов иницируется алкилами, гидроксидами, алкоксидами щелочных металлов, а также силанолятами типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiOK}$. В общем виде стадии инициирования и роста цепи могут быть представлены следующим образом:



Считается, что реакции инициирования предшествует образование переходного комплекса, стабилизированного квадрупольным взаимодействием частичных зарядов.

Катионная полимеризация циклосилоксанов инициируется протонными и льюисовыми кислотами. Механизм катионной полимеризации циклосилоксанов более сложен и до настоящего времени до конца не ясен. Если в предыдущем случае подвергался нуклеофильной атаке атом кремния, то при катионной полимеризации атакуется электрофилом атом кислорода:



Природа активного центра до сих пор является спорной – наличие иона силикония на конец растущих цепей нельзя считать доказанным. Существует точка зрения, согласно которой центром на конце цепи может быть также циклический ион оксония.

5.6. Ступенчатая полимеризация

Как уже упоминалось в главе 1, при ступенчатой полимеризации, называемой также поликонденсацией, макромолекулы образуются в результате молекулярных реакций функциональных групп мономеров без участия возбужденных частиц типа свободных радикалов или ионов. Промежуточный продукт – смесь олигомеров различной молекулярной массы – может быть выделен на любой стадии реакции. В настоящее время понятия ступенчатой полимеризации и поликонденсации не разделяют. Однако ступенчатая полимеризация, сопровождаемая образованием низкомолекулярного соединения, по-прежнему, чаще называют поликонденсацией.

Согласно принципу Флори, реакционная способность функциональных групп в реакциях роста цепи ступенчатой полимеризации не зависит от молекулярной массы реагента. Об этом свидетельствуют, в частности, данные табл. 5.13, где приведены константы скорости реакции этерификации карбоновых кислот различной молекулярной массы.

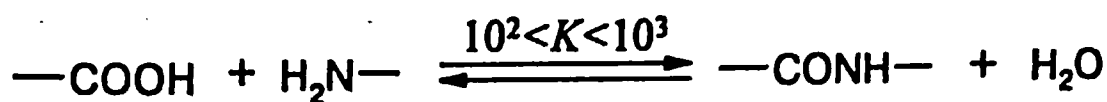
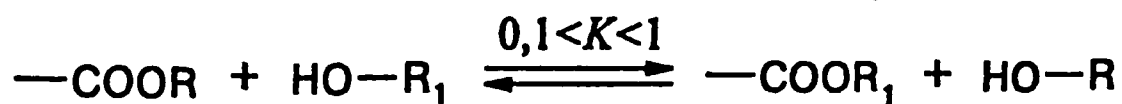
Константы скорости реакции этерификации в гомолитических рядах
одно- и двухосновных кислот, 25 °С

n	k · 10 ⁴ , л/(моль · с)	
	H(CH ₂) _n COOH	(CH ₂) _n (COOH) ₂
1	22,1	-
2	15,3	-
3	7,5	6,0
4	7,5	8,7
5	7,4	8,4
6	-	7,8
9	7,4	7,3
15	7,7	-

Мономеры ступенчатой полимеризации (поликонденсации) подразделяются на гомофункциональные и гетерофункциональные. К первым, например, относятся гликоли, ко вторым – аминокислоты. Поликонденсация подразделяется на гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию. В первом случае реакция протекает между одинаковыми группами, например при реакции гликолей, во втором – между разными. Гетерополиконденсация, в свою очередь, может быть осуществлена путем поликонденсации гетерофункционального мономера, например аминокислоты, или путем поликонденсации двух гомофункциональных мономеров, например, диамина и дикарбоновой кислоты.

5.6.1. Равновесная и неравновесная поликонденсация

Все реакции поликонденсации обратимы, однако, константа равновесия этой реакции может изменяться в широких пределах. Например, из наиболее практически важных реакций переэтерификации, полиэтерификации и полиамидирования:



последняя имеет большую константу равновесия, главным образом, вследствие большей константы скорости прямой реакции. Это обстоятельство облегчает процесс получения полимера в производственных условиях.

На примере полиэтерификации рассмотрим влияние константы равновесия на глубину протекания реакции. Последняя характеризуется степенью завершенности реакции X:

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}, \quad (5.88)$$

где $[M]_0$, $[M]$ – исходная и текущая концентрации мономеров, в данном случае гликоля и двухосновной кислоты. Когда полимер получается из двух мономеров, принимается, что их концентрации равны, т.е. $[M_1]_0 = [M_2]_0 = [M]_0$.

Константа равновесия приведенной выше реакции полиэстерификации описывается выражением:

$$K = \frac{[\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{OH}]} = \frac{(X[M]_0)^2}{([M]_0 - X[M]_0)^2}, \quad (5.89)$$

которое может быть представлено в виде:

$$K = \frac{X^2}{(1 - X)^2} \quad (5.90)$$

или

$$X = \frac{K^{1/2}}{1 + K^{1/2}}. \quad (5.91)$$

Далее рассмотрим связь константы равновесия со степенью полимеризации, т.е. количеством повторяющихся звеньев (остатков мономеров) в цепи. Очевидно, что в отсутствие реакции ограничения роста цепи $\bar{p}_n = [M]_0/[M]$, откуда:

$$\bar{p}_n = \frac{1}{1 - X}. \quad (5.92)$$

Соотношение (5.92), связывающее среднечисловую степень полимеризации со степенью завершенности, называется уравнением Карозерса. Сочетание уравнений (5.91) и (5.92) приводит к зависимости, связывающей константу равновесия со степенью полимеризации:

$$\bar{p}_n = 1 + K^{1/2}. \quad (5.93)$$

Уравнения (5.91) и (5.93) позволяют оценить предельно достижимые X и \bar{p}_n , т.е. выход и молекулярную массу при поликонденсации. Из табл. 5.14 следует, что продукт равновесной поликонденсации может быть назван полимером лишь при $K \approx 10^4$, хотя глубина протекания прямой реакции вполне приемлема при $K \approx 10^3$. Поэтому с практической точки зрения равновесная поликонденсация может считаться необратимой и использоваться для синтеза полимеров при $K \geq 10^3 - 10^4$.

Из приведенных выше данных по константам равновесия следует, что ни одна из наиболее часто используемых реакций поликонденсации не удовле-

Таблица 5.14

Влияние константы равновесия K на степень завершенности реакции поликонденсации X и среднечисловую степень полимеризации \bar{p}_n

K , л/моль	X	\bar{p}_n
$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	1,01
$1 \cdot 10^{-2}$	0,09	1,1
1	0,50	2
10	0,76	4,16
$1 \cdot 10^2$	0,91	11
$1 \cdot 10^3$	0,97	32,6
$1 \cdot 10^4$	0,99	101

Таблица 5.15

Влияние воды на степень полимеризации при поликонденсации с различными константами равновесия, $[M]_0 = 5$ моль/л

K , л/моль	\bar{p}_n	$[H_2O]$, моль/л
0,1	20	$1,32 \cdot 10^{-3}$
	100	$5,05 \cdot 10^{-5}$
	500	$2,00 \cdot 10^{-6}$
1	20	$1,32 \cdot 10^{-2}$
	100	$5,05 \cdot 10^{-4}$
	500	$2,00 \cdot 10^{-5}$
10	20	0,132
	100	$5,05 \cdot 10^{-3}$
	500	$2,00 \cdot 10^{-4}$
100	20	1,316
	100	$5,05 \cdot 10^{-2}$
	500	$2,00 \cdot 10^{-3}$

творят этим требованиям, по крайней мере, с точки зрения необходимости достижения достаточной молекулярной массы полимера (большей, чем 10^4). Поэтому на практике низкомолекулярный продукт, реже полимер, удаляют из зоны реакции, т. е. поликонденсация протекает в неравновесном режиме. Очевидно, что низкомолекулярный продукт не может быть удален полностью, поэтому необходимо знать его предельно допустимую концентрацию, которая может быть рассчитана, исходя из константы равновесия. В этом случае уравнение (5.90) необходимо записать так, чтобы выразить в явном виде концентрацию низкомолекулярного продукта:

$$K = \frac{X[H_2O]}{[M]_0(1-X)^2} \quad (5.94)$$

Далее, с привлечением уравнения Карозерса получаем:

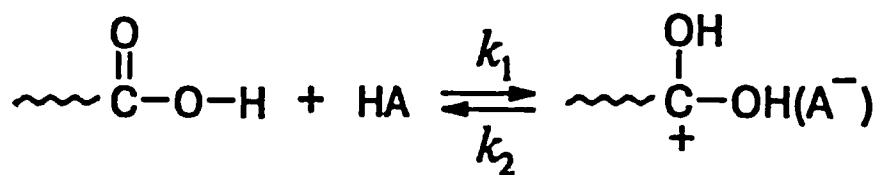
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{K[M]_0}{\bar{p}_n(\bar{p}_n - 1)} \quad (5.95)$$

В табл. 5.15 приведены степени полимеризации продукта, получаемого при полиэтерификации в присутствии различных количеств воды. Из таблицы следует, что для получения достаточно высокомолекулярного полимера, даже при достаточно большой константе равновесия (порядка 10^2), допустимо содержание в реакционной смеси не более 1 % воды. Обычно вода и подобные ей низкомолекулярные продукты, например метанол, удаляются из реакционной среды отгонкой при атмосферном давлении, менее летучие продукты – отгонкой под вакуумом. Удалению летучих низкомолекулярных продуктов способствует высокая температура реакции, которая существенно превышает 200°C при получении полиэфиров и полиамидов.

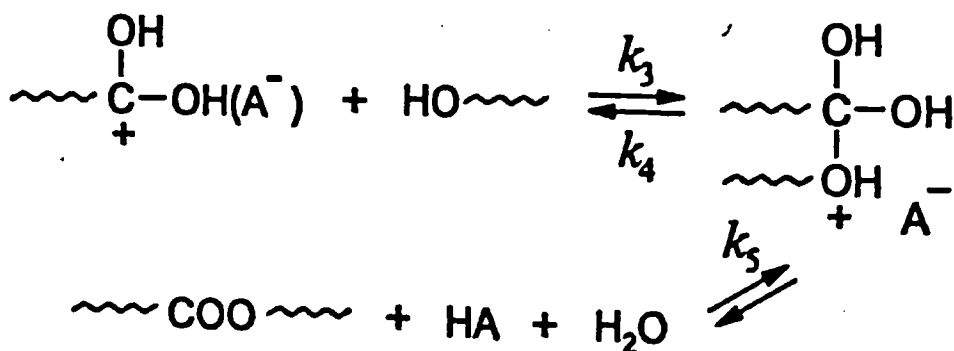
5.6.2. Кинетика поликонденсации

Рассмотрим основные кинетические закономерности поликонденсации на примере полиэтерификации. Катализаторами реакции этерификации являются кислоты и щелочи. Механизм кислотного катализа к настоящему времени надежно установлен. Он включает две стадии:

1. Протонирование кислоты-реагента кислотой-катализатором (НА):



2. Атаки протонированным реагентом гидроксильной группы спирта с последующим распадом интермедиата до продуктов реакции:



Если в данной реакции удалять воду, то можно учитывать лишь прямое направление реакции. Тогда:

$$V = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}]. \quad (5.96)$$

Неопределяемая величина $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ может быть исключена с помощью выражения (5.97):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (5.97)$$

В результате получаем:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 K [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]. \quad (5.98)$$

В отсутствие внешнего катализатора его функцию выполняет кислота-мономер. Тогда:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K' [\text{COOH}]^2 [\text{OH}], \quad (5.99)$$

где $K' = k_3 K$. Поскольку при поликонденсации концентрации разных функциональных групп обычно равны (в целях получения высокомолекулярного полимера), то уравнение (5.99) можно упростить:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M]^3. \quad (5.100)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

$$2kt = \frac{1}{[M]^2} - \frac{1}{[M]_0^2}, \quad (5.101)$$

и далее, с использованием понятия степени завершенности реакции (5.88), приходим к конечному результату:

$$\frac{1}{(1-X)^2} = 2[M]_0^2 kt + 1. \quad (5.102)$$

Уравнение (5.102), исходящее из третьего порядка скорости по концентрации мономера, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Встречающиеся отклонения при средних и глубоких степенях завершенности связаны с изменением состояния реакционной среды – уменьшением полярности, вследствие исчерпания карбоксильных и гидроксильных (или других полярных) групп мономеров, и возрастанием вязкости.

Степень ступенчатой полимеризации равна числу мономерных звеньев в цепи. При ступенчатой полимеризации двух гомофункциональных мономеров А–R–А и В–R–В степень полимеризации равна половине их количества в цепи. Сочетание (5.92) и (5.102) приводит к зависимости степени полимеризации от времени:

$$\bar{p}_n^2 = 1 + 2kt[M]_0^2. \quad (5.103)$$

Из этого уравнения следует, что темп нарастания молекулярной массы продукта поликонденсации уменьшается со временем. Данную зависимость не следует путать с той, что вытекает из уравнения Карозерса (5.92), согласно которому темп возрастания \bar{p}_n с ростом конверсии увеличивается.

Изложенное выше касалось самокатализируемой поликонденсации. При наличии специально введенного, так называемого внешнего катализатора, уравнение скорости отвечает второму порядку по концентрации мономера:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M]^2. \quad (5.104)$$

Интегрирование (5.104) приводит к (5.105) и далее с использованием (5.92) к уравнению (5.106):

$$kt = \frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0}, \quad (5.105)$$

$$\bar{p}_n = 1 + kt[M]_0. \quad (5.106)$$

Из уравнения (5.106) следует, что при катализируемой поликонденсации имеет место линейная зависимость степени полимеризации от времени.

На практике самокатализируемая реакция используется при получении полиамидов, тогда как при получении полиэфиров и фенопластов – продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом – применяется катализатор.

При предыдущем изложении предполагалось равенство концентраций мономеров, что является одним из условий получения высокомолекулярного полимера при поликонденсации. Количественной мерой, отражающей степень эквивалентности концентраций мономеров, является параметр

$$r = \frac{[M_1]}{[M_2]} \geq 1 \quad (5.107)$$

вследствие $[M_1] \geq [M_2]$. Связь среднечисловой степени полимеризации с параметром эквивалентности дается выражением:

$$\bar{p}_n = \frac{1+r}{1-r}. \quad (5.108)$$

При строго эквивалентных количествах функциональных групп на концах макромолекул реакция между ними может продолжаться сколь угодно долго, теоретически – вплоть до образования гигантской макромолекулы. Из этого следует, что для стабилизации молекулярной массы полимера небольшой избыток одного из мономеров может оказаться полезным. В этом случае все макромолекулы будут иметь одинаковые функциональные группы, например $A \sim A$, что исключает возможность реакции между ними. Для этих целей используют также малые добавки монофункционального соединения. При этом уравнение (5.108) по-прежнему применимо, однако параметр r рассчитывается по-другому. При поликонденсации двух гомофункциональных мономеров ARA и BR_1B в присутствии монофункционального соединения R_2B

$$r = \frac{[ARA]}{[BR_1B] + 2[R_2B]}, \quad (5.109)$$

где $[ARA] = [BR_1B]$. Коэффициент 2 вводится потому, что эффект добавки R_2B аналогичен эффекту избытка бифункционального мономера BR_1B , а уравнение (5.109) получено применительно к реакции двух бифункциональ-

ных мономеров. При поликонденсации одного гетерофункционального мономера ARB в присутствии BR₁

$$r = \frac{[ARB]}{[ARB] + 2[BR_1]} \quad (5.110)$$

5.6.3. Молекулярно-массовое распределение полимера при поликонденсации

Рассмотрим молекулярно-массовое распределение полимера, полученного поликонденсацией мономера ARB или эквимольной смеси ARA и BR₁B. Используем статистический метод, который сводится к расчету вероятностей содержания в полимере макромолекул различной длины. В силу закона больших чисел эти вероятности равны численным долям Q_n , следовательно, подобный анализ приводит к числовой дифференциальной функции распределения. Предполагается, что все реакции между А и В равновероятны, т. е. не зависят от молекулярной массы *n*-меров.

Макромолекула, содержащая *p* звеньев мономера ARB, образуется в том случае, когда прореагируют (*p* - 1) групп А, а одна конечная группа останется непрореагировавшей. Вероятность того, что группа А в реакционной смеси окажется прореагировавшей, равна степени завершенности реакции *X*, непрореагировавшей - (1 - *X*). Отсюда:

$$Q_n = X^{p-1}(1 - X). \quad (5.111)$$

Согласно определению $Q_n = N_p/N$, где N_p - число молекул со степенью полимеризации *p*, а *N* - общее число макромолекул. Поскольку

$$N = N_0(1 - X), \quad (5.112)$$

где N_0 - общее число функциональных групп А (молекул мономера ARB), то из (5.111) и (5.112) имеем:

$$N_p = N_0(1 - X)^2 X^{p-1}. \quad (5.113)$$

Принимая во внимание, что Q_w - массовая доля макромолекул со степенью полимеризации *p* может быть выражена как

$$Q_w = p N_p / N_0, \quad (5.114)$$

окончательно имеем:

$$Q_w = p(1 - X)^2 X^{p-1}. \quad (5.115)$$

Таким образом, среднечисловые и среднемассовые дифференциальные функции распределения полимеров, полученных поликонденсацией со степенью завершенности *X*, описываются выражениями (5.111) и (5.115). При *X* = 1 обе функции не определены, поскольку теоретически в этом случае образуется одна гигантская макромолекула.

Выражения для средних степеней полимеризации могут быть легко получены, исходя из их определения. Ранее показано, что

$$\bar{p}_n = \sum p Q_n,$$

где \bar{p}_n – среднечисловая степень полимеризации, Q_n – числовая доля макромолекул (олигомеров) со степенью полимеризации p . Вводя (5.111), получаем:

$$\bar{p}_n = \sum p X^{p-1} (1 - X). \quad (5.116)$$

Ряд (5.116) является сходящимся, так как $X < 1$, его сумма равна

$$\bar{p}_n = \frac{1}{1 - X}.$$

Это уравнение, называемое уравнением Карозерса, было получено ранее (5.92).

Далее рассмотрим среднемассовую степень полимеризации \bar{p}_w

$$\bar{p}_w = \sum p Q_w,$$

где Q_w – массовая доля макромолекул со степенью полимеризации p . Совмещая (5.115) с (5.116), получаем:

$$\bar{p}_w = \sum p^2 X^{p-1} (1 - X)^2. \quad (5.117)$$

Сумма этого ряда равна:

$$\bar{p}_w = \frac{1 + X}{1 - X}. \quad (5.118)$$

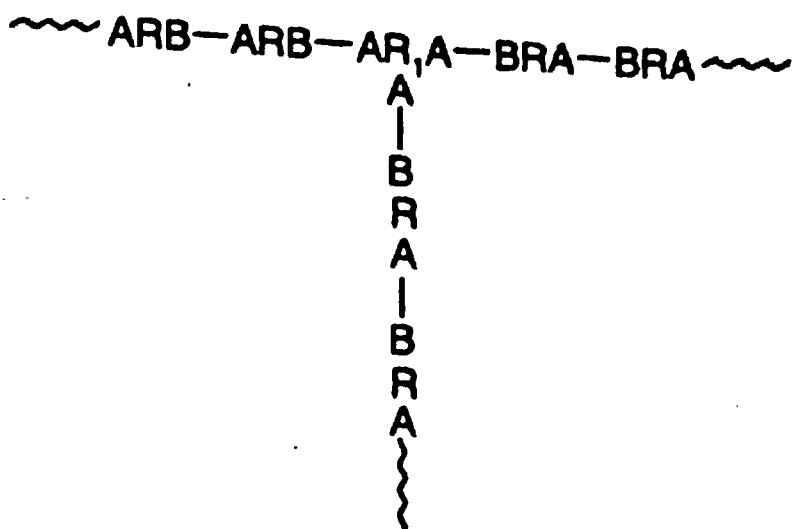
Согласно определению параметра полидисперсности,

$$\frac{\bar{p}_w}{\bar{p}_n} = 1 + X. \quad (5.119)$$

Из (5.119) следует, что в процессе поликонденсации ширина распределения возрастает, при этом параметр полидисперсности стремится к двум, что характерно для наиболее вероятного распределения Флори.

5.6.4. Разветвленные и сшитые полимеры

Рассмотренные выше линейные полимеры получают в результате конденсации мономеров с функциональностью $f = 2$. Под последней понимается число функциональных реакционноспособных групп, приходящихся на одну молекулу мономера. Если хотя бы у одного мономера $f > 2$, то в результате поликонденсации образуются разветвленные или сшитые полимеры. Разветвленного мономера AR_3 с трехфункциональным ($f = 3$) мономером A_2R_1 :



Молекулярно-массовые характеристики разветвленных полимеров описываются достаточно простыми соотношениями, полученными в результате применения статистического метода, подобно тому, как это было продемонстрировано выше для линейных полимеров. В частности, параметр полидисперсности описывается следующим выражением:

$$\frac{\bar{p}_w}{\bar{p}_n} = 1 + \frac{frX}{(frX + 1 - rX)^2}, \quad (5.120)$$

где f – функциональность «разветвляющего» мономера. Из (5.120) следует, что разветвленные полимеры являются менее полидисперсными по сравнению с линейными. При $X \rightarrow 1$ и $r \rightarrow 1$ это уравнение упрощается до:

$$\frac{\bar{p}_w}{\bar{p}_n} \cong 1 + \frac{1}{f}. \quad (5.121)$$

Параметр полидисперсности линейных полимеров при $X \rightarrow 1$ приближается к двум. Из (5.121) следует, что при сополиконденсации ARB с двух-, трех- и четырехфункциональными мономерами $\bar{p}_w/\bar{p}_n \rightarrow 1,5; 1,33; 1,25$ соответственно.

Сшитые полимеры образуются при совместной поликонденсации двух бифункциональных мономеров ARA и BR₁B с трех или более функциональными R₂V_f. На первой стадии реакции, когда образуются линейные и разветвленные олигомеры, реакционная система сохраняет текучесть. На глубоких стадиях, когда образуется сшитый полимер, текучесть реакционной массы теряется. Эта важная технологическая особенность трехмерной поликонденсации приводит к необходимости совмещать заключительную стадию реакции с формованием товарного изделия. Получаемые таким образом сшитые полимеры называются терморреактивными или терморреактопластами.

Степень завершенности реакции, при которой происходит образование нетекучего геля вследствие образования трехмерной сетки, называется точкой гелеобразования X_г. Из изложенного выше ясно, как важно знать X_г конкретной системы. Метод расчета точки гелеобразования впервые разработал Карозерс. Этот метод сводится к нахождению степени завершенности реакции, при которой степень полимеризации стремится к бесконечности. Карозерс ввел понятие средней функциональности мономеров:

$$f_{\text{ср}} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}, \quad (5.122)$$

где N_i – число молекул мономера с функциональностью f_i , $\sum N_i$ – общее число молекул мономеров, $\sum N_i f_i$ – общее число функциональных групп, участвующих в поликонденсации. Оказалось, что X_r связана с $f_{\text{ср}}$ простой зависимостью:

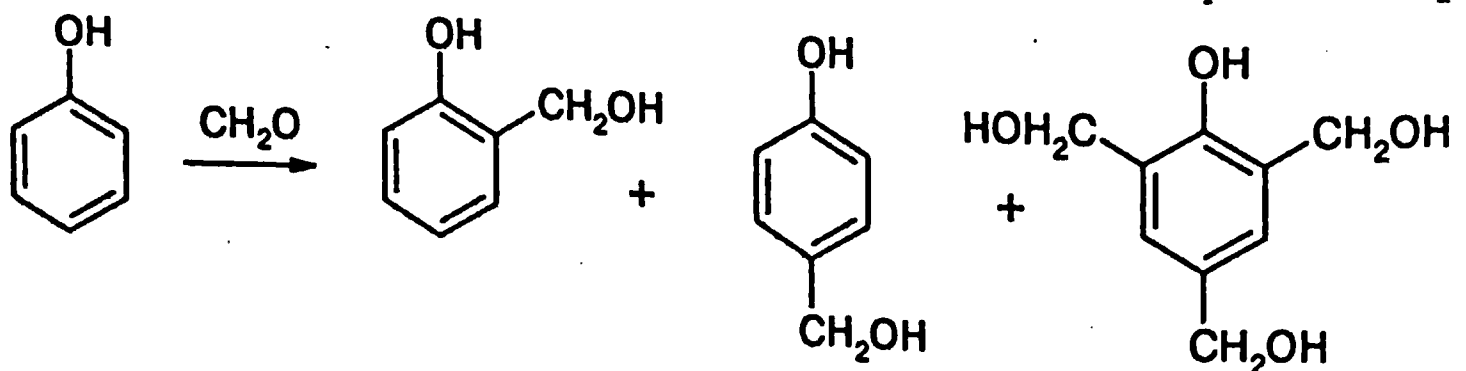
$$X_r = 2/f_{\text{ср}}. \quad (5.123)$$

Рассмотрим конкретный пример. При поликонденсации глицерина (1) и фталевой кислоты (2) $f_1 = 3$, $f_2 = 2$. Следовательно, при эквимольном количестве функциональных групп в реакции должны участвовать 2 моля глицерина и 3 моля фталевой кислоты. Это означает, что на пять молекул реагентов приходится 12 функциональных групп, и $f_{\text{ср}} = 12/5 = 2,4$. Из уравнения (5.123) следует, что для такой системы $X_r = 0,833$.

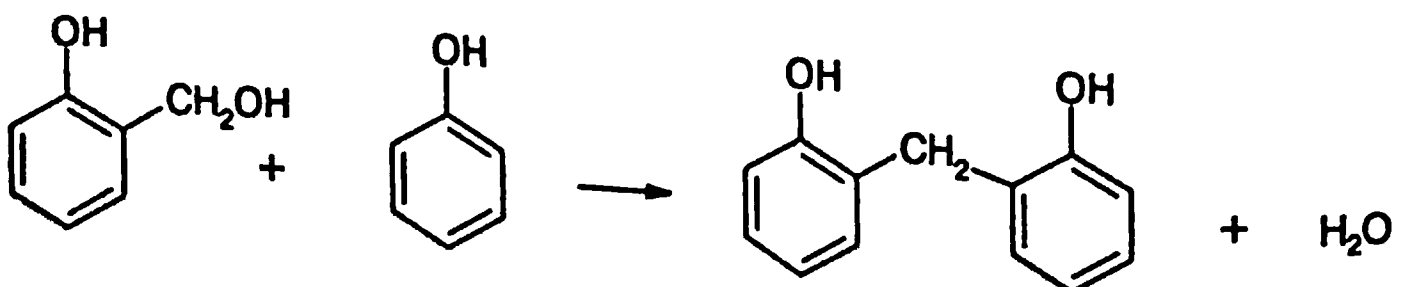
5.6.5. Фенопласты, аминопласты

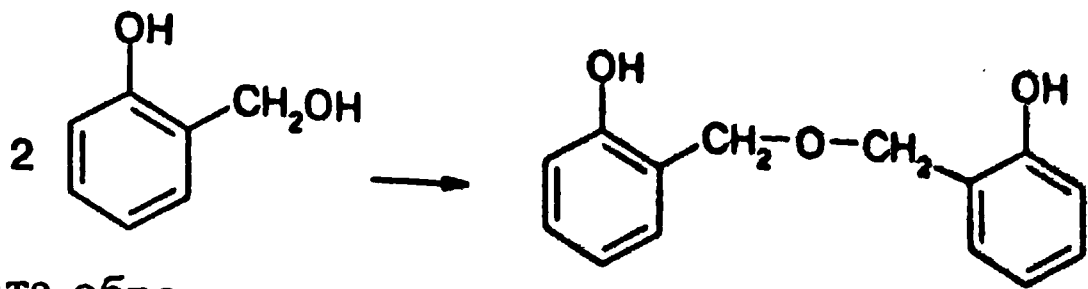
Фенолформальдегидные смолы. Фенопласты. Фенолформальдегидная смола была первым полимером, освоенным промышленным производством еще в 1909 г. Патент на ее производство был выдан Бакеланду, благодаря чему первый синтетический полимер долгое время назывался бакелитом. Термин «смола», в данном случае фенолформальдегидная, означает низкомолекулярный преполимер, т.е. растворимый продукт (олигомер), который при производстве готовых изделий сшивается с образованием трехмерного нерастворимого полимера.

Реакция между фенолом и формальдегидом катализируется как основаниями, так и кислотами. Преполимеры, получаемые при некотором избытке формальдегида в результате реакции, катализируемой сильными основаниями, называются резолами. Реакция начинается с образования фенолоспиртов:



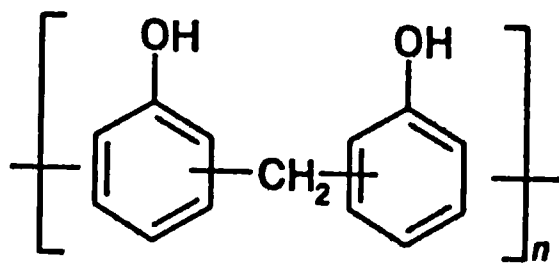
которые затем конденсируются:



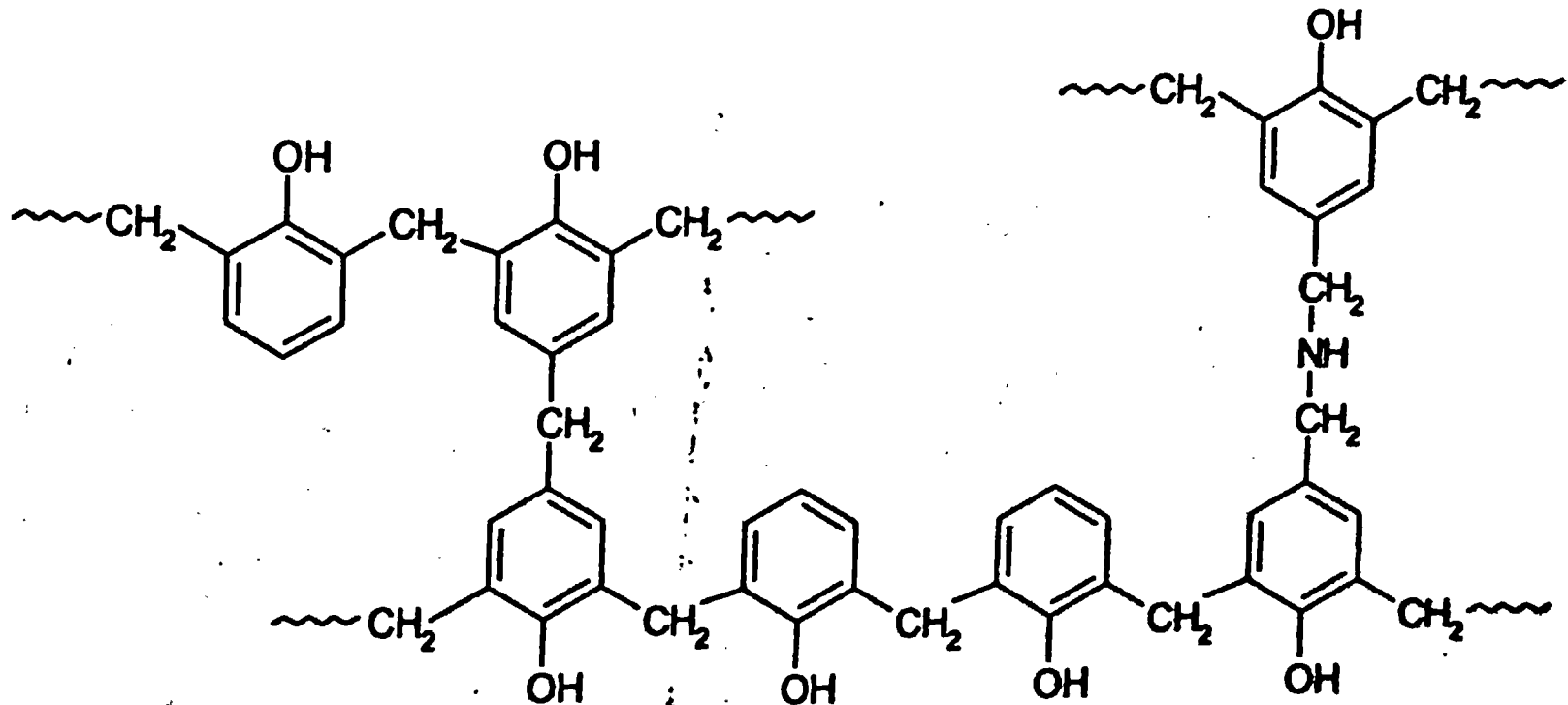


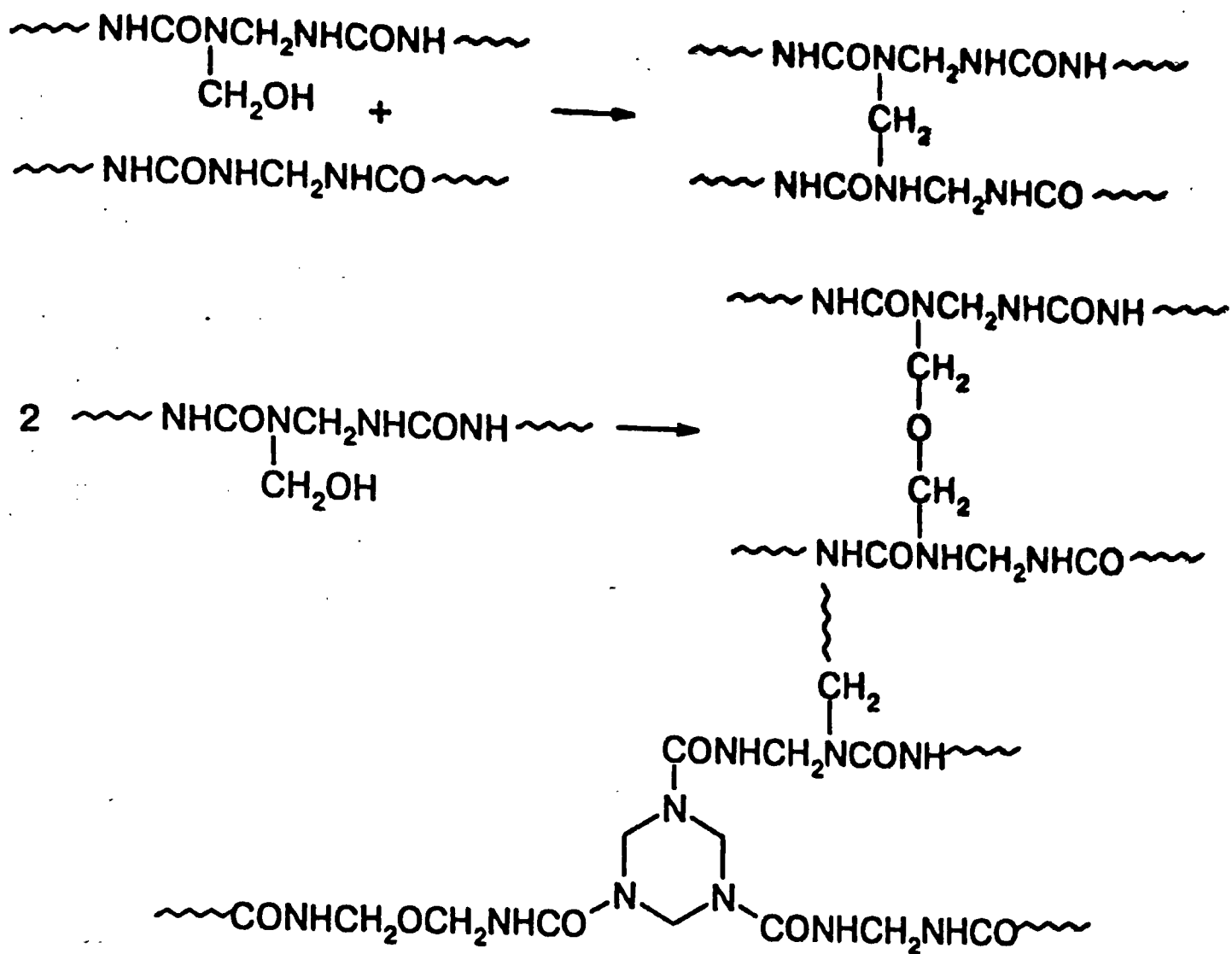
В результате образуются преполимеры-олигомеры с молекулярной массой более 10^3 и широким молекулярно-массовым распределением. Сшивание при 170°C . При образовании сшитого полимера протекают те же две реакции конденсации, что и при образовании резолов. При этом гидроксильные группы фенола практически не затрагиваются в реакции поликонденсации.

При кислотном катализе реакции между фенолом и формальдегидом образуются олигомеры, называемые новолаками или новолачными смолами, которые так же, как и в предыдущем случае, включают фенолоспирты и диоксибензилметаны различного строения и молекулярной массы. Однако, при получении новолаков, в отличие от резолов, в избытке берется фенол, поэтому ароматические ядра в основном связываются метиленовыми мостиками в орто-орто, орто-пара и пара-пара положениях. Конечный продукт реакции является линейным олигомером общей формулы:



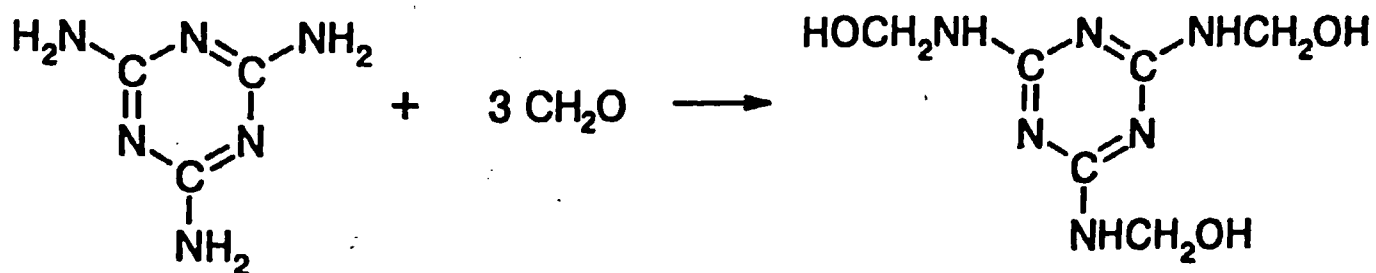
Отверждение новолачных смол обычно проводится при нагревании до 160°C в присутствии уротропина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (гексаметилентетрамина), который принимает участие в сшивке молекул олигомера. Образующиеся с его участием сшивки способны к дальнейшим превращениям в результате термического распада, в конечном итоге остаются метиленовые, бензиламинные и некоторое количество азометиленовых сшивок $-\text{N}=\text{CH}-$. Содержание последних очень мало, однако, они придают желтоватую окраску полимеру. С учетом сказанного, фрагмент структуры сшитого полимера может быть представлен следующим образом:





В приведенном выше фрагменте структуры аминопласта содержится диметилэфирная группа, эта же группа образует одну из возможных сшивок. Наличие диметилэфирной группы в аминопластах приводит к выделению формальдегида при их нагреве. Это обстоятельство имеет негативное значение с точки зрения экологии и медицины.

Меламино-формальдегидные смолы. Основные реакции образования меламино-формальдегидных смол и их последующей сшивки похожи на те, что рассмотрены выше для мочевино-формальдегидных. На первой стадии при 60–80 °С идет быстрая экзотермическая реакция образования триметилолмеламина, скорость которой практически не зависит от pH среды:

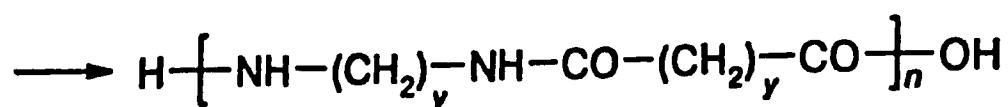
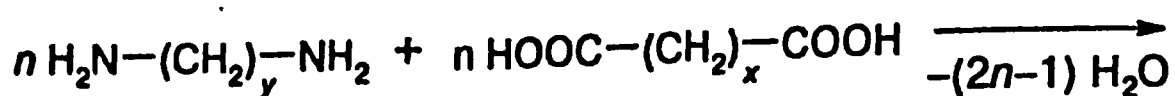
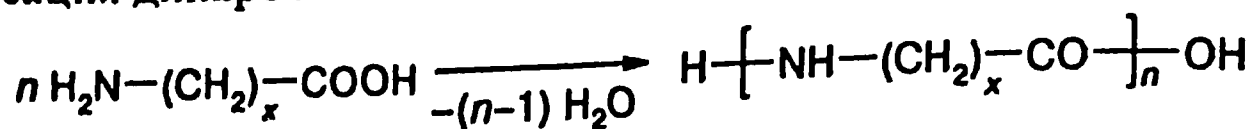


При значительном, примерно десятикратном избытке формальдегида, образуются пента- и гексапроизводные.

Конденсация метилолмеламинов проводится в слабокислой среде. В продукте поликонденсации обнаруживаются метильные и диметилэфирные группы, что подчеркивает отмеченное выше сходство в механизмах образования мочевино-формальдегидных и меламино-формальдегидных смол. Отверждение последних происходит при более низких температурах – до 100 °С.

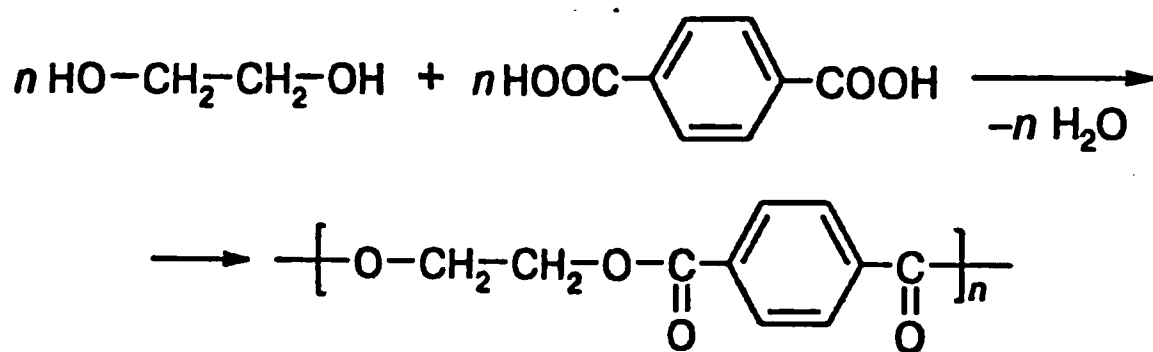
5.6.6. Полиамиды, полиэфиры, поликарбонаты

Вторым крупным производством полимеров методом ступенчатой полимеризации явилось производство полиамидов. Некоторые из этих полимеров, например поли-ε-капроамид, получают также цепной полимеризацией – ионной или гидролитической, о чем сообщалось ранее. Однако общим методом получения алифатических гибкоцепных полиамидов является поликонденсация дикарбоновых кислот и диаминов или аминокислот:

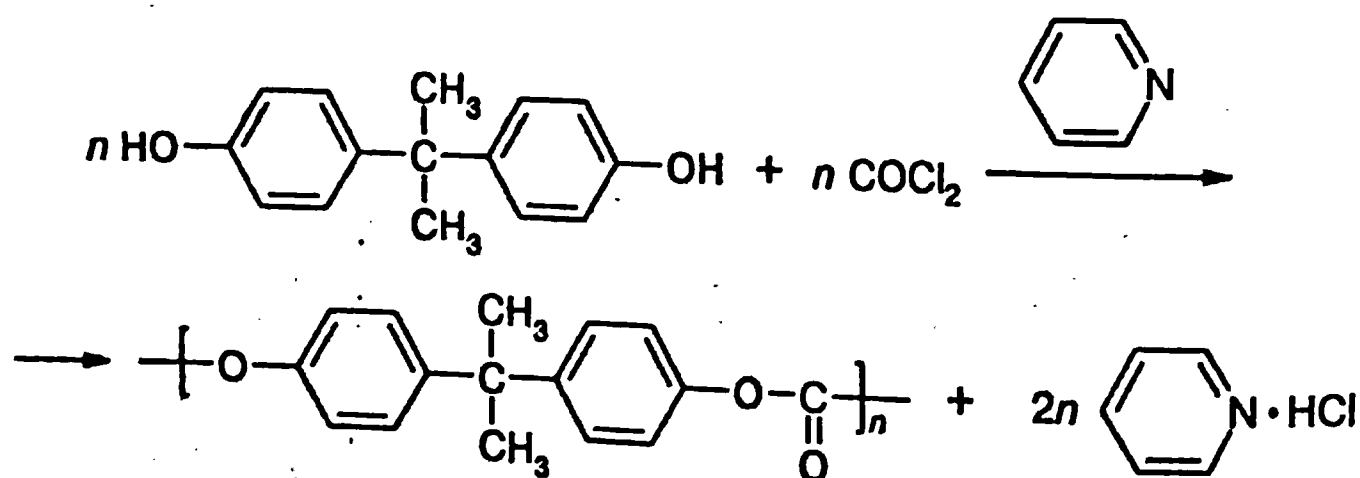


Промышленное производство полиамидов было освоено перед Второй мировой войной благодаря работам Карозерса.

Почти сразу после войны английскими химиками было освоено производство полиэфиров, наиболее известным из которых является лавсан – полимер этиленгликоля и терефталевой кислоты:



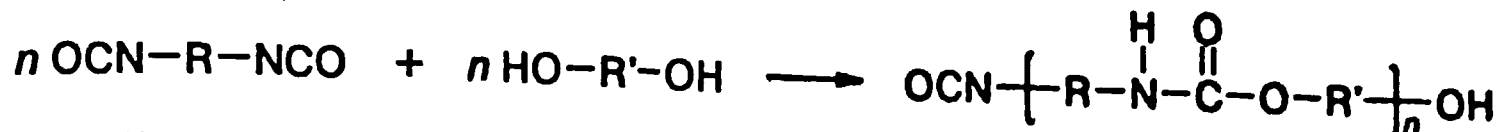
Поликарбонаты также могут быть отнесены к классу полиэфиров. Общий способ их получения состоит в реакции хлорангидридов карбоновых кислот с фосгеном. Наиболее ценным из этих полимеров является поликарбонат, получаемый из «бисфенола А»:



На основе этого полимера получают прозрачный листовый материал с уникальными свойствами: с одной стороны, в него могут забиваться гвозди, а некоторые его композиции являются пуленепробиваемыми; с другой стороны, он легко обрабатывается, например, режется обычной ручной пилой.

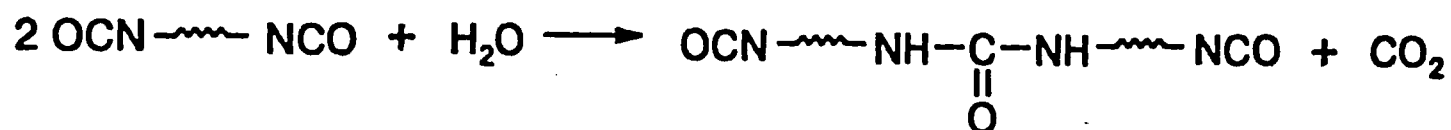
5.6.7. Полиуретаны. Полисилоксаны

Полиуретаны. Полиуретаны образуются в результате конденсации изоцианатных $-N=C=O$ и гидроксильных групп. Линейные полиуретаны образуются при поликонденсации диизоцианатов и гликолей:

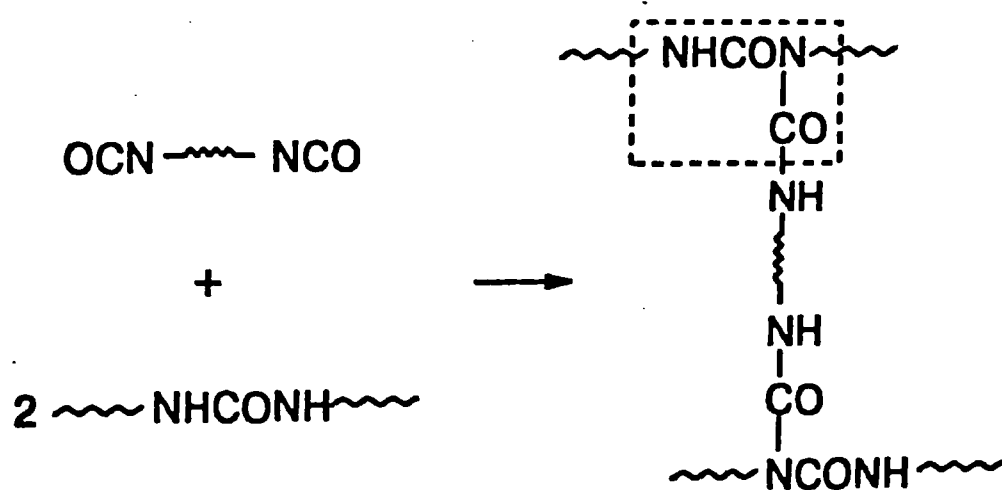


Важной особенностью реакции уретанобразования является отсутствие низкомолекулярных продуктов. В ряде случаев это позволяет получать изделия из полиуретанов методом химического формования.

Разветвленные и сшитые полиуретаны могут быть получены при поликонденсации изоцианатов и спиртов с функциональностью одного из компонентов $f \geq 3$. В рассмотренной выше реакции сшитый полимер будет образовываться при введении в реакцию смесь глицерина или три-*n*-изоцианатфенилметана. По второму способу сшитые полиуретаны получают в две стадии. На первой стадии образуется линейный полимер, имеющий на концах две изоцианатные группы, что достигается некоторым избытком соответствующего компонента в исходной реакционной смеси. Далее этот макродиизоцианат отверждается, т.е. сшивается с низкомолекулярными протоно-донорными соединениями, такими как вода, диолы, первичные и вторичные амины. При взаимодействии макроизоцианатов с водой можно выделить две последовательных реакции:



В первой из них, приведенной выше, образуется мочевина и выделяется углекислый газ. Мочевинные группы реагируют с макроизоцианатами, не вступившими в реакцию с водой с образованием биуретовых структур (выделена пунктиром на схеме), что приводит к сшиванию полимера:

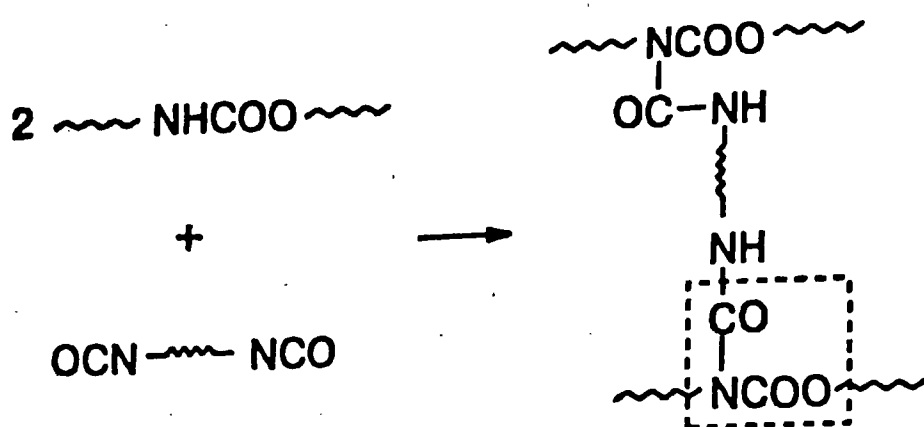


Выделяющийся CO_2 вспенивает реакционную массу благодаря протекающей параллельно сшивке макромолекул, образовавшаяся полимерная пена твердеет. Описанные выше реакции лежат в основе промышленного процесса получения пенополиуретанов. При необходимости количество мочевинных групп в цепи может быть увеличено при использовании в синтезе полиуретанов диолов в смеси с диаминами:

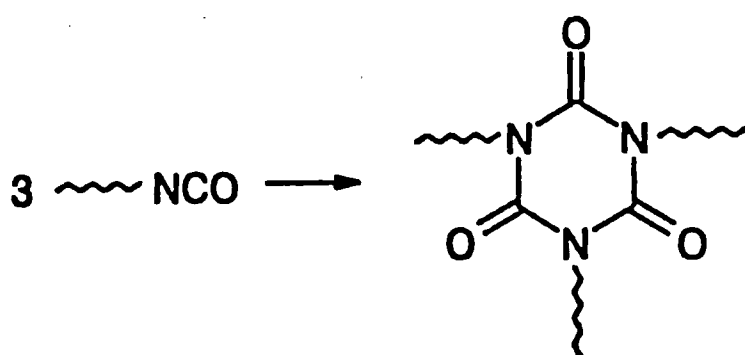


Наличие дополнительных мочевиных групп приводит к образованию более жестких продуктов в результате сшивки макрополимера макроизоцианатами.

Макроизоцианаты могут вступать в реакцию сшивки также и с уретановыми группами, хотя последние являются в данном случае менее реакционными по сравнению с мочевиной; помеченная структура называется аллофонатной:



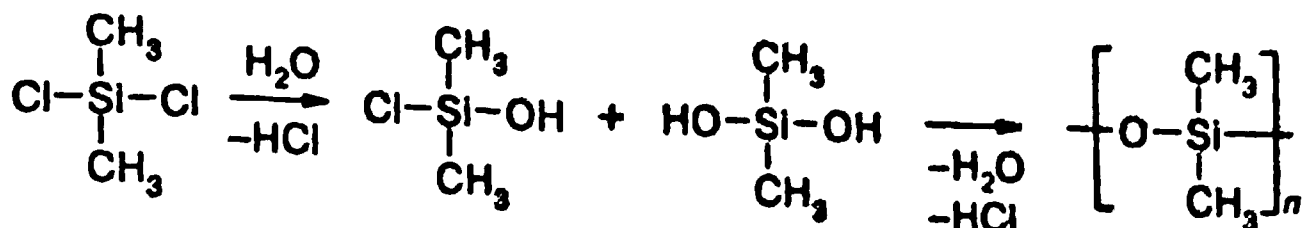
Третий путь возникновения узлов разветвления и сшивки при синтезе полиуретанов связан с тримеризацией изоцианатных групп и образованием изоциануратных циклов:



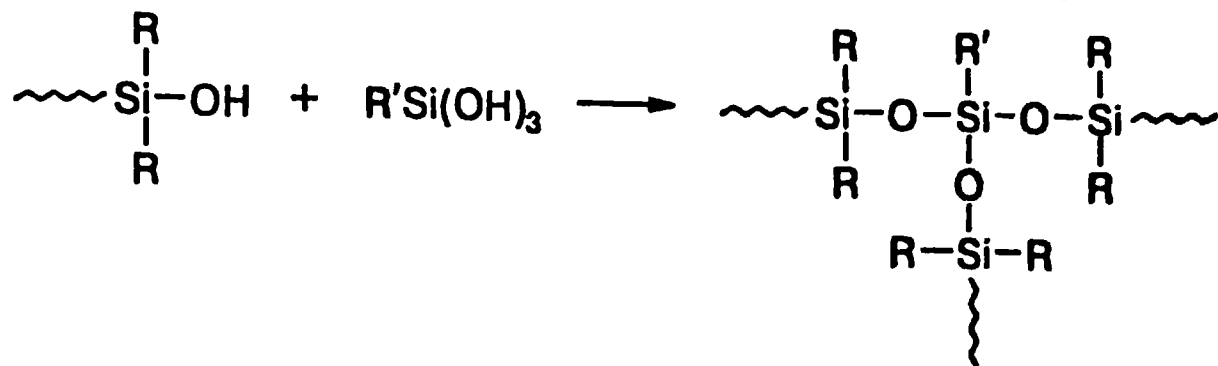
Реакция уретанобразования обычно проводится в массе, в расплаве реагентов при температурах, не превышающих 100 °С, и очень часто при температурах, соответствующих окружающей среде. Последнее особенно характерно для герметиков, широко применяемых в быту и промышленности.

Свойства полиуретанов колеблются в широких пределах – от эластомеров до жестких материалов в зависимости от исходных реагентов, частоты и типа сшивки. Наиболее часто используются толуилеандиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (для эластомеров), глицерин, гликоли – как низкомолекулярные, так и олигомерные, *m*- и *p*-фенилендиамины. Катализаторами реакции полиуретанобразования являются органические основания (амины), гидроксиды металлов, ацетилацетонаты железа, меди, ванадия и других металлов, оловоорганические соединения, например, дибутилдилаурат олова.

Полисилоксаны. Высокомолекулярные полисилоксаны получают в результате ионной полимеризации с раскрытием цикла. Более низкомолекулярные продукты могут быть получены гидролитической поликонденсацией алкилхлорсиланов. Так, дихлорсиланы гидролизуются водой с образованием моно- и дигидроксисиланов, которые далее вступают в реакцию поликонденсации, сопровождающуюся выделением HCl. Катализатором реакции являются кислоты и основания:



В данном процессе образуется достаточно большое количество циклов, что требует специальной операции по их удалению. Обычно это делается путем достаточно длительного нагревания смеси в вакууме. При получении сшитых эластомеров используют реакции конденсации силанольных групп или гидро-силилирования. В первом случае используются низкомолекулярные преполимеры, содержащие на концах гидроксильные группы, и сшивающие агенты, легко гидролизующиеся под действием следов воды или влаги воздуха до $\text{RSi}(\text{OH})_3$:

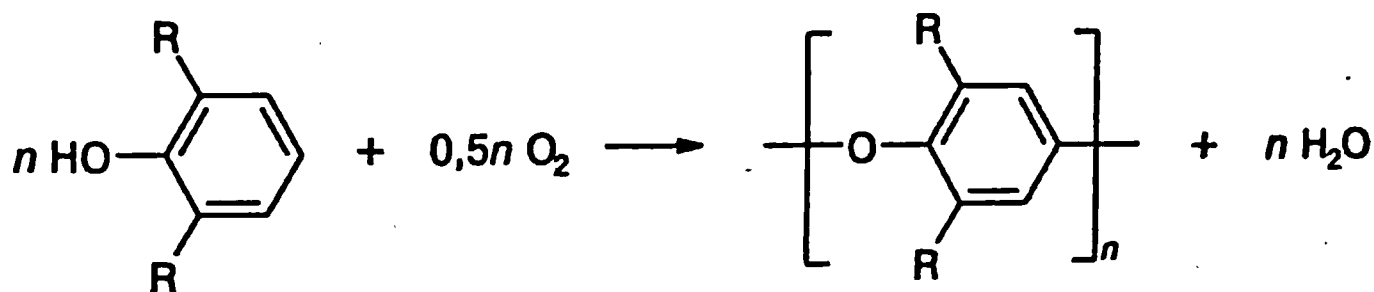


Во втором случае используют сополисилоксаны, содержащие винильные группы; сшивающими агентами являются многофункциональные гидриды кремния, катализатором – платинохлористоводородная кислота.

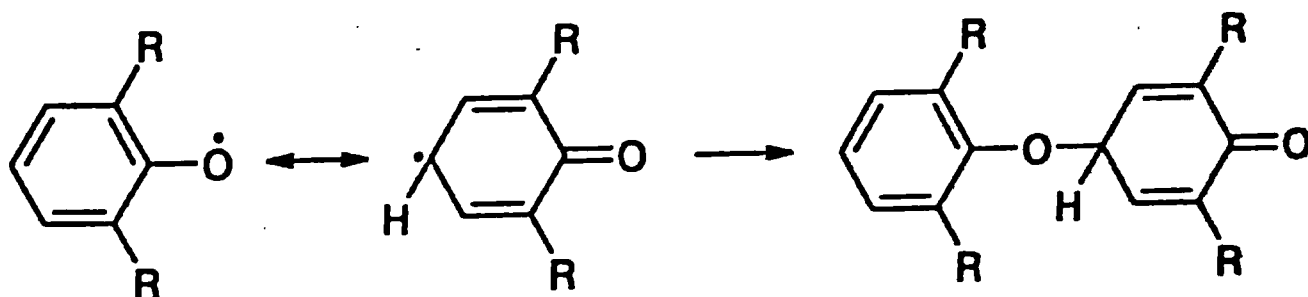
5.6.8. Жесткоцепные ароматические полимеры

Полимеры с существенно большей температурой эксплуатации и прочностью, содержащие, как правило, в цепи ароматические структуры и поэтому являющиеся жесткоцепными, появились позже рассмотренных нами ранее полимеров общего назначения.

Ароматические полиэфиры, полиэфиркетоны, полиэфирсульфоны. Ароматические полиэфиры образуются в результате окислительной поликонденсации 2,6-дизамещенных фенолов:

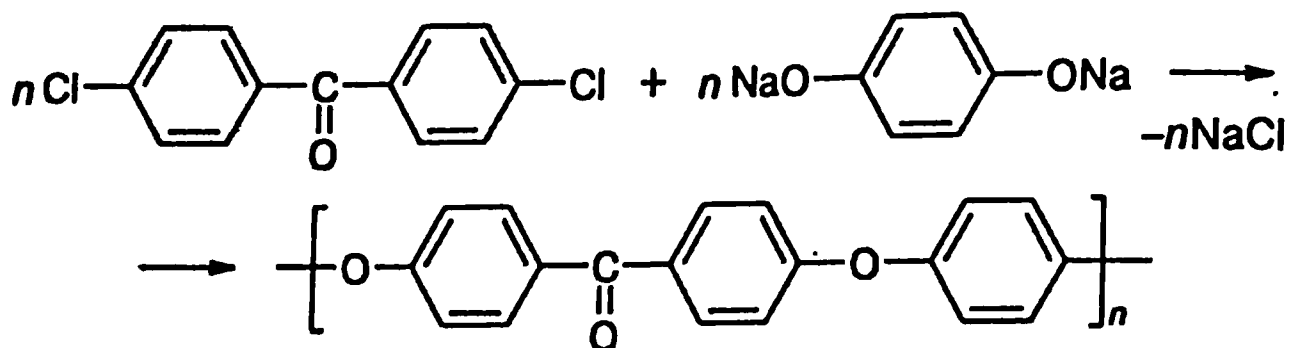


Кислород барботируется через толуольный раствор мономера при умеренной температуре (до 50°C). В качестве катализатора применяется комплекс соли меди и амина (диэтиламин, пиридин). Первичным актом является окисление фенола до феноксирадикалов:

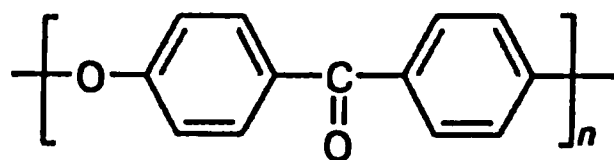


которые затем димеризуются с образованием связи С-О. Далее цепь превращений включает аналогичные реакции – окисление *n*-меров с образованием феноксирадикалов и их соединение между собой и с первичными феноксирадикалами, сопровождаемое диссоциацией термодинамически невыгодных структур. В настоящее время производится поли-*n*-фениленоксид. На его основе получают смеси с ударопрочным полистиролом и эластомерами, которые находят широкое применение в автомобильной, электротехнической и других отраслях промышленности.

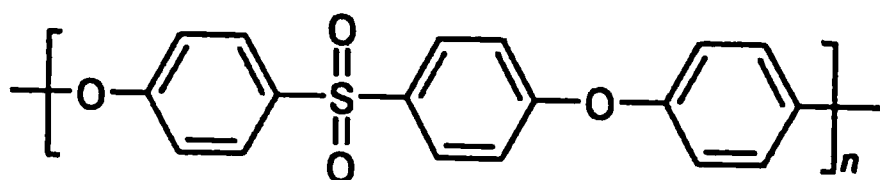
Ароматические полиэфиры могут быть также получены нуклеофильным замещением. Ниже приведена типичная реакция образования полиэфирэфиркетонов при 250 °С:



Аналогичным образом получают полиэфиркетоны:



и полиэфирэфирсульфоны при 150 °С:

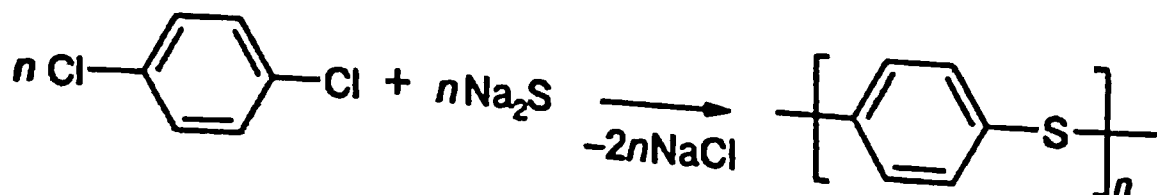


Эти реакции возможны благодаря электроноакцепторному действию групп СО и SO₂ по отношению к ароматическим ядрам.

Полиэфирэфиркетоны и полиэфиркетоны имеют T_c 143 и 165 °С, $T_{пл}$ 334 и 365 °С. Устойчивы к действию органических и водных растворителей в широком интервале рН, температура эксплуатации лежит в пределах 240–280 °С. Используются в химической, нефтяной, аэрокосмической отраслях, в агрессивных средах и при высокой температуре.

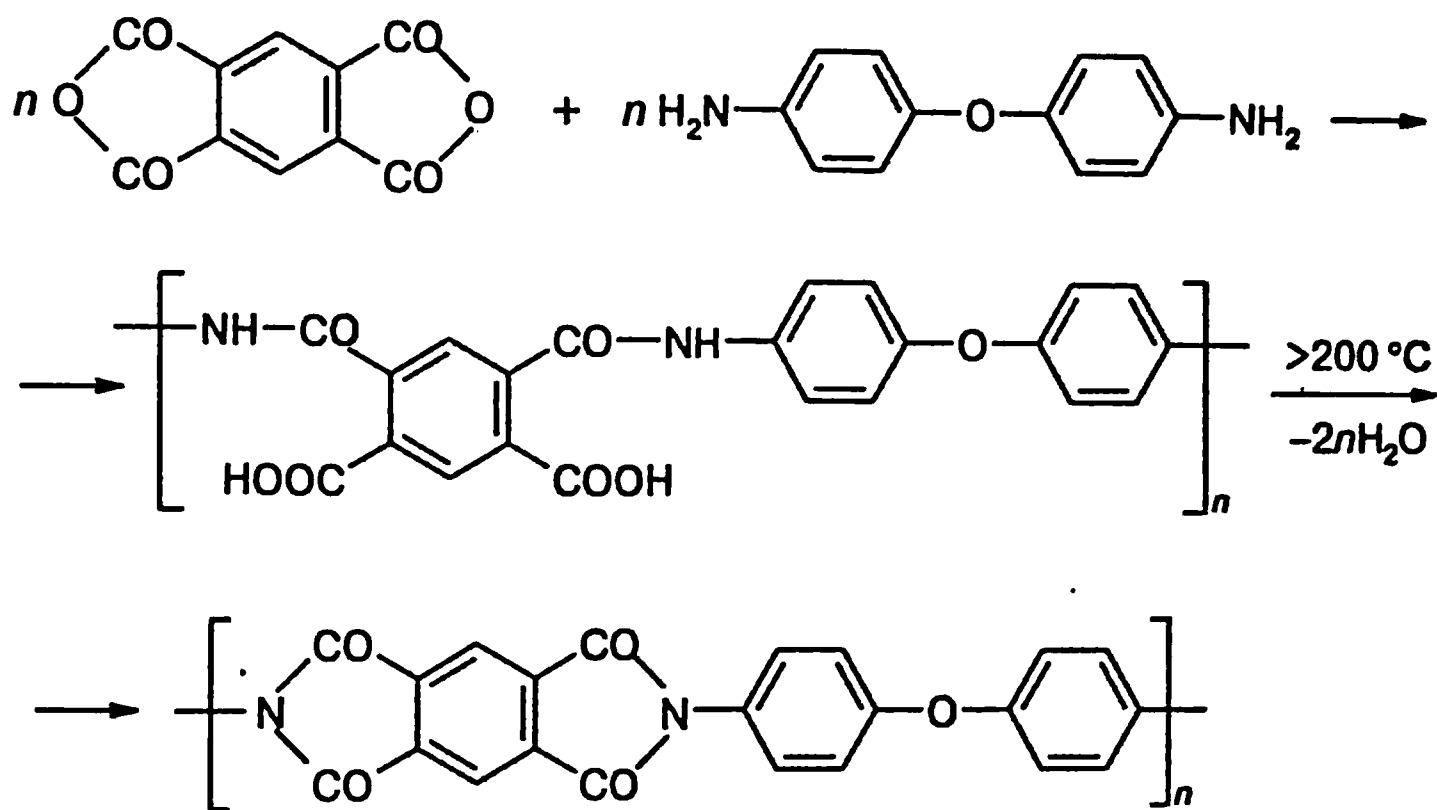
Полиэфирсульфоны могут эксплуатироваться при 150–200 °С. Полимеры аморфны, T_c 180–230 °С, имеют хорошие механические свойства благодаря жестким полимерным цепям. Химически стойки к различным рН, наличию оксидантов.

Ароматические полисульфиды. В настоящее время наибольшее применение нашел поли-*n*-фениленсульфид, производимый из *n*-дихлорбензола и сульфида натрия:

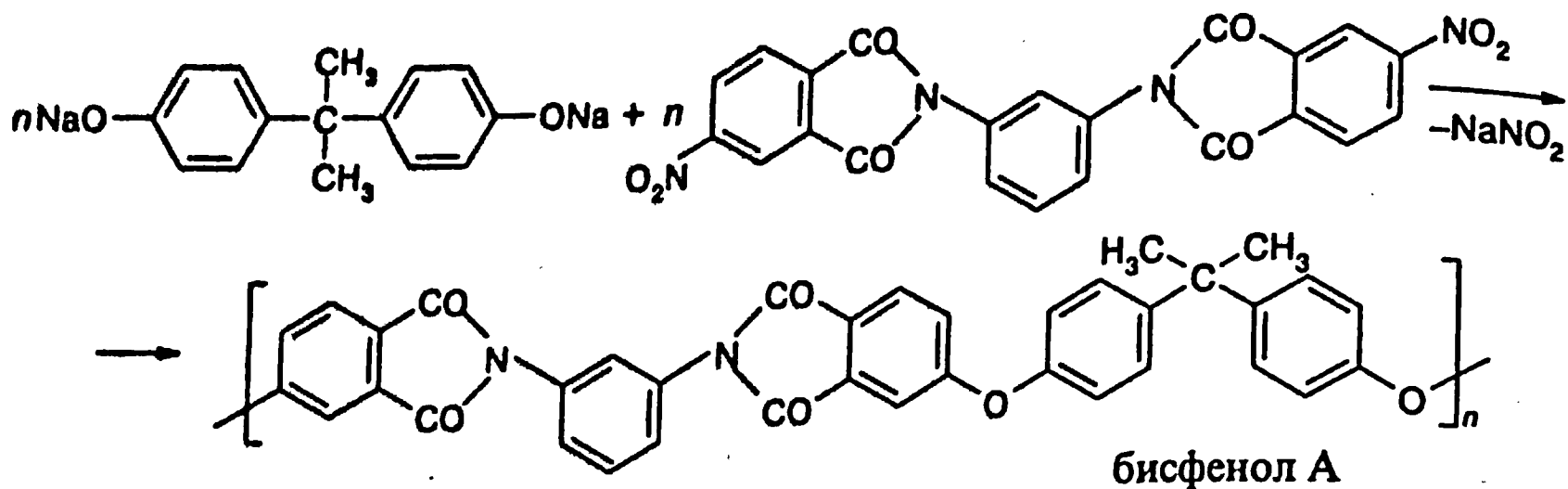


Реакция проводится при 230–250 °С в полярных растворителях. Полимер имеет степень кристалличности порядка 60–70 %, T_m 285 °С, T_c 85 °С. Верхним температурным пределом эксплуатации 200–240 °С. Устойчив к органическим и водным растворителям, а также к горению. Области применения включают автомобильную, светотехническую и многие другие отрасли промышленности, где требуются термопласты с более высокими показателями по температуре эксплуатации и прочности. Смеси ароматических полимеров с фторуглеродными полимерами используются для изготовления жаропрочных покрытий посуды, например сковород.

Ароматические полиимиды. Ароматические полиамиды получают в две стадии. Так, при взаимодействии тетрафункционального диангидрида пиромеллитовой кислоты (1,2,4,5-бензолтетракарбоновой) с 4,4-диаминодифениловым эфиром в растворе амидных растворителей при 25 °С образуется поли(N,N'-дифенилоксид)пиромеллитовая кислота, являющаяся полиамидом. Нагревание полученного полимера в твердой фазе при 200–250 °С при пониженном давлении приводит к замыканию амидного цикла и образованию поли(N,N'-дифениленоксидпиромеллитимида):

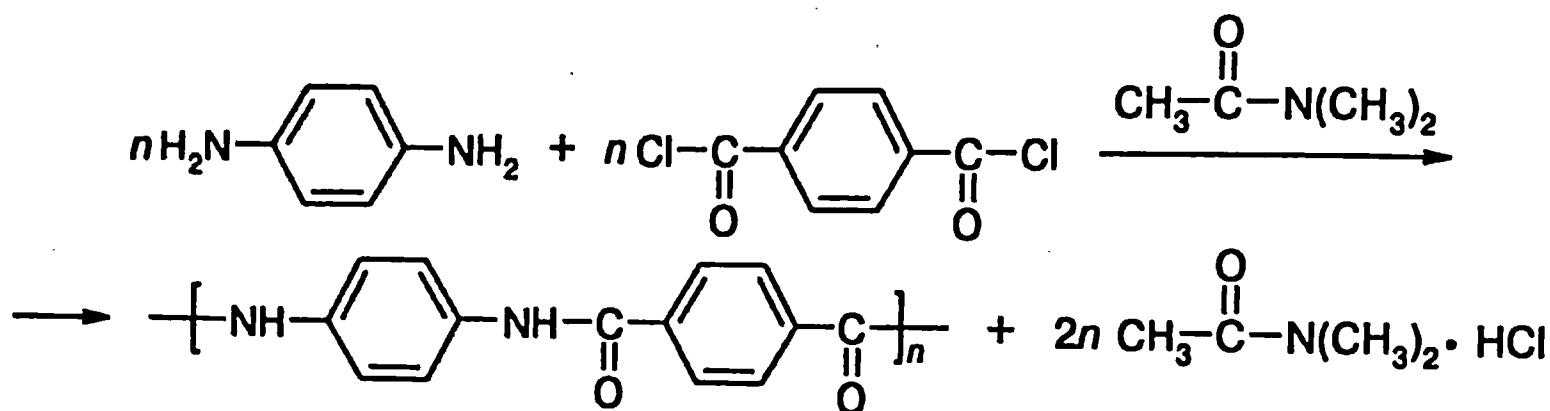


Следует подчеркнуть, что по окончании циклизации полимер теряет растворимость, поэтому процесс желательно проводить в изделии, например, в пленке или покрытии. Предельные температуры эксплуатации этого полимера достигают 300–350 °С, он устойчив ко всем растворителям и окислителям, однако, гидролитическая устойчивость оставляет желать лучшего. Слишком жесткая цепь ароматических полиимидов потребовала дополнительных приемов при синтезе годных к эксплуатации материалов. Как правило, в цепь вводятся гибкие развязки, такие как эфирная связь в приведенном выше поли-N,N'-дифениленоксидпиромеллитимиде. Используются также метиленовые, изопропильные, карбонильные, сульфоновые и другие фрагменты, не слишком ухудшающие термостабильность базового полимера. Подобный прием привел к модифицированным полиимидам, способным к переработке, например к полиэфиримидам:

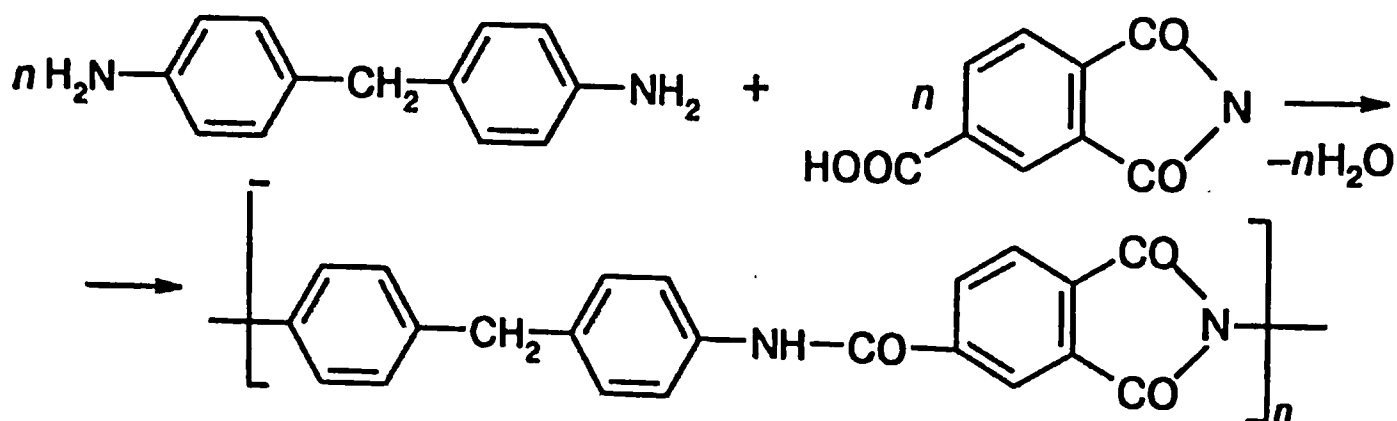


Температура стеклования этого полимера 215°C , предельная температура эксплуатации $170-180^\circ\text{C}$.

Ароматические полиамиды, полиамидоимиды. На основе первых получен известный материал «Кевлар» (поли-*n*-бензамид). В настоящее время его получают реакцией между ароматическими диаминами и дихлорангидридами. Наиболее известный пример, реализованный в промышленности, — образование поли-*n*-фенилентерефталамида из *n*-фенилендиамин и дихлорангидрида терефталевой кислоты:



Полиамидоимиды содержат в цепи амидные и имидные группы:



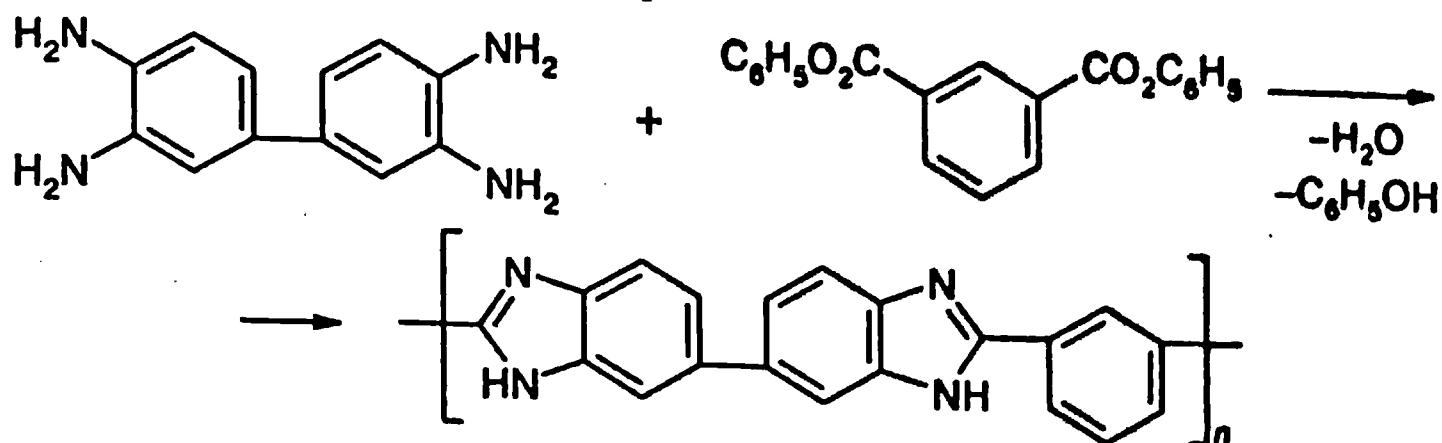
T_c этого полимера достигает $270-280^\circ\text{C}$, температура эксплуатации — до 230°C , он используется в ракетостроении, а также в машиностроении при изготовлении узлов трения.

Жесткоцепные жидкокристаллические полимеры. Условием возникновения жидкокристаллического состояния в полимерах является наличие в их цепях фрагментов с ярко выраженным асимметричным строением, чаще всего в виде жестких стержней.

Среди первых жидкокристаллических полимеров первой группы были поли-1,4-оксибензоил и ароматические полиамиды. Однако из-за плохой растворимости и слишком высокой температуры плавления они не могли быть использованы в практических целях. Поэтому были разработаны ме-

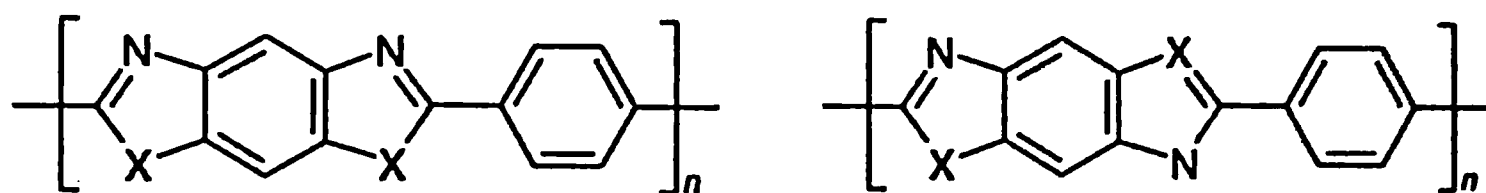
тоды модификации, направленные на некоторое снижение жесткости основной цепи, точнее, придания ей дискретного характера.

Так, был синтезирован полибензимидазол; ниже приведена реакция, используемая в производственном процессе:



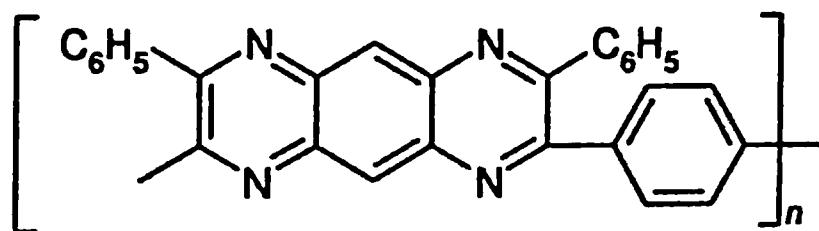
Этот полимер устойчив и может эксплуатироваться до 300°C. Макромолекулы в растворах полимера ориентированы определенным образом по отношению друг к другу, поэтому из них достаточно легко формируются высокопрочные волокна, подверженные прядению. Полученный материал используется для изготовления скафандров летчиков-высотников и космонавтов.

Подобным образом могут быть синтезированы другие полимеры с пятичленными циклами, способные к жидкокристаллическому упорядочению, например, полибензоксазолы и полибензтиазолы. Ниже представлены *цис*- и *транс*-структуры этих полимеров. Их свойства близки к свойствам полибензимидазолов.



$X = \text{O}$ или S

Из полимеров, содержащих шестичленные циклы, наиболее перспективными, по-видимому, являются полифенилхиноксалины:



которые обладают высокой химической стойкостью, хорошим комплексом механических свойств, высокой термостабильностью и потенциальной возможностью переработки через технологии термопластов (например, прессованием порошка) благодаря заметно большей температуре начала термического распада по сравнению с температурой стеклования.

5.6.9. Сверхразветвленные полимеры

Возможность образования сверхразветвленных полимеров из полифункциональных мономеров типа AR_2B_2 , где А и В реагируют лишь друг с другом, но не с подобными себе, была показана Флори еще в 1952 г. Но лишь в

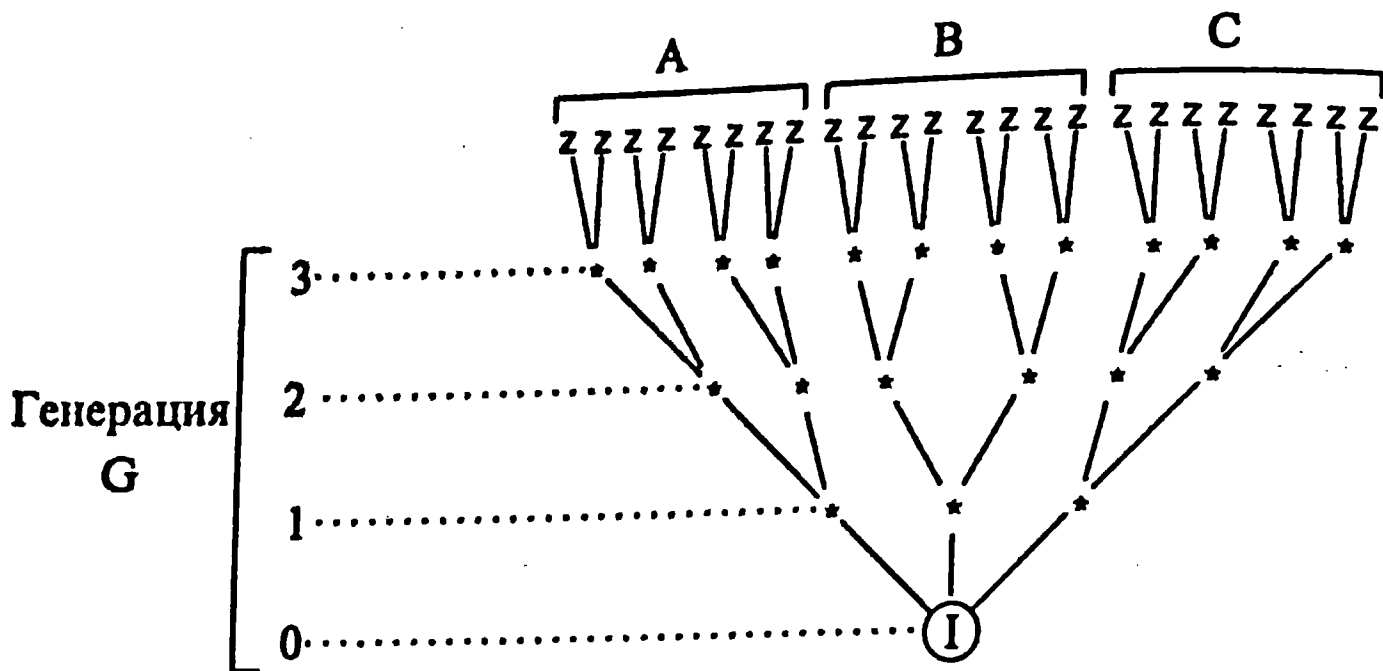


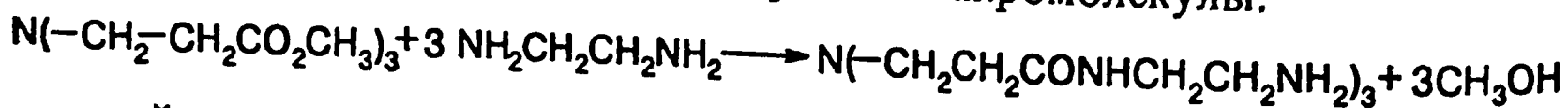
Рис. 5.16. Химический граф дендримера, состоящего из трех крон (дендронов):
 I – корень; G – поколения или поколения ветвлений; A, B, C – дендроны;
 z – терминальные (конечные) функциональные группы; * – узлы ветвлений

1980-х гг. были разработаны методы синтеза таких полимеров разной химической природы. Сверхразветвленные полимеры регулярного строения называют дендримерами. Макромолекула дендримера состоит из 1–4 крон, растущих из одного корня. Такие кроны называются дендронами (от греческого dendron – дерево). Схематическое строение дендримера, состоящего из трех крон, представлено на рис. 5.16 так называемым химическим графом.

Дендримеры обычно получают методами контролируемого многоступенчатого синтеза. Первый целенаправленный синтез полиаминоамидного дендримера был осуществлен Томалиа в 1980-х гг.* Для формирования центра или корня макромолекулы был использован аммиак, который количественно реагирует при комнатной температуре с метилакрилатом (A) по реакции Михаэля:



Образовавшееся трехфункциональное соединение после очистки было подвергнуто обработке избытком диамина (B) при комнатной температуре, в результате чего был сформирован зародыш макромолекулы:



который после очистки был обработан метилакрилатом, т. е. проведена реакция типа (A).

Далее путем последовательно повторяющихся операций:

очистка — B — очистка — A — очистка и т. д.

был получен дендример с молекулярной массой, достигающей до $7 \cdot 10^5$.

* Развитию и популяризации дендримерной химии способствовала основополагающая работа Tomalia D. A., Naylor A. M., Goddard W. A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29. 138 (1990).

Таким образом, при формировании полиамидаминного дендримера ветвление происходит на группах $-\text{NH}_2$, а повторяющимся звеном, т. е. отрезком цепи между двумя соседними узлами, является фрагмент



Степень полимеризации, т. е. число повторяющихся звеньев, число терминальных (конечных) групп легко могут быть рассчитаны из простейших экспоненциальных зависимостей, вытекающих из химического графа, приведенного на рис. 5.16. Также просто можно рассчитать размеры сферической макромолекулы дендримера, зная число генераций и длины химических связей.

Одностадийными методами из мономеров Флори получают сверхразветвленные полимеры менее регулярной структуры по сравнению с дендримерами. Считается, однако, что это обстоятельство не приводит к слишком большому отличию их свойств от свойств аналогичных по составу и молекулярной массе дендримеров. Одним из первых примеров явилась ступенчатая полимеризация 2,5,6-трибромфенола, приводящая к образованию сверхразветвленного ароматического полиэфира. Химия сверхразветвленных полимеров или дендримеров является одной из наиболее бурно развивающихся областей химии ВМС.

5.7. Общие вопросы синтеза полимеров

5.7.1. Термодинамика синтеза

Полимеризация мономера возможна при условии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (5.124)$$

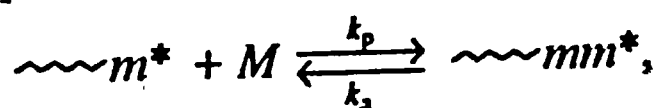
где ΔG , ΔH , ΔS – изменения функции Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении одного моля мономера в полимер, их называют, соответственно, функцией Гиббса, энтальпией и энтропией полимеризации.

При цепной полимеризации мономеров с двойными углерод-углеродными связями энтропия и энтальпия полимеризации отрицательны, что иллюстрируется данным и табл. 5.16. Условие $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ означает, что полимеризация термодинамически разрешена при температурах, меньших некоторой критической:

$$T_n = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad (5.125)$$

которая называется верхней предельной температурой полимеризации.

При $T > T_n$ и $\Delta G > 0$ полимеризация термодинамически запрещена, и возможна лишь деполимеризация макромолекул. При $T = T_n$ и $\Delta G = 0$ в системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие:



Энтальпии и энтропии полимеризации некоторых мономеров, 25 °С

Мономер	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(моль · К)
Этилен	93	155
Пропилен	84	116
Изобутилен	48	121
1,3-Бутадиен	73	89
Изопрен	75	101
Стирол	73	104
α -Метилстирол	35	110
Винилхлорид	72	—
Тетрафторэтилен	163	112
Акриловая кислота	67	—
Акрилонитрил	76,5	109
Винилацетат	88	110
Маленновый ангидрид	59	—
Метилакрилат	78	—
Метилметакрилат	56	117

где $\sim m^*$ – растущая и $\sim mm^*$ – деполимеризующаяся активные цепи; k_p и k_d – константы скорости роста и деполимеризации цепи, соответственно.

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

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

$$k_p[m^*][M] = k_d[m^*], \quad (5.126)$$

где $[m^*]$ и $[M]$ – концентрации активных цепей и мономера соответственно. Из уравнения (5.126) может быть получено выражение, связывающее константу равновесия реакции $K_{\text{равн}}$ с равновесной концентрацией мономера $[M]$:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]}. \quad (5.127)$$

Применяя к данному равновесию уравнение изотермы реакции:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{равн}} \quad (5.128)$$

и учитывая, что при равновесии $\Delta G = 0$, получаем:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}. \quad (5.129)$$

Выразив в уравнении (5.129) константу равновесия через равновесную концентрацию мономера, получаем уравнение, связывающее предельную равновесную температуру полимеризации и равновесную концентрацию мономера:

$$T_n = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M]} \quad (5.130)$$

или

$$\ln[M] = \frac{\Delta H^0}{RT_n} - \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (5.131)$$

Уравнение (5.131) позволяет рассчитывать равновесные концентрации мономера и, следовательно, предельные конверсии при любой температуре полимеризации. Из вышеизложенного ясно, что эти характеристики зависят в большей степени от энтальпии полимеризации. Из табл. 5.16 можно сделать вывод, что среди мономеров с двойными углерод-углеродными связями наиболее характерные значения энтальпии полимеризации находятся в интервале 70–90 кДж/моль. Это обеспечивает высокие предельные температуры полимеризации и весьма малые равновесные концентрации мономера. Например, предельные температуры полимеризации для чистых стирола и метилметакрилата составляют 310 и 220 °С, а их равновесные концентрации при 25 °С равны $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно.

Среди рассматриваемых мономеров наименьшими энтальпиями полимеризации обладают α -метилстирол и изобутилен (35 и 48 кДж/моль соответственно). Данное обстоятельство оказывает определенное влияние на полимеризацию этих мономеров, особенно осязаемое в случае α -метилстирола. Этот мономер не может быть превращен в полимер при температурах, превышающих 61 °С, поскольку эта температура является верхней предельной температурой полимеризации чистого мономера. Но и при более низкой температуре условия полимеризации этого мономера остаются неблагоприятными с термодинамической точки зрения. При 25 °С равновесная концентрация α -метилстирола составляет 2,2 моль/л, что соответствует предельной конверсии порядка 50 %. Рассмотренная ситуация становится еще более неблагоприятной по отношению к полимеризации карбонильных мономеров, например альдегидов, что следует из табл. 5.17. Предельные температуры полимеризации большинства альдегидов, исключая формальдегид, слишком низки.

Физические состояния: к – кристаллическое, э – высокоэластичное, ж – жидкое, г – газообразное.

Помимо верхней, существует нижняя предельная температура полимеризации. При условии $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ полимеризация возможна при

$$T > T_n = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad (5.132)$$

Энтальпии ΔH° , энтропии ΔS° , функции Гиббса ΔG°
и предельные температуры полимеризации T_n альдегидов, 25 °С

Альдегид	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль · К)	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	T_n , °С
Метаналь	ж, к	46,4	86,6	20,5	
Пропаналь	ж, к	19,4	85,5	-6,1	-48 (ж, к)
	ж, э	14,4	71	-6,8	-70 (ж, э)
Пентаналь	ж, к	26,3	106	-5,9	-25 (ж, к)
	ж, э	16,3	64	-2,7	-19 (ж, э)
Гексаналь	ж, к	32,8	136	-7,3	-32 (ж, к)

т. е. при температурах, превышающих предельную температуру полимеризации. Известными примерами являются образование линейных полимеров из восьмичленных циклов серы, селена и октаметилциклотетрасилоксана. В первых двух случаях нижние предельные температуры равны 159 и 83 °С.

Поскольку для каждого мономера существует множество предельных температур полимеризации, в научной литературе и справочниках указывается, как правило, единственная предельная температура, отвечающая чистому мономеру, концентрация которого в этом случае составляет величину порядка 10 моль/л, либо равновесной концентрации мономера, равной 1 моль/л.

При нагревании полимера до температуры, превышающей верхнюю предельную, он становится термодинамически неустойчивым, но это не означает, что данный полимер немедленно распадается до мономера. Это может

произойти лишь при случайных разрывах основной цепи или наличии в макромолекуле термически нестабильных групп или активных центров (в случае живых полимеров), инициирующих деполимеризацию.

Ряд практически значимых полимеров получается в результате цепной полимеризации циклов. С другой стороны, при ступенчатой полимеризации образование циклов является побочной нежелательной реакцией. Термодинамические характеристики реакций, связанных с раскрытием или образованием циклов, в значительной мере определяются степенью напряжения последних. На рис. 5.17 приведены энергии напряжения циклов, отнесенные к одной группе CH_2 , которые были рассчитаны, исходя из раз-

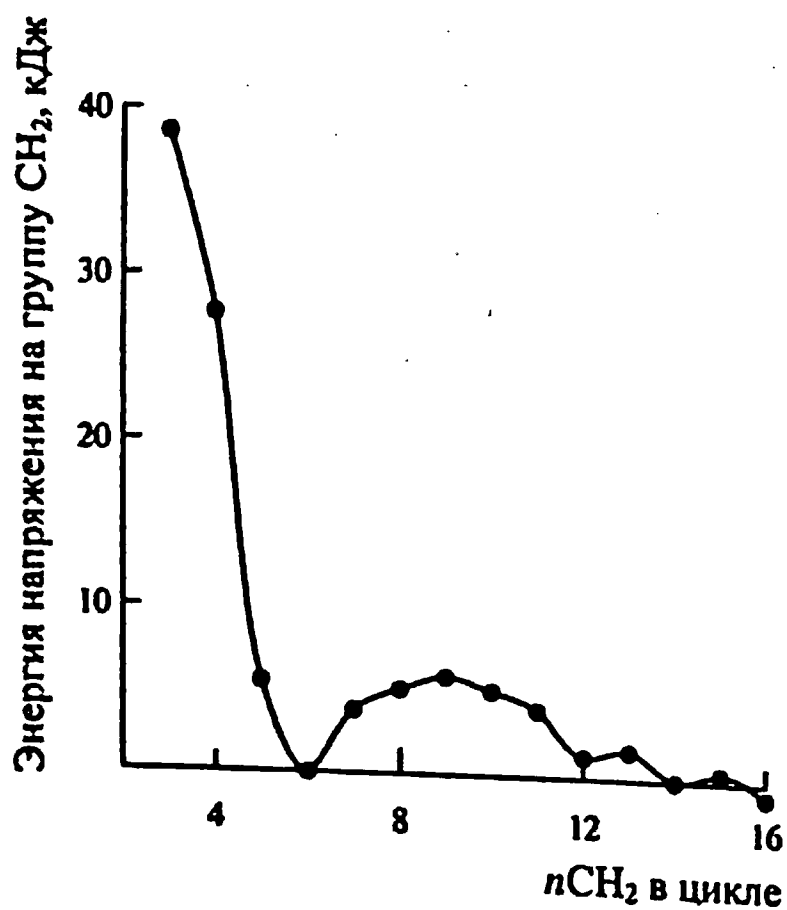


Рис. 5.17. Удельная энергия напряжения в циклоалканах

Энтальпии ΔH° , энтропии ΔS° , функции Гиббса ΔG° полимеризации циклоалканов при 25 °С

n	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль · К)	ΔG° , кДж/моль
3	-113,0	-69,1	-92,5
4	-105,1	-55,3	-90,0
5	-21,2	-42,7	-9,2
6	2,9	-10,5	5,9
7	-21,8	-15,9	-16,3
8	-34,8	-3,3	-34,3

ности теплот сжигания циклов и линейных алканов нормального строения. Видно, что максимально напряженными являются трех- и четырехчленные циклы, в меньшей степени напряжены семи-, одиннадцатичленные циклы. Следовательно, перечисленные циклы будут склонны к полимеризации, но при поликонденсации их образование менее вероятно по сравнению с другими циклами. Наименее напряженными являются пяти- и шестичленные циклы, а также большие циклы с числом групп CH_2 , большим 11. Из этого можно заключить, что все упомянутые циклы будут относительно инертны в полимеризации, а в поликонденсации вероятность образования пяти- и шестичленных циклов будет максимальной. В отношении больших циклов такой прогноз будет необоснован, т. к. вероятность их образования зависит также от кинетического фактора.

В табл. 5.18 приведены термодинамические характеристики полимеризации циклов с образованием линейного полиметилена. Значения свободной энергии полимеризации указывают на то, что полимеризация шестичленных циклов термодинамически запрещена, все остальные циклы подвержены полимеризации, причем их активности возрастают в ряду $3,4 > 8 > 5,7$. Нетрудно видеть, что этот вывод в основном совпадает с тем, что сделан выше на основании данных о напряженности циклов.

Исходя из рассмотренного, чтобы свести образование циклов при поликонденсации к минимуму, следует руководствоваться двумя правилами:

избегать таких мономеров, которые могут привести к образованию шестичленных циклов;

проводить поликонденсацию при максимально высоких концентрациях мономеров, что увеличивает вероятность образования линейного полимера по сравнению с циклами (первая реакция бимолекулярна, вторая – мономолекулярна).

5.7.2. Сопоставление ионной и радикальной полимеризации

В целом радикальная полимеризация изучена более полно и глубоко по сравнению с ионной из-за значительных трудностей, встречающихся при экспериментальном исследовании последней вследствие больших скоростей и сильного влияния примесей, а также наличия ярко выраженных индивидуальных особенностей.

Наиболее существенные отличия в кинетике полимеризации связаны с порядками скорости по концентрации инициатора и мономера. Из (5.9), (5.72), (5.79) следует, что при радикальной полимеризации

$$V \sim [I]^{1/2}[M], \quad (5.133)$$

катионной

$$V \sim [I][IX][M]^2, \quad (5.134)$$

где $[IX]$ – концентрация соинициатора;

анионной

$$V \sim [I][M]^2. \quad (5.135)$$

Второй порядок по концентрации мономера в ионной полимеризации обусловлен тем, что мономер влияет на скорость двух элементарных реакций – инициирования и роста, тогда как в радикальной полимеризации – лишь на последнюю. Разница в порядках по скорости инициирования связана с тем, что в радикальной полимеризации эта реакция бимолекулярна, в ионной – мономолекулярна. Последнее обстоятельство указывает на то, что при ионной полимеризации гель-эффект отсутствует «по определению» (поскольку он связан с диффузионно-контролируемой реакцией двух растущих цепей).

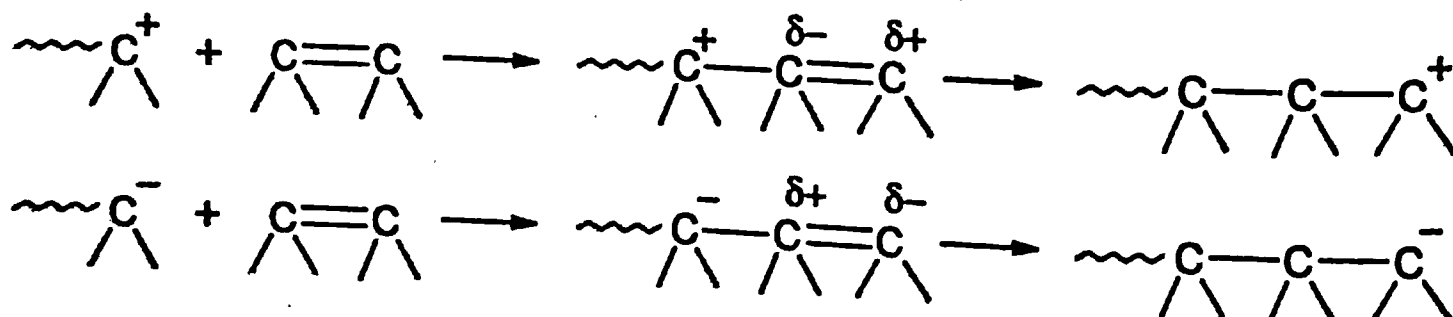
Скорость ионной полимеризации, как правило, намного превышает скорость радикальной полимеризации, тогда как степень полимеризации обычно в несколько раз меньше. Если последнее обусловлено примесями и специфическими механизмами передачи цепи, то первое связано:

с большей на 2–3 порядка стационарной концентрацией активных центров;

с большей на 2–3 порядка константой скорости роста, которая равна для стирола $3,5 \cdot 10^6$, $1,3 \cdot 10^5$ и 36 л/(моль · с) при катионной, анионной и радикальной полимеризации соответственно (в первых двух случаях – на свободных ионах);

с меньшей величиной константы скорости реакции обрыва или отсутствием этой реакции при живой ионной полимеризации.

Существенно большие константы скорости роста свободных макроионов по сравнению с макрорадикалами объясняется поляризацией двойных связей мономеров ионами в переходном состоянии, что способствует снижению энергии активации и повышению значения частотного фактора:



Большая, примерно на порядок, константа скорости реакции роста макрокатионов по сравнению с макроанионами объясняется тем, что в первом случае в образовании новой связи участвует свободная связывающая орбиталь карбкатиона, во втором – несвязывающая орбиталь карбаниона.

Характерной особенностью ионной полимеризации является влияние полярности растворителя на скорость реакции роста, что, в первую очередь, обусловлено изменением степени диссоциации ионной пары. Этот эффект особенно значителен для анионной полимеризации, где противоионом является катион металла. Такой противоион имеет большую плотность заряда (по сравнению с противоионом в катионной полимеризации) и достаточно прочно связан с карбанионом. Поэтому разделение ионной пары, достигаемое за счет ее сольватации полярным растворителем, приводит к возрастанию константы скорости роста на несколько порядков.

Карбкатион связан менее прочно с противоионом по сравнению с карбанионом, разделенность ионов в ионной паре значительна в любом растворителе, поэтому последний оказывает сравнительно небольшое влияние на константу скорости роста.

В радикальной полимеризации влияние среды на скорость реакции роста несравненно меньше, чем в ионной, хотя в отдельных случаях наблюдались эффекты, сопоставимые по величине с эффектами растворителя в катионной полимеризации. Однако они не являются общими, поскольку относятся к мономерам основного характера – (мет)акриловым эфирам, амидам, кислотам и нитрилам, винилпиридинам, при полимеризации которых в присутствии протонных и апротонных (льюисовых) кислот константы скорости реакции роста возрастают в несколько раз, иногда на порядок и более*.

5.7.3. Об общности процессов псевдоживой полимеризации

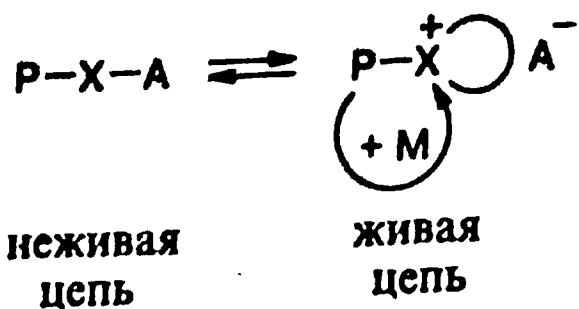
Почти полвека известна идеальная живая анионная полимеризация, включающая две элементарные реакции – инициирования и роста цепи. Радикальная псевдоживая полимеризация была открыта лишь в конце 1980-х гг. XX в., но уже к настоящему времени ясно, что сосуществование растущих (живых) и нерастущих (неживых) цепей в равновесии друг с другом – явление, общее для цепной полимеризации. Отметим наиболее яркие примеры.

1. В псевдоживой радикальной полимеризации, детально рассмотренной в разд. 5.1.7, превращение растущих цепей в нерастущие, и наоборот, происходит в результате обратимого ингибирования.

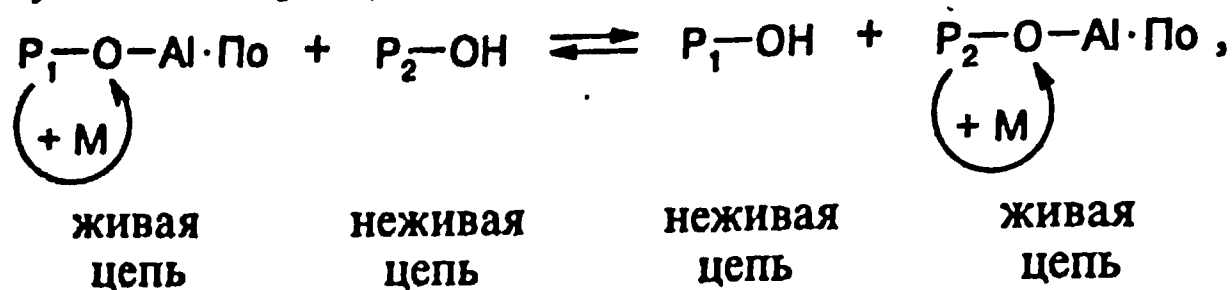
2. В карбкатионной полимеризации превращение растущих цепей в нерастущие, и наоборот, чаще всего происходит в результате коллапса ионной пары, сопровождаемого регенерацией кислоты Льюиса.

3. В катионной полимеризации гетероциклов, например тетрагидрофурана, сосуществуют в равновесии ионные и ковалентные концевые группы макромолекул, из которых активными являются вторые:

* Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 265 с.

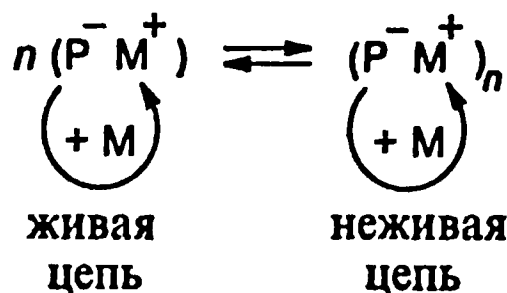


4. При полимеризации эпоксидов и лактонов, инициируемой алюминий-порфиринами в присутствии доноров протонов типа спиртов или карбоновых кислот, имеет место обратимый перенос активной конечной группы между растущими и нерастущими цепями:

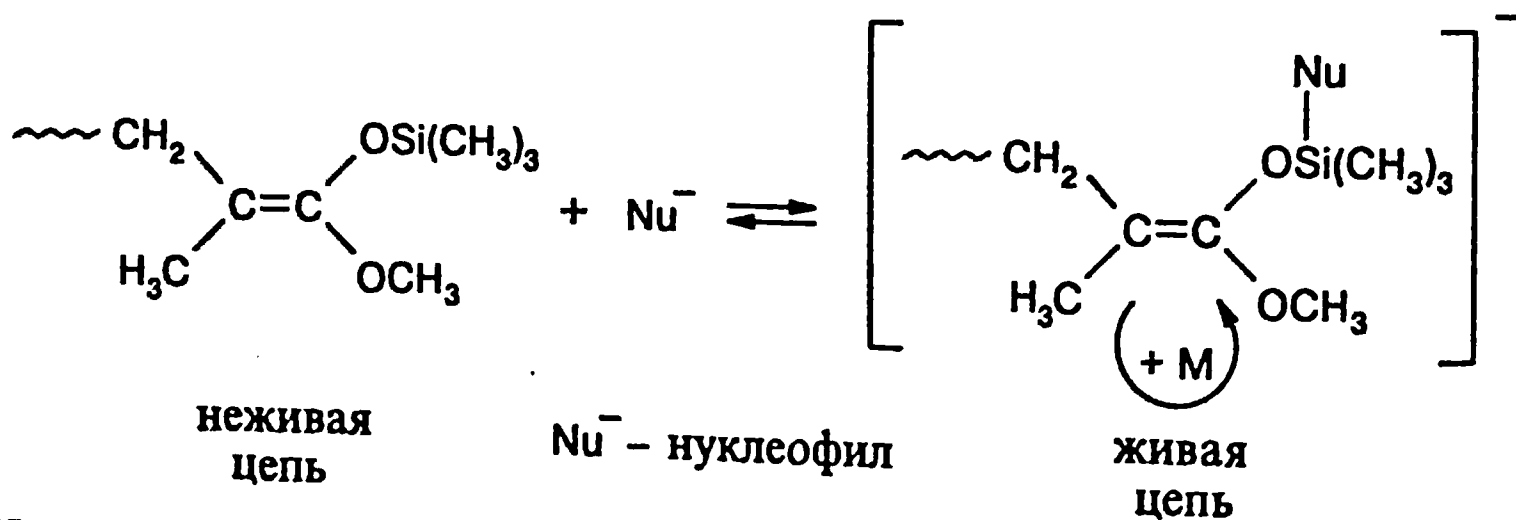


где $Al \cdot Po$ – алюминийпорфирин, P_1, P_2 – полимерные цепи.

5. При анионной полимеризации, инициируемой алкилами металлов, существует равновесие между активными неассоциированными и неактивными ассоциированными макроионами:



6. К настоящему времени доказано, что в полимеризации с переносом группы также сосуществуют растущие и нерастущие цепи, находящиеся в равновесии:



Из рассмотренных примеров становится ясно, что псевдоживая полимеризация является гораздо более общим процессом по сравнению с идеальной живой полимеризацией, которая в карбанионном варианте реализована лишь для стирола, диенов и (мет)акрилатов (в полярных растворителях). Общее между ними состоит в отсутствии необратимых процессов ограничения материальной цепи, отличие – в равновесии между живыми и неживыми цепями в первом случае. Если рассматривать идеальную живую и псевдожи-

вую полимеризации с общих позиций, то их скорости могут быть выражены близкими уравнениями:

$$V_{\text{идп}} = k_p [m^*] [M] = k_p [N_p] [M], \quad (5.136)$$

$$V_{\text{пжп}} = k_p [m^*] [M] = \frac{k_p [N_p] [M]}{1 + K}, \quad (5.137)$$

где $[m^*]$ – концентрация растущих цепей, N_p – общая концентрация макромолекул, K – константа равновесия процесса дезактивации – активации растущих цепей. При $K = 0$ уравнения совпадают.

ГЛАВА 6. ЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Под сополимеризацией подразумевается совместная полимеризация двух или более мономеров. Сополимеризация является наиболее доступным и эффективным способом модификации свойств и, тем самым, расширения номенклатуры полимерных материалов. Из более чем 100 млн. т синтетических полимеров, выпускаемых ежегодно в мире, около 1/3 составляют сополимеры. Существуют три механизма влияния сомономерных звеньев на свойства сополимера:

1. Подавление кристаллизации полимера. В этом случае используются небольшие количества сомономера – до 10%. Такой прием часто применяется при получении полимерных материалов из олефинов.

2. Увеличение энергии когезии цепей, т. е. межмакромолекулярного взаимодействия за счет введения полярного сомономера. При этом одновременно уменьшается гибкость цепей.

3. Внутримолекулярная пластификация, т. е. уменьшение межмакромолекулярного взаимодействия за счет введения неполярного объемного сомономера, «раздвигающего» цепи.

Первый и третий увеличивают пластичность полимерного материала, улучшают его перерабатываемость. Второй приводит к увеличению температуры размягчения полимера (теплостойкость) и возрастанию прочности. Очень часто путем сополимеризации можно кардинально изменить растворимость полимера. Так, известно, что резиновый клей является раствором каучука в бензине или другом углеводороде. В то же время резиновые шланги используют в автомобилях для подачи бензина без видимых последствий для них. В последнем случае применяется не просто каучук – полимер диена, а его сополимер с акрилонитрилом – одним из наиболее полярных мономеров. В результате каучук, содержащий 15–20% полярных звеньев в цепи, перестает растворяться и набухать в бензине, сохраняя при этом свое наиболее ценное свойство – эластичность.

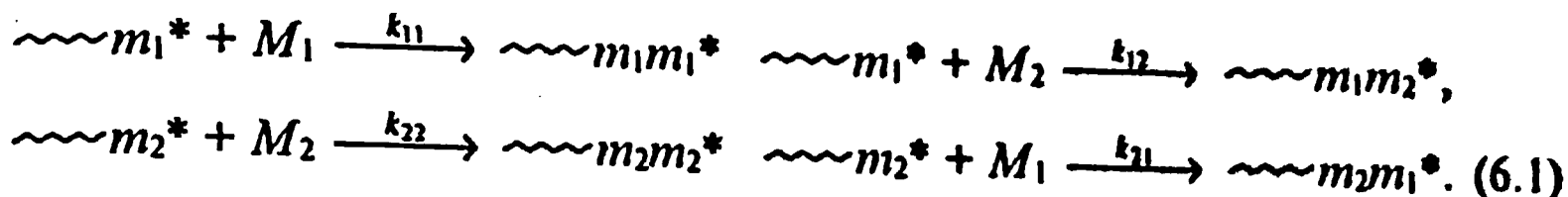
6.1. Количественная теория сополимеризации

6.1.1. Кривые состава сополимера и относительные активности мономеров

Около 90% сополимеров, получаемых в промышленности, являются двухкомпонентными. Соответствующая сополимеризация называется двухкомпонентной или бинарной. Трехкомпонентные сополимеры распространены меньше, но очень важны в практическом отношении, соответствующая сополимеризация называется терполимеризацией, а сополимеры – терполимерами.

Количественные соотношения, описывающие состав и строение сополимера, являются общими для радикальной и ионной сополимеризации, т. е. могут быть получены безотносительно к природе активных центров на концах растущих цепей. Существует две наиболее общие модели сополимеризации, условно называемые моделями конечного и предконцевого звена. Считается, что первая модель применима к сополимеризации 80–90% реальных

систем. Эта модель, называемая моделью Майо–Льюиса, исходит из того, что реакционная способность активного центра на конце растущей цепи определяется лишь природой концевой группы. Исходя из этого постулата, необходимо рассматривать четыре элементарных реакции роста цепи с участием двух мономеров M_1 и M_2 и двух типов растущих цепей $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$, отличающихся природой концевой группы (значок * может означать радикал, катион или анион):



Уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси, может быть получено двумя методами – кинетическим и статистическим. В первом предполагается установление стационарного состояния, выражаемого условием равенства скоростей перекрестного роста:

$$k_{12}[m_1^*][M_2] = k_{21}[m_2^*][M_1]. \quad (6.2)$$

Состав сополимера определяется отношением скоростей исчерпания мономеров:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]}. \quad (6.3)$$

Для того, чтобы избавиться от активных центров, используем уравнение (6.2):

$$[m_1^*] = \frac{k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2]}. \quad (6.4)$$

Подставив (6.4) в (6.3) и умножив числитель и знаменатель полученного выражения на произведение $k_{12} \cdot k_{21}$, окончательно получаем:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (6.5)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – ключевые константы теории сополимеризации, называемые относительными активностями мономеров. Они показывают, во сколько раз скорость взаимодействия активного центра растущей цепи со «своим» мономером больше по сравнению с «чужим». Другими словами, они характеризуют избирательность реакции роста при сополимеризации. Абсолютные концентрации мономеров в уравнении (6.5) могут быть заменены на относительные, т. е. мольные доли:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2} \cdot \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_2 f_2 + f_1}, \quad (6.6)$$

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

Уравнения (6.5) и (6.6) описывают текущий состав сополимера, т. е. сополимера, образуемого в данный момент сополимеризации. Это уравнение обычно используют на начальном этапе сополимеризации для определения r_1 и r_2 . В этом случае сополимеризацию проводят до 5–7% превращения, поэтому изменением относительных концентраций мономеров можно пренебречь. Тогда отношение $[M_1]/[M_2]$ или $[f_1]/[f_2]$ принимается равным исходному, т. е. задаваемому, а текущий состав сополимера принимается равным составу всего сополимера, образованного на начальной стадии сополимеризации, так называемому валовому составу, т. е.:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\Delta[M_1]}{\Delta[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]}, \quad (6.7)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – концентрации звеньев M_1 и M_2 в сополимере, образованном на начальной стадии сополимеризации.

При определении значений относительных активностей мономеров уравнение (6.6) обычно записывается в виде явной зависимости r_1 или r_2 , например:

$$r_2 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2}. \quad (6.8)$$

Согласно методу пересечений Майо–Льюиса, строится ряд прямых в координатах $r_2 - r_1$. При этом каждой паре значений $f_1, f_2 - F_1, F_2$ отвечает одна прямая. Область их пересечения включает точку, которая соответствует истинным значениям r_1 и r_2 ; размер области характеризует ошибку определения. По методу Файнемана–Росса данные по составу представляются в виде

прямой в координатах $\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} - \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$. Отрезок, отсекаемый по оси

ординат, дает r_2 , угловой коэффициент прямой – r_1 . Применение метода наименьших квадратов позволяет, наряду с r_1 и r_2 , объективно охарактеризовать погрешности их определения.

В настоящее время используются численные методы, являющиеся развитием так называемого метода «подобранной кривой».

Графическую зависимость состав сополимера – состав мономерной смеси принято называть кривой состава сополимера. Обычно она строится по данным сополимеризации до малых конверсий (5–7%). Ниже приведено уравнение кривой состава, которое легко может быть получено из уравнения состава:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}. \quad (6.9)$$

Вид кривых состава, которые приведены на рис. 6.1, закономерно связан со значениями r_1 и r_2 и в определенной степени характеризует микроструктуру сополимера.

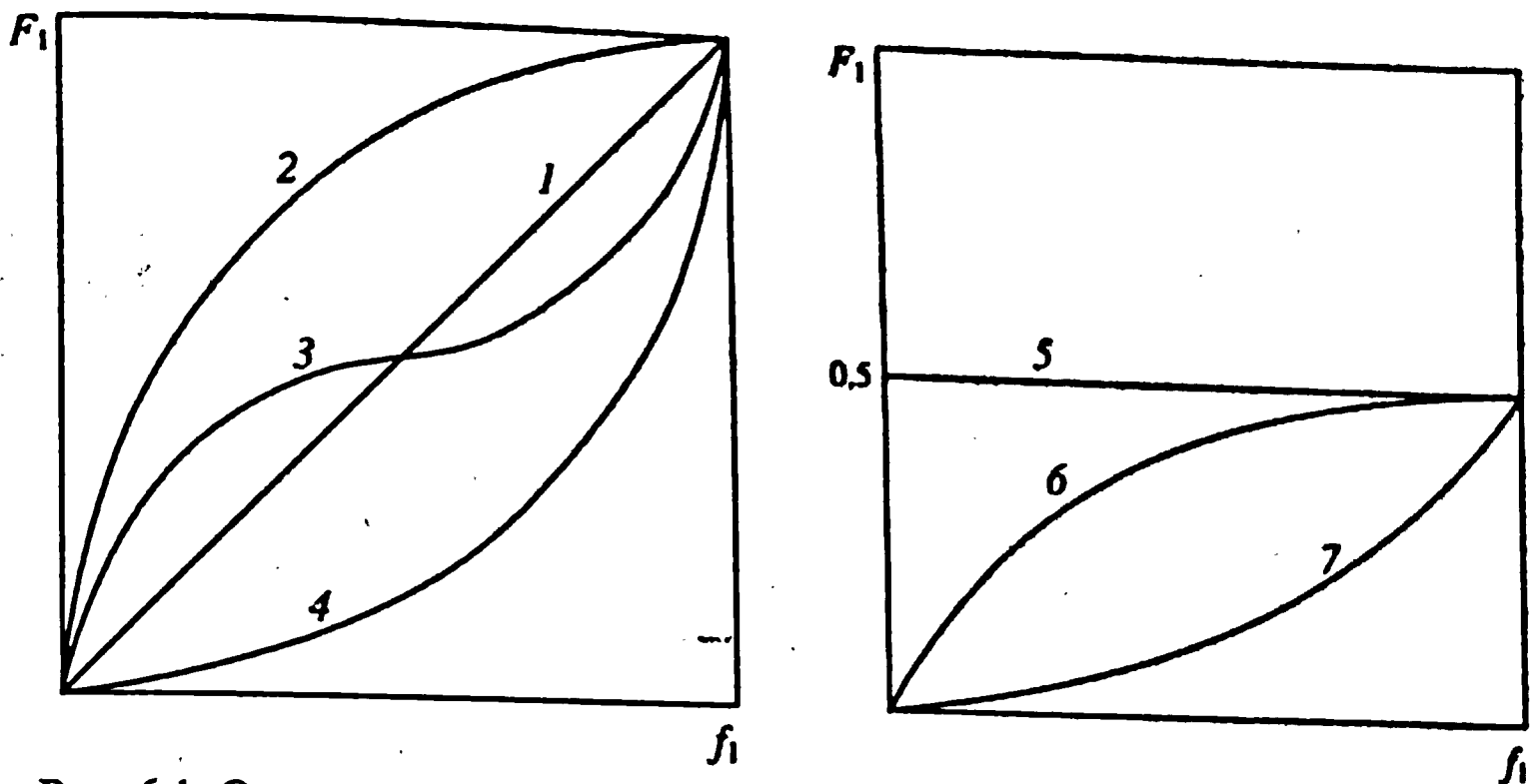


Рис. 6.1. Основные типы кривых состава сополимеров; F_1, f_1 – мольные доли мономера M_1 в сополимере и мономерной смеси:

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

Кривая 1 относится к идеальной азеотропной сополимеризации, при которой состав образующегося сополимера равен составу мономерной смеси, а распределение мономерных звеньев в цепи сополимера определяется законом случая, при этом $r_1 = r_2 = 1$.

Таблица 6.1

Доля последовательностей различной длины из мономера 1 (Q_{1n}) в эквимольных сополимерах различных типов

n число звеньев M_1 в последовательности	1	2	3	4	5
Случайный сополимер $r_1 = r_2 = 1$	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03
Случайный сополимер $r_1 \cdot r_2 = 1$	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03
Статистический сополимер $r_1 \cdot r_2 < 1, r_1 < 1, r_2 > 1$	0,655	0,223	0,0746	0,025	0,0084
Статистический сополимер $r_1 < 1, r_2 < 1$	0,864	0,118	0,016	0,0022	0,0003
1 – акрилонитрил – бутилакрилат; $r_1 \approx 1, r_2 \approx 1$; 2 – винилхлорид – этилен; $r_1 = 3,6, r_2 = 0,24$; 3 – акрилонитрил – метилметакрилат; $r_1 = 0,22, r_2 = 1,15$; 4 – стирол – акрилонитрил; $r_1 = 0,394, r_2 = 0,063$					

К идеальной относят также сополимеризацию, когда $r_1 \cdot r_2 = 1$, но при $r_1 > 1, r_2 < 1$ или $r_1 < 1, r_2 > 1$. В данной сополимеризации (кривые типа 2, 4) распределение мономерных звеньев в цепи сополимера также является случайным (табл. 6.1).

Кривые состава типа 3, 7 и в меньшей степени 6, а также 2 и 4 при $r_1 \cdot r_2 < 1$, характерны для сополимеризации, в результате которой образуются так называемые статистические сополимеры. В данном случае распределение звеньев в цепи также не является строго регламентированным, но определенные тенденции, например чередование звеньев, могут быть выражены достаточно ярко. В целом распределение звеньев случайных и статистических сополимеров, хотя и является хаотическим, но отличается заметно (см. табл. 6.1).

Преимущественное чередование звеньев характерно для сополимеризации с S-образными кривыми состава 3 с азеотропной точкой, в которой состав сополимера равен составу мономерной смеси. В этом случае $r_1 < 1, r_2 < 1$. Предельным случаем является регулярное чередование звеньев, когда $r_1 = 0, r_2 = 0$, а кривая состава 5 является прямой линией, параллельной оси абсцисс, делящей ось ординат пополам, что отвечает единственно возможному составу сополимера 1:1. S-образные кривые состава, а также кривая 5 характерны для радикальной сополимеризации и обусловлены проявлением полярного фактора реакционной способности и донорно-акцепторным взаимодействием.

Кривые 6 и 7 относятся к сополимеризации мономеров, из которых один не способен к гомополимеризации вследствие стерических причин. К таким мономерам относятся 1,2-дизамещенные этилена, в частности малеиновый ангидрид.

При сополимеризации практически всегда $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ и почти никогда $r_1 > 1, r_2 > 1$. Последнее означало бы образование длинных блоков последовательностей звеньев M_1 и M_2 , а случай $r_1 \gg 1, r_2 \gg 1$ означал бы раздельную гомополимеризацию мономеров. Известны лишь несколько подобных исключений, природа которых не всегда понятна.

6.1.2. Состав и микроструктура сополимера. Статистический подход

Уравнения состава сополимера могут быть получены более строгим — статистическим методом без каких-либо исходных допущений, как это было сделано выше, которые предполагают равенство скоростей перекрестного роста. Кроме того, этот метод позволяет количественно охарактеризовать микроструктуру цепи случайных и статистических сополимеров. Один из вариантов такого описания предложен Алфреем и Голдфинером, которые рассчитали вероятности образования последовательностей одинаковых звеньев разной длины, т. е. $\sim m_2(m_1)_n m_2$ и $\sim m_1(m_2)_n m_1$.

Очевидно, что вероятности образования тех или иных последовательностей звеньев в цепи равны произведению вероятностей соответствующих

элементарных актов. Вероятность той или иной элементарной реакции равна ее скорости, деленной на сумму скоростей всех элементарных реакций с участием рассматриваемого типа активного центра. При бинарной сополимеризации возможны лишь две реакции роста с участием каждого из типов активных центров. Тогда вероятности реакций мономеров M_1 и M_2 с растущими цепями, оканчивающимися мономерным звеном M_1 , описываются следующими соотношениями:

$$P_{11} = \frac{V_{11}}{V_{11} + V_{12}} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1]}{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{12}[m_1^*][M_2]} = \frac{r_1}{r_1 + [M_2]/[M_1]}, \quad (6.10)$$

$$P_{12} = \frac{V_{12}}{V_{11} + V_{12}} = \frac{k_{12}[m_1^*][M_2]}{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{12}[m_1^*][M_2]} = \frac{1}{r_1[M_1]/[M_2] + 1}. \quad (6.11)$$

$$P_{11} + P_{12} = 1. \quad (6.12)$$

Вероятности P_{12} и аналогичная ей P_{21} , которая будет рассмотрена далее, называются переходными вероятностями, так как в результате соответствующих реакций меняется природа конечного звена растущей цепи. Обозначим вероятность образования последовательности, содержащей n звеньев M_1 , как Q_{1n} . Тогда, исходя из сказанного выше:

$$Q_{1n} = P_{11}^{n-1}P_{12} = P_{11}^{n-1}(1 - P_{11}). \quad (6.13)$$

Очевидно, что при большом числе последовательностей в макромолекулах сополимера величина Q_{1n} равна доле данных последовательностей из мономера M_1 . Это следует, в частности, из того, что:

$$\sum_1^{\infty} Q_{1n} = P_{12} \sum_1^{\infty} P_{11}^{n-1} = 1, \quad (6.14)$$

с учетом $P_{11} < 1$. Относительное содержание мономера M_1 в последовательностях по отношению к его общему количеству определяется следующим образом:

$$nQ_{1n} / \sum_1^{\infty} nQ_{1n} = nP_{11}^{n-1}P_{12}^2. \quad (6.15)$$

Важное значение имеет такая характеристика, как среднее содержание звеньев в последовательности \bar{n}_1 или средняя длина последовательности. Она является средневзвешенной величиной

$$\bar{n}_1 = Q_{11} + 2Q_{12} + 3Q_{13} + \dots + nQ_{1n} \quad (6.16)$$

или с учетом (6.13)

$$\bar{n}_1 = P_{12}(1 + 2P_{11} + 3P_{11}^2 + \dots + nP_{11}^{n-1}). \quad (6.17)$$

Поскольку

$$P_{12} \sum_1^{\infty} n P_{11}^{n-1} = \frac{P_{12}}{(1 - P_{11})^2}, \quad (6.18)$$

окончательно получаем:

$$\bar{n}_1 = 1/P_{12}. \quad (6.19)$$

Аналогичные соотношения могут быть получены для последовательностей из мономера M_2 :

$$P_{22} = \frac{r_2}{r_2 + [M_1]/[M_2]}, \quad (6.20)$$

$$P_{21} = \frac{1}{r_2 [M_2]/[M_1] + 1}. \quad (6.21)$$

Доля последовательностей из M_2 :

$$Q_{2n} = P_{22}^{n-1} P_{21} = P_{22}^{n-1} (1 - P_{22}). \quad (6.22)$$

Относительное содержание мономера M_2 в последовательностях:

$$n Q_{2n} / \sum_1^{\infty} n Q_{2n} = n P_{22}^{n-1} P_{21}^2. \quad (6.23)$$

Средняя длина последовательности из M_2 :

$$\bar{n}_2 = 1/P_{21}. \quad (6.24)$$

Полученные исходя из простой теории вероятности соотношения позволяют получить уравнение состава сополимера, а также количественно охарактеризовать его микроструктуру. Первое может быть сделано практически сразу через уравнение Голдфингера, которое получается делением (6.19) на (6.24):

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} = \frac{P_{21}}{P_{12}}. \quad (6.25)$$

Подставив в (6.25) выражения (6.11) и (6.21), окончательно имеем:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]} \quad (6.26)$$

или

$$Y = \frac{1 + r_1 X}{1 + r_2/X}, \quad (6.27)$$

где $Y = F_1/F_2 = \Delta[M_1]/\Delta[M_2]$, $X = f_1/f_2 = [M_1]/[M_2]$. Уравнения (6.5), (6.6) и (6.27) легко переходят друг в друга, т. е. идентичны.

Вернемся к микроструктуре сополимера. В табл. 6.1 приведены данные по относительному содержанию гомоследовательностей, т. е. последовательностей, состоящих из мономеров одного типа для случайного и статистического сополимеров.

Из табл. 6.1 видно, что в статистическом сополимере по сравнению со случайным больше относительное содержание одиночных звеньев. Особенно это заметно для сополимеров, при образовании которых преобладает перекрестный рост вследствие $r_1 < 1$, $r_2 < 1$. Микроструктура сополимера количественно характеризуется его триадным составом, экспериментально определяемым методом ЯМР. Поскольку триады 112 и 211 или 221 и 122 методом ЯМР неразличимы, то обычно находится их суммарное содержание. Используя изложенный выше подход, для триад, центрированных M_1 , можно показать:

$$F_{111} = (1 - P_{12})^2, \quad (6.28)$$

$$F_{112} + F_{211} = 2P_{12}(1 - P_{12}), \quad (6.29)$$

$$F_{212} = P_{12}^2 \quad (6.30)$$

при $F_{111} + F_{112} + F_{211} + F_{212} = 1$.

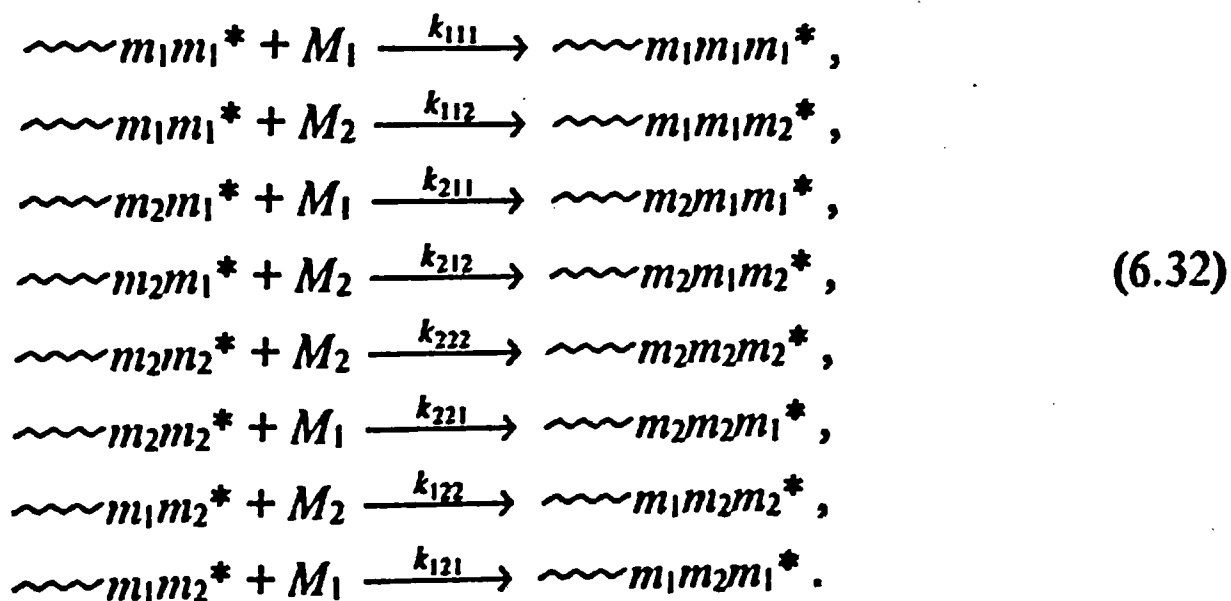
Аналогичные выражения могут быть получены для триад, центрированных M_2 .

Исключая концентрации мономеров из уравнений (6.10), (6.11) и (6.25), можно получить соотношение:

$$P_{12} = \frac{1 - [4F_1^2(1 - r_1r_2) - 4F_1(1 - r_1r_2) + 1]^{0.5}}{2F_1(1 - r_1r_2)}, \quad (6.31)$$

из которого следует, что микроструктура сополимера заданного состава определяется произведением относительных активностей мономеров, а не их отдельными значениями.

Модель предконцевого звена. Согласно этой модели, необходимо учитывать восемь элементарных реакций роста:



Вероятности этих реакций описываются, как обычно, отношением скорости рассматриваемой реакции к сумме скоростей обеих возможных реакций роста:

$$P_{111} = \frac{V_{111}}{V_{111} + V_{112}} = \frac{k_{111}[M_1]}{k_{111}[M_1] + k_{112}[M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_{11}}[M_1]/[M_2]}, \quad (6.33)$$

$$P_{112} = \frac{V_{112}}{V_{111} + V_{112}} = \frac{k_{112}[M_2]}{k_{111}[M_1] + k_{112}[M_2]} = \frac{1}{1 + r_{11}[M_1]/[M_2]}, \quad (6.34)$$

$$P_{211} = \frac{V_{211}}{V_{211} + V_{212}} = \frac{k_{211}[M_1]}{k_{211}[M_1] + k_{212}[M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_{21}}[M_1]/[M_2]}, \quad (6.35)$$

$$P_{212} = \frac{V_{212}}{V_{211} + V_{212}} = \frac{k_{212}[M_2]}{k_{211}[M_1] + k_{212}[M_2]} = \frac{1}{1 + r_{21}[M_1]/[M_2]}, \quad (6.36)$$

$$P_{222} = \frac{V_{222}}{V_{222} + V_{221}} = \frac{k_{222}[M_2]}{k_{221}[M_1] + k_{222}[M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{[M_1]/[M_2]}{r_{22}}}, \quad (6.37)$$

$$P_{221} = \frac{V_{221}}{V_{222} + V_{221}} = \frac{k_{221}[M_1]}{k_{221}[M_1] + k_{222}[M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{r_{22}}{[M_1]/[M_2]}}, \quad (6.38)$$

$$P_{122} = \frac{V_{122}}{V_{122} + V_{121}} = \frac{k_{122}[M_2]}{k_{122}[M_2] + k_{121}[M_1]} = \frac{1}{1 + \frac{[M_1]/[M_2]}{r_{12}}}, \quad (6.39)$$

$$P_{121} = \frac{V_{121}}{V_{122} + V_{121}} = \frac{k_{121}[M_1]}{k_{122}[M_2] + k_{121}[M_1]} = \frac{1}{1 + \frac{r_{12}}{[M_1]/[M_2]}}, \quad (6.40)$$

$$r_{11} = k_{111}/k_{112}, \quad r_{21} = k_{211}/k_{212}, \quad r_{22} = k_{222}/k_{221}, \quad r_{12} = k_{122}/k_{121}. \quad (6.41)$$

Уравнение состава сополимера наиболее просто может быть получено статистическим путем. Согласно данной модели, среднее содержание звеньев M_1 в последовательностях из этого мономера выражается рядом:

$$\bar{n}_1 = P_{212} + 2P_{211}P_{112} + 3P_{211}P_{111}P_{112} + 4P_{211}P_{111}^2P_{112} + \dots, \quad (6.42)$$

который легко преобразуется в сходящийся ряд:

$$\bar{n}_1 = P_{212} + \frac{P_{211}P_{112}}{P_{111}} \left(\sum_1^{\infty} n P_{111}^{n-1} - 1 \right) = P_{212} + \frac{P_{211}P_{112}}{P_{111}} \left(\frac{1}{(1 - P_{111})^2} - 1 \right). \quad (6.43)$$

Учитывая что:

$$P_{112} = 1 - P_{111} \text{ и } P_{212} = 1 - P_{211}, \quad (6.44)$$

имеем:

$$\bar{n}_1 = 1 - P_{211} + \frac{P_{211}(1 - P_{112})^2}{P_{111}P_{112}}, \quad (6.45)$$

что приводит, после незначительных преобразований, к конечному результату:

$$\bar{n}_1 = 1 + \frac{P_{211}}{P_{112}}. \quad (6.46)$$

Аналогичным образом приходим к выражению:

$$\bar{n}_2 = 1 + \frac{P_{122}}{P_{221}} \quad (6.47)$$

и далее к уравнению, связывающему состав сополимера с переходными вероятностями:

$$\frac{\bar{n}_1}{\bar{n}_2} = \frac{F_1}{F_2} = \left(1 + \frac{P_{211}}{P_{112}}\right) / \left(1 + \frac{P_{122}}{P_{221}}\right). \quad (6.48)$$

Это уравнение является аналогом уравнения Голдфингера, рассмотренного ранее.

Уравнение, связывающее состав сополимера с составом сомономерной смеси, получается путем подстановки в (6.48) выражений для вероятностей (6.34), (6.35), (6.38), (6.39):

$$\frac{F_1}{F_2} = \left(1 + \frac{1 + r_{11}[M_1]/[M_2]}{1 + 1/r_{21}[M_1]/[M_2]}\right) / \left(1 + \frac{1 + r_{22}/[M_1]/[M_2]}{1 + [M_1]/[M_2]/r_{12}}\right). \quad (6.49)$$

Переходя к мольным долям для характеристики состава мономерной смеси, после незначительных преобразований, окончательно получаем:

$$\frac{F_1}{F_2} = \left(1 + \frac{r_{21} f_1/f_2 (1 + r_{11} f_1/f_2)}{1 + r_{21} f_1/f_2}\right) / \left(1 + \frac{(r_{22} + f_1/f_2)r_{12}}{f_1/f_2 (r_{12} + f_1/f_2)}\right). \quad (6.50)$$

При радикальной сополимеризации 1,2-дизамещенных этилена (M_2) обычно $r_2 = 0$. В таких случаях уравнение (6.50) трансформируется в более простое:

$$\frac{F_1}{F_2} = 1 + \frac{r_{21} f_1/f_2 (1 + r_{11} f_1/f_2)}{1 + r_{21} f_1/f_2}. \quad (6.51)$$

Микроструктура сополимера. Триадный состав сополимера, согласно модели предконцевого звена, описывается выражениями:

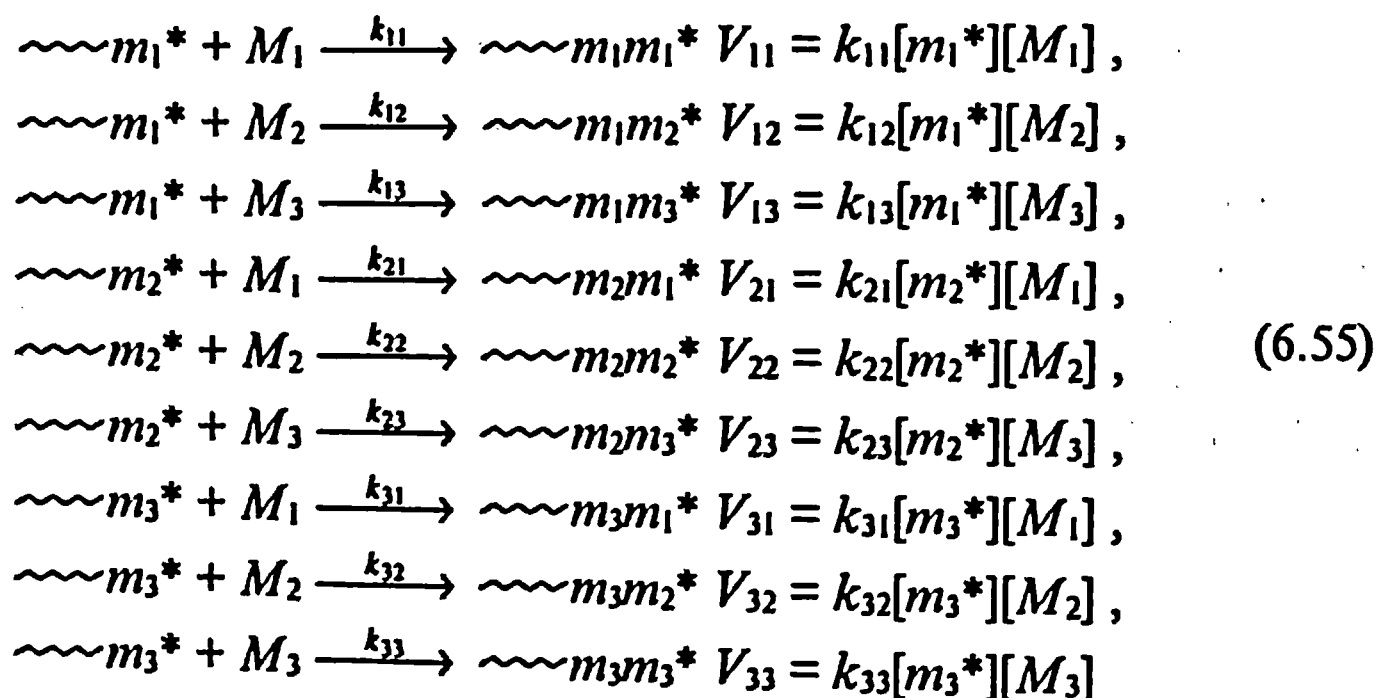
$$F_{111} = \frac{P_{211}(1 - P_{112})}{P_{112} + P_{211}}, \quad (6.52)$$

$$F_{112} + F_{211} = \frac{2P_{112}P_{211}}{P_{112} + P_{211}}, \quad (6.53)$$

$$F_{212} = \frac{P_{112}(1 - P_{211})}{P_{112} + P_{211}}. \quad (6.54)$$

6.1.3. Многокомпонентная сополимеризация

Как уже упоминалось, в практическом отношении весьма важна терполимеризация, которая используется для придания сополимеру специфических свойств – сшиваемость, окрашиваемость, ударопрочность и т. п. В терполимеризации необходимо учитывать девять реакций роста цепи с участием трех типов активных центров:



и шесть относительных активностей мономеров – констант сополимеризации:

$$\begin{aligned} r_{12} &= k_{11}/k_{12}, & r_{13} &= k_{11}/k_{13}, \\ r_{21} &= k_{22}/k_{21}, & r_{23} &= k_{22}/k_{23}, \\ r_{31} &= k_{33}/k_{31}, & r_{32} &= k_{33}/k_{32}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Следует подчеркнуть, что константы относительной активности мономеров в терполимеризации являются константами бинарной сополимеризации, например:

$$r_{12} = k_{11}/k_{12} = r_1, \quad r_{21} = k_{22}/k_{21} = r_2. \quad (6.57)$$

Скорости исчерпания каждого из мономеров определяются суммой скоростей трех элементарных реакций:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = V_{11} + V_{21} + V_{31}, \quad (6.58)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = V_{22} + V_{12} + V_{32}, \quad (6.59)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = V_{33} + V_{13} + V_{23}. \quad (6.60)$$

Предполагается, что терполимеризация, как и бинарная сополимеризация, быстро – за время, соизмеримое со временем жизни радикалов, – выходит на стационарный режим, для которого характерно постоянство активных центров каждого типа. Условие стационарности может быть выражено двумя путями. В первом случае приравниваются суммы скоростей реакций перекрестного роста:

$$V_{12} + V_{13} = V_{21} + V_{31}, \quad (6.61)$$

$$V_{21} + V_{23} = V_{12} + V_{32}, \quad (6.62)$$

$$V_{31} + V_{32} = V_{13} + V_{23}. \quad (6.63)$$

Совместное решение (6.58)–(6.60) и (6.61)–(6.63) с использованием выражений для скоростей элементарных реакций приводит к весьма громоздкому уравнению состава:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &[M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : \\ &[M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Во втором случае условие стационарности выражается через равенство отдельных скоростей перекрестного роста:

$$V_{12} = V_{21}, \quad V_{23} = V_{32}, \quad V_{31} = V_{13}. \quad (6.65)$$

В результате процедуры, описанной выше, получают более простое уравнение состава терполимера:

$$\begin{aligned} d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= [M_1] \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} : \\ &[M_2] \frac{r_{21}}{r_{12}} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} : [M_3] \frac{r_{31}}{r_{13}} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}. \end{aligned} \quad (6.66)$$

Предсказанные и определенные экспериментально составы сополимеров, полученных радикальной тер- и тетраполимеризацией

Состав исходной смеси мономеров			Состав терполимера, мол.%		
система	Мономер	Содержание, мол.%	Определено экспериментально	Вычислено по уравнению	
				(6.64)	(6.66)
1	Стирол	31,24	43,4	44,3	44,3
	Метилметакрилат	31,12	39,4	41,2	42,7
	Винилиденхлорид	37,64	17,2	14,5	13,0
2	Метилметакрилат	35,10	50,8	54,3	56,6
	Акрилонитрил	28,24	28,3	29,7	23,5
	Винилиденхлорид	36,66	20,9	16,0	19,9
3	Стирол	34,03	52,8	52,4	53,8
	Акрилонитрил	34,49	36,7	40,5	36,6
	Винилиденхлорид	31,48	10,5	7,1	9,6
4	Стирол	35,92	44,7	43,6	45,2
	Метилметакрилат	36,03	26,1	29,2	33,8
	Акрилонитрил	28,05	29,2	26,2	21,0
5	Стирол	20,00	55,2	55,8	55,8
	Акрилонитрил	20,00	40,3	41,3	41,4
	Винилиденхлорид	60,00	4,5	2,9	2,8
6	Стирол	25,21	40,7	41,0	41,0
	Метилметакрилат	25,48	25,5	27,3	29,3
	Акрилонитрил	25,40	25,8	24,8	22,8
	Винилиденхлорид	23,91	8,0	6,9	6,9

Уравнение (6.66) можно получить статистическим методом, используя «правило произведения вероятностей». Исходя из (6.65), можно записать:

$$V_{12}V_{23}V_{31} = V_{21}V_{32}V_{13}, \quad (6.67)$$

что приводит к

$$P_{12}P_{23}P_{31} = P_{21}P_{32}P_{13}. \quad (6.68)$$

Переходные вероятности в терполимеризации выражаются обычным образом – через отношение скорости роста рассматриваемой реакции к сумме скоростей роста всех возможных реакций роста с участием данного типа активных центров. Уравнение состава, получаемое статистическим методом, идентично уравнению (6.66). Оба уравнения состава терполимера приводят к одинаковым результатам, о чем можно судить по данным табл. 6.2.

Как кинетическим, так и статистическим методом могут быть получены уравнения состава сополимера для более сложных систем, включающих четыре и более мономеров. Константы сополимеризации в этих уравнениях также являются относительными активностями бинарной сополимери-

6.1.4. Сополимеризация до глубоких конверсий

В результате разной активности мономеров при сополимеризации текущего состава мономерной смеси и, следовательно, текущий состав сополимера постоянно изменяются с увеличением степени исчерпания мономеров, т.е. конверсии. Аналитические выражения, связывающие эти зависимости, получены лишь для бинарной сополимеризации, исходя из модели Майо-Льюиса.

Интегрирование дифференциального уравнения Майо-Льюиса приводит к интегральному уравнению:

$$\lg \left[\frac{M_2}{M_{02}} \right] = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1}, \quad (6.69)$$

где $[M_{01}]$, $[M_{02}]$, $[M_1]$, $[M_2]$ – исходные и текущие молярные концентрации мономеров. Это уравнение может быть использовано для определения относительных активностей мономеров при сополимеризации до глубоких конверсий.

Уравнение (6.69) было преобразовано Крузе и приведено к форме, позволяющей рассчитывать зависимости текущих концентраций мономеров от конверсии:

$$\left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^{1+r_2-r_1-r_2} = \left(\frac{f_1}{f_{01}} \right)^{r_2-r_1r_2} \left(\frac{f_2}{f_{02}} \right)^{r_1-r_1r_2} \left(\frac{(1-r_2)f_{02} - (1-r_1)f_{01}}{(1-r_2)f_2 - (1-r_1)f_1} \right)^{1-r_1r_2}, \quad (6.70)$$

где f_{01} , f_{02} , f_1 , f_2 – мольные доли мономеров в исходной и «текущей» реакционной смеси, $[M_0]$ и $[M]$ – исходная и текущая суммарная концентрация мономеров.

К аналогичным результатам приводит уравнение Лоури-Майера:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}} \right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}} \right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma, \quad (6.71)$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}, \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}, \quad \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}, \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}. \quad (6.72)$$

Последовательность расчета заключается в следующем. Сначала по уравнениям (6.71) и (6.72) рассчитываются текущие составы мономерной смеси f_1 и f_2 , отвечающие определенным значениям мольной конверсии

$q = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$, затем по кривой состава или через уравнение состава сополи-

мера находятся текущие (мгновенные) составы сополимера. Далее по уравнению материального баланса для одного из мономеров, например M_1 , находят валовой состав сополимера \bar{F}_1 :

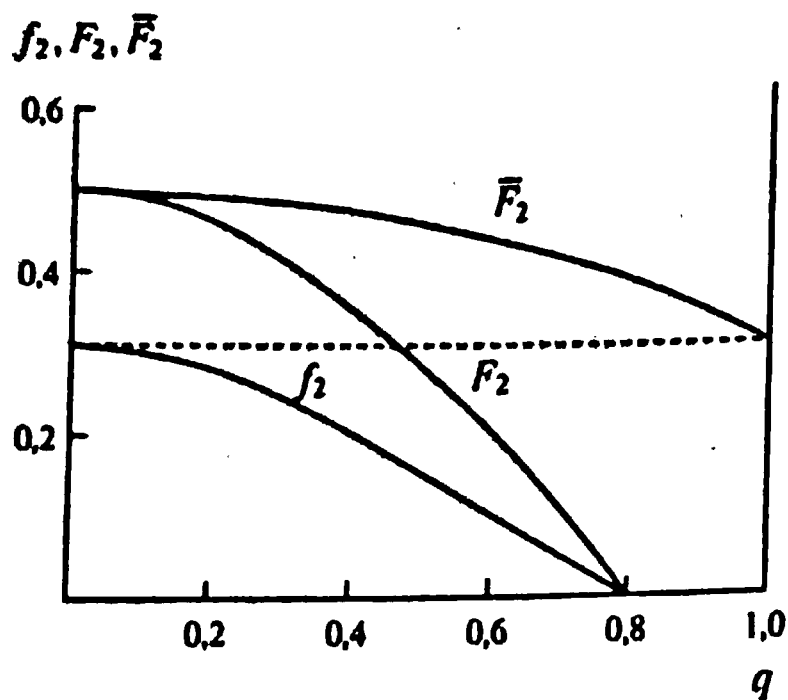


Рис. 6.2. Зависимость состава мономерной смеси f_2 , «мгновенного» F_2 и валового \bar{F}_2 составов сополимера от мольной конверсии при сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом (M_2); $r_1 = 0,15$, $r_2 = 1,22$, $f_{02} = 0,26$

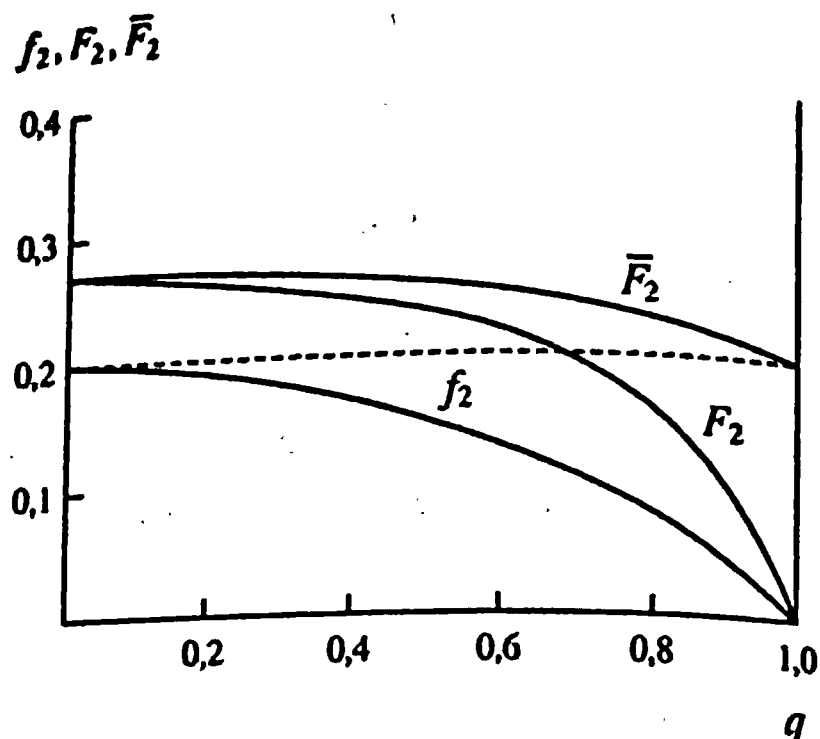


Рис. 6.3. Зависимость состава мономерной смеси f_2 , «мгновенного» F_2 и валового \bar{F}_2 составов сополимера от мольной конверсии при сополимеризации стирола с метилметакрилатом (M_2); $r_1 = 0,53$, $r_2 = 0,56$, $f_{02} = 0,20$

$$[M_0]f_{01} = \bar{F}_1 q + f_1(1 - q). \quad (6.73)$$

Два примера подобных расчетов представлены в графической форме на рис. 6.2 и 6.3. Из рис. 6.2 и 6.3 следует, что при сополимеризации метилметакрилата с акрилонитрилом и стиролом состав мономерной смеси меняется весьма значительно, вплоть до полного исчерпания более реакционноспособного мономера. Особенно ярко это выражено в первом случае, когда на заключительной стадии сополимеризации образуется гомополимер менее активного мономера. Зависимость состава сополимера от конверсии приводит к неоднородности сополимера по составу, которая, как правило, отрицательно отражается на его свойствах. При построении диаграмм, подобных рассмотренным выше, следует иметь в виду, что состав валового сополимера при 100 %-й конверсии равен составу мономерной смеси.

6.2. Радикальная сополимеризация

6.2.1. Скорость сополимеризации

Изменение состава мономерной смеси, как правило, приводит к заметному, а иногда к драматическому изменению скорости и степени полимеризации. Это связано с изменением эффективных значений констант всех элементарных реакций, а иногда и с методикой измерений.

Измерение скорости сополимеризации методом дилатометрии. Как правило, скорость сополимеризации на начальной стадии измеряется методом ди-

латометрии. Коэффициент контракции K в этом случае обычно рассчитывается, исходя из линейной зависимости:

$$K = K_{11}F_1 + K_{22}F_2, \quad (6.74)$$

где K_{11} и K_{22} – коэффициенты контракции, отвечающие гомополимеризации мономеров M_1 и M_2 ; F_1 и F_2 – мольные доли мономерных звеньев в сополимере.

Однако во многих случаях линейная зависимость не соответствует действительности. Поэтому для расчета коэффициента контракции было предложено уравнение, учитывающее реакцию перекрестного роста:

$$K = K_{11}b_{11} + K_{22}b_{22} + K_{12}b_{12}, \quad (6.75)$$

где K_{12} – коэффициент контракции, отвечающий образованию чередующегося сополимера; b_{11} , b_{22} и b_{12} – относительные количества разных химических связей основной цепи.

Скорость инициирования. При сополимеризации, в отличие от полимеризации, скорость инициирования определяется не только природой и концентрацией инициатора, но часто и составом мономерной смеси. В случае азосоединений, например азобисизобутиронитрила, обычно принимается, что скорость инициирования или постоянна, или линейно зависит от состава мономерной смеси. Известно, что константа скорости распада азобисизобутиронитрила зависит от природы растворителя. В случае смешанных растворителей, к которым можно отнести смесь мономеров, константа скорости распада азобисизобутиронитрила может быть рассчитана по формуле:

$$k_{\text{расп}} = \sum \varphi_i k_{\text{расп},i}, \quad (6.76)$$

где φ_i – объемная доля растворителя, $k_{\text{расп},i}$ – константа скорости распада азобисизобутиронитрила в этом растворителе. Отклонения зависимости скорости инициирования от состава мономерной смеси от линейной редки и, как правило, незначительны. Существенные отклонения обнаружены при сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом в растворе диметилформамида.

В отличие от азосоединений линейная зависимость скорости инициирования сополимеризации от состава мономерной смеси в случае пероксидов является скорее исключением. Возможные причины таких отклонений связываются с донорно-акцепторным взаимодействием компонентов реакционной смеси. Показано, что при сополимеризации стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом, иницируемой пероксидом бензоила, мономеры оказывают заметное влияние на скорость разложения последнего в результате образования донорно-акцепторных комплексов:

ПБ ... АН (ММА), ПБ ... АН (ММА) ... Ст

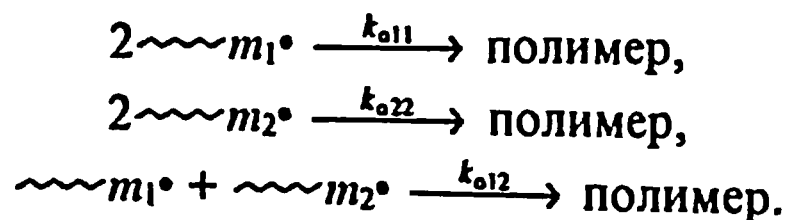
(ПБ – пероксид бензоила, АН – акрилонитрил, ММА – метилметакрилат, Ст – стирол).

Значения констант скорости инициирования для системы стирол – акрилонитрил, [ПБ], [АИБН] = 0,001 моль/моль смеси, $f_{ин}$ – мольная доля акрилонитрила в мономерной смеси

$f_{ин}$, мол. доли	$k_{ин} \cdot 10^5, c^{-1}$ при $T, ^\circ C$			
	60	75	75 (АИБН)	85
0,0	1,23	5,29	2,02	18,80
0,1	1,27	5,34	1,92	22,18
0,2	1,27	5,40	1,94	22,92
0,4	1,45	6,50	2,09	25,81
0,5	1,66	6,67	2,11	27,92
0,7	1,94	8,90	2,28	38,31
0,8	2,08	11,60	2,45	40,32
0,9	2,20	–	3,00	63,85

Наличие указанных комплексов было доказано методами УФ, ИК, ЯМР-спектроскопии. Наиболее ярко эффекты комплексообразования проявляются в системе стирол – акрилонитрил. В табл. 6.3 приведены данные, отражающие влияние состава мономерной смеси на значения констант скорости инициирования этой реакции при сополимеризации стирола с акрилонитрилом, инициируемой пероксидом бензоила (ПБ) и 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН).

Формально-кинетическое описание сополимеризации. Химическая модель обрыва цепи. Впервые неэмпирическое уравнение скорости радикальной сополимеризации было предложено Мелвиллом и Уоллингом, которые исходили из модели сополимеризации Майо – Льюиса. В этой модели рассматриваются четыре реакции роста (уравнения (6.1)) и три реакции обрыва цепи:



Уравнение скорости сополимеризации имеет вид:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)V_{ин}^{0,5}}{(r_1^2\sigma_1^2[M_1]^2 + r_2^2\sigma_2^2[M_2]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \sigma_1 \sigma_2 [M_1][M_2])^{0,5}}, \quad (6.77)$$

где $[M_1]$ и $[M_2]$ – молярные концентрации мономеров M_1 и M_2 в мономерной смеси; $\sigma_1 = k_{o11}^{0,5}/k_{11}$; $\sigma_2 = k_{o22}^{0,5}/k_{22}$; $\varphi = k_{o12}/(k_{o11}k_{o22})^{0,5}$.

Параметры σ_1 и σ_2 легко могут быть найдены из опытов по гомополимеризации, величина параметра φ не может быть установлена в независимых опытах. Обычно φ находят путем сравнения экспериментальной зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси с теоретической. Так, в случае сополимеризации стирола с метилметакрилатом экспериментальная кривая совпадает с теоретической при $\varphi = 13$ (рис. 6.4).

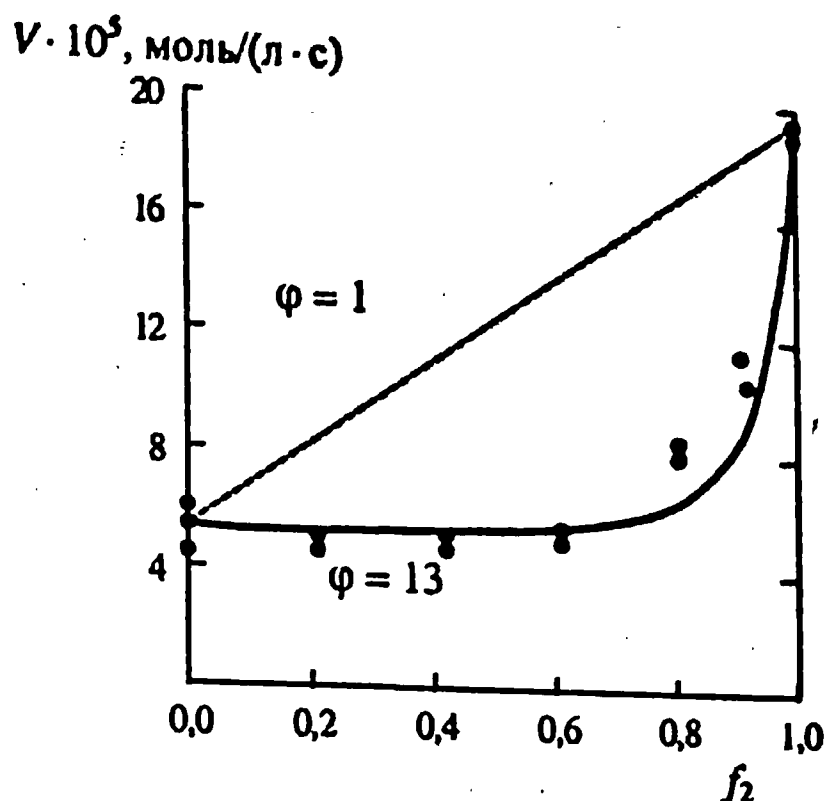


Рис. 6.4. Зависимость скорости сополимеризации стирола с метилметакрилатом от состава мономерной смеси; инициатор – азобисизобутиронитрил, f_2 – мольная доля метилметакрилата в мономерной смеси. Кривая построена по уравнению (6.77) с указанным значением φ

Уравнение (6.77) нашло широкое применение, в результате чего был накоплен обширный фактический материал по величине φ . Анализ этих данных показал, что практически всегда $\varphi \geq 1$, причем, для ряда систем имеет место корреляция $\varphi \sim 1/r_1 \cdot r_2$ (табл. 6.4).

Эта корреляция была объяснена в рамках химической модели реакции обрыва цепи в сополимеризации с учетом полярного фактора реакционной способности.

В изложенном выше методе нахождения величины φ , который можно охарактеризовать как метод подобранной кривой, предполагается, что

Таблица 6.4

Корреляция между φ и $r_1 \cdot r_2$ при радикальной сополимеризации

Мономеры	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	φ
β -Хлорстирол – метилакрилат	1,21	0,14	0,16	147
Стирол – 3,3,3-трихлорпропен	7,80	0,017	0,13	63
Стирол – бутилакрилат	0,75	0,15	0,114	35
Стирол – изобутилметакрилат	0,55	0,40	0,22	21
Метилметакрилат – акрилонитрил	1,20	0,15	0,18	14
Стирол – метилметакрилат	0,52	0,46	0,23	13
Стирол – метакрилонитрил	0,30	0,16	0,048	6,7
Акрилонитрил – метилакрилат	0,67	1,26	0,84	2,3
Метилметакрилат – бутилметакрилат	0,79	1,27	1,0	1,1

$\phi = \text{const}$, т. е. не зависит от состава мономерной смеси. На самом деле это не так. Если рассчитывать величину ϕ отдельно для каждой мономерной смеси по данным скоростей сополимеризации (уравнение (6.77)), то, как правило, обнаруживается существенная зависимость ϕ от состава. До настоящего времени эта зависимость не получила исчерпывающего объяснения, однако, сам факт ее существования указывает на то, что параметр ϕ не имеет полного физического обоснования и его следует рассматривать как корректирующий. По этой причине уравнение Мелвилла и Уоллинга, базируюющееся на химической модели обрыва цепи, в настоящее время используется редко.

Диффузионная модель обрыва цепи. В 60-х гг. XX в. Нортом была предложена диффузионная модель обрыва цепи в радикальной полимеризации. Согласно этой модели, скорость реакции обрыва лимитируется сегментальной подвижностью цепи, которая обратно пропорциональна вязкости растворителя. Эта зависимость была использована для экспериментальной проверки диффузионной теории обрыва цепи. Действительно оказалось, что во многих случаях (но не всегда) начальная скорость полимеризации уменьшается с увеличением вязкости растворителя. При полимеризации метилметакрилата и винилацетата, а также при их сополимеризации начальная скорость зависит от вязкости реакционных смесей. Такого рода данные указывают на то, что модель диффузионного обрыва цепи применима как при радикальной полимеризации, так и при сополимеризации.

Уравнение скорости сополимеризации с учетом диффузионного механизма впервые выведено Атертоном и Нортом:

$$-\frac{d([M_1] + [M_2])}{dt} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)V_{III}^{0.5}}{k_o^{0.5} \left(\frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right)}. \quad (6.78)$$

Это уравнение включает эффективную константу скорости обрыва цепи k_o , которая, как полагают, одинакова для всех трех реакций обрыва цепи. Поскольку подвижность цепи определяется ее составом, изначально предполагается, что величина k_o зависит от состава сополимера, простейшая форма такой зависимости имеет вид:

$$k_o = k_{o11}F_1 + k_{o22}F_2. \quad (6.79)$$

Уравнения (6.78) и (6.79) позволили качественно правильно описать зависимость скорости сополимеризации метилметакрилата с винилацетатом от состава мономерной смеси, однако, полного количественного совпадения теоретической и экспериментальной кривых достигнуто не было. Позднее были предложены другие уравнения, связывающие константы скорости обрыва в сополимеризации и гомополимеризации. Прямое определение k_o в зависимости константы скорости обрыва цепи от состава мономерной смеси показало, что наилучшее совпадение наблюдается при использовании урав-

$$1/k_0 = F_1/k_{01} + F_2/k_{02}, \quad (6.80)$$

$$1/k_0 = q_1/k_{01} + q_2/k_{02}, \quad (6.81)$$

где q_1 и q_2 – доли радикалов роста, оканчивающихся звеньями m_1 и m_2 . Следующий этап в развитии теории скорости сополимеризации связан с распространением техники пульсирующей лазерной полимеризации. Если данным методом или другим (например, методом вращающегося сектора) определить константу скорости роста цепи при сополимеризации, то скорость последней может быть выражена простым уравнением закона действия масс:

$$V = \bar{k}_p [m^*] [M], \quad (6.82)$$

где \bar{k}_p – «средняя» константа скорости роста цепи; $[m^*]$ – суммарная концентрация радикалов роста; $[M]$ – суммарная концентрация мономеров. Величина \bar{k}_p закономерно связана с составом мономерной смеси, относительными активностями мономеров и константами элементарных реакций роста цепи. Эта связь может быть установлена, исходя из разных моделей сополимеризации. На основе модели концевое звено, т. е. модели Майо–Льюиса, получено:

$$\bar{k}_p = \frac{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{\frac{r_1 f_1}{k_{11}} + \frac{r_2 f_2}{k_{22}}}. \quad (6.83)$$

Однако экспериментальная проверка этого уравнения методом пульсирующей лазерной полимеризации показала его несостоятельность во многих случаях, в частности, при сополимеризации стирола с метилметакрилатом (рис. 6.5).

В результате была высказана гипотеза о влиянии природы предконцевого звена на скорость радикальной сополимеризации. Для количественной характеристики этого эффекта в дополнение к четырем константам сополимеризации – относительным активностям мономеров в модели предконцевого звена – были введены две новые – относительные активности радикалов:

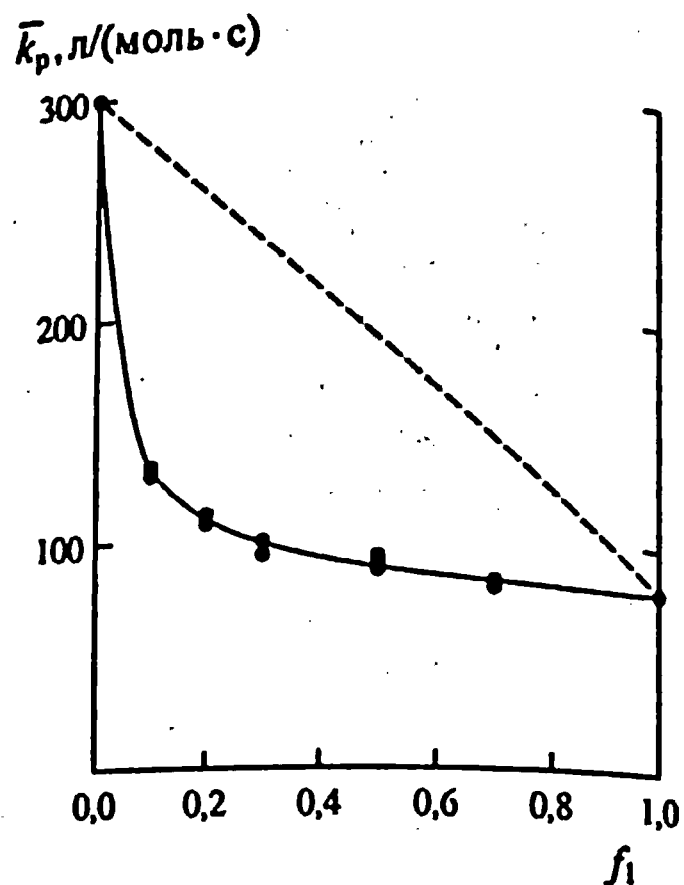
$$s_1 = k_{211}/k_{111}, \quad s_2 = k_{122}/k_{222}, \quad (6.84)$$

где k_{211} , k_{111} , k_{122} , k_{222} – константы скорости элементарных реакций (6.55).

Относительные активности радикалов s_1 и s_2 показывают, во сколько раз отличаются скорости реакций роста радикалов, имеющих разные предконцевые звенья. Учет эффекта предконцевого звена приводит к более сложному выражению для средней константы скорости реакции роста цепи при сополимеризации:

$$\langle \bar{k}_p \rangle = \frac{\bar{r}_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + \bar{r}_2 f_2^2}{\frac{\bar{r}_1 f_1}{\bar{k}_{11}} + \frac{\bar{r}_2 f_2}{\bar{k}_{22}}}, \quad (6.85)$$

Рис. 6.5. Экспериментальная зависимость средней константы скорости роста при сополимеризации стирола с метилметакрилатом (черные точки) и теоретически построенная, исходя из модели концевого (пунктирная линия) и предконцевого звена (сплошная линия); $s_1 = 0,466$, $s_2 = 0,175$, f_2 – мольная доля стирола в мономерной смеси, 25 °С



где

$$\bar{k}_{11} = \frac{k_{111}(r_{11}f_1 + f_2)}{r_{11}f_1 + f_2/s_1}, \quad \bar{k}_{22} = \frac{k_{222}(r_{22}f_2 + f_1)}{r_{22}f_2 + f_1/s_2}, \quad (6.86)$$

$$\bar{r}_1 = \frac{r_{21}(r_{11}f_1 + f_2)}{r_{21}f_1 + f_2}, \quad \bar{r}_2 = \frac{r_{12}(r_{22}f_2 + f_1)}{r_{12}f_2 + f_1}. \quad (6.87)$$

Из приведенных значений s_1 и s_2 в подписи к рис. 6.5 следует, что природа предконцевого звена может изменить константу скорости роста макрорадикала в несколько раз. Эффект предконцевого звена, затрагивающий лишь скорость реакции роста, но не состав сополимера, называется неявным. Оба эффекта – неявный и явный (влияющий на состав сополимера) – имеют общую природу, которая будет рассмотрена в следующем разделе.

Весьма специфичной является радикальная сополимеризация активных мономеров с неактивными. К первым относятся мономеры с π - π -сопряжением между двойной связью и заместителем, ко вторым – все остальные. При сополимеризации таких мономеров сополимер чрезмерно обогащен активным мономером, малые добавки последнего ингибируют сополимеризацию. В качестве примера на рис. 6.6 приведен вид зависимости скорости

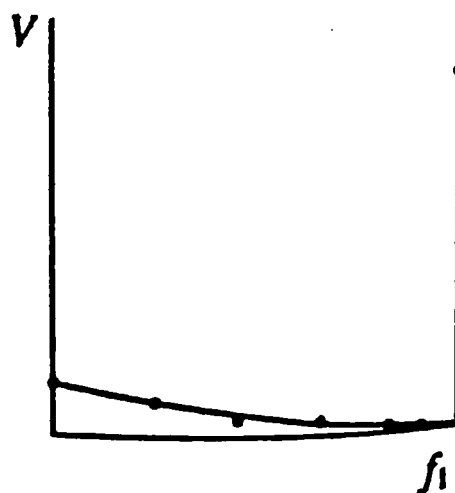


Рис. 6.6. Вид зависимости скорости сополимеризации винилацетата со стиролом от состава мономерной смеси, f_1 – мольная доля винилацетата в мономерной смеси

Относительные активности мономеров при сополимеризации стирола (1) с акрилонитрилом (2), определенные в рамках моделей конечного и предконцевого звена, 60 °С

Среда	r_1	r_2	r_{11}	r_{21}	r_{12}	r_{22}
В массе	0,394	0,063	0,232	0,566	0,087	0,036
В толуоле	0,423	0,118	0,242	0,566	0,109	0,105
В ацетонитриле	0,485	0,081	0,322	0,621	0,105	0,052

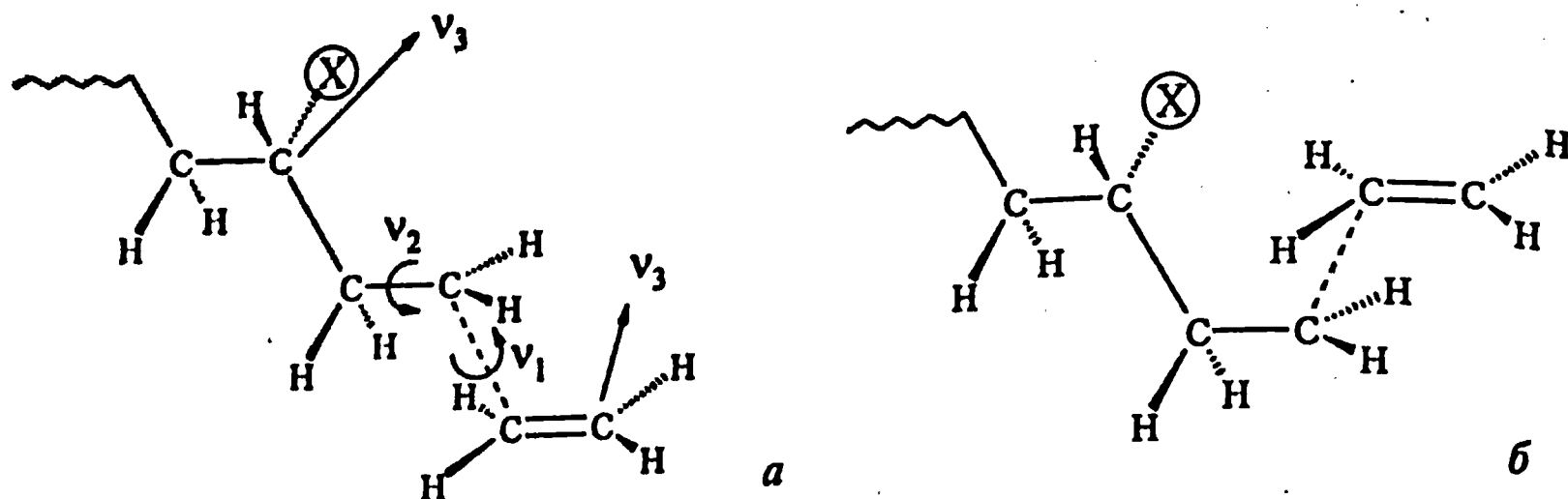
сополимеризации стирола с винилацетатом от состава мономерной смеси. Малые добавки активного мономера – стирола (около 0,1 %) – уменьшают на два порядка скорость полимеризации винилацетата. Причина состоит в малой реакционной способности радикала стирола, стабилизированного за счет сопряжения sp^2 конечного атома углерода с ароматическим кольцом. Более подробно этот механизм будет рассмотрен далее.

6.2.2. Природа эффекта предконцевого звена

Модель предконцевого звена была предложена Мерцем, Алфреем и Голдфингером в 1946 г., ими же впервые было получено уравнение (6.50). Долгое время эта модель применялась при сополимеризации мономеров, один из которых не способен к гомополимеризации. В результате для расчета относительных активностей могло быть использовано упрощенное уравнение состава, содержащее всего лишь две константы (6.51). Это уравнение впервые было применено к сополимеризации стирола (1) с фуларонитрилом (2). Поскольку последний не способен к гомополимеризации, то $r_2 = r_{12} = 0$. Было найдено $r_1 = 0,072$ и $r_{21} = 1,0$, что указывает на очень сильный эффект предконцевого звена. Уравнение (6.51) с приведенными выше значениями относительных активностей удовлетворительно описало экспериментальные данные по составу сополимера.

В настоящее время существует мнение, что границы применения предконцевой модели сополимеризации в той ее части, которая описывает состав сополимера, существенно шире по сравнению с тем, как это представлялось ранее. Считается, в частности, что модель широко применима при сополимеризации виниловых мономеров. В табл. 6.5 представлены хорошо известные данные по константам сополимеризации стирола с акрилонитрилом, определенным в соответствии с моделями конечного и предконцевого звена. Эти данные практически однозначно указывают на то, что сополимеризация протекает в соответствии с последней моделью. Во-первых, экспериментальные данные по триадному составу сополимера (ЯМР) совпадают с теоретически рассчитанными лишь исходя из модели предконцевого звена. Во-вторых, данные, характеризующие эффект предконцевого звена, находятся в количественном соответствии с данными экспериментов по присоединению мономеров к низкомолекулярным радикалам, моделирующим два последних звена радикала роста.

В настоящее время природу явного и неявного эффектов предконцевого звена связывают с двумя составляющими – стерической и электронной. Ниже приведены схемы переходного состояния реакции роста при радикальной (со)полимеризации, где выделен лишь один заместитель предконцевого звена X:



Теоретические расчеты показывают, что значения предэкспоненциального множителя зависят главным образом от свободы вращения вокруг образующейся связи ν_1 , концевой связи ν_2 и колебаний переходного комплекса в целом ν_3 (а). Оказалось, что при вращении вокруг концевой связи возникает значительный потенциал торможения при эклиптическом (друг против друга) положении заместителя X предконцевого звена и группы CH_2 присоединяющегося мономера. В результате значение предэкспоненциального множителя уменьшается в два раза даже при $\text{X} = \text{CH}_3$.

Электронная составляющая предконцевого звена объясняется его влиянием на полярность и резонансную стабилизацию концевого радикала. Однако оба эффекта должны быть достаточно слабыми, поскольку передаются через несколько σ -связей.

6.2.3. Влияние температуры и давления на радикальную сополимеризацию

Влияние температуры на скорость и степень сополимеризации аналогично гомополимеризации (разд. 5.1.4). Исключения могут быть связаны с сополимеризацией, осложненной деполимеризацией. Влияние температуры на состав сополимера может быть установлено, исходя из уравнения Аррениуса, применение которого к относительным активностям приводит к следующим зависимостям:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} e^{(E_{11}-E_{12})/RT}, \quad (6.88)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{A_{22}}{A_{21}} e^{(E_{22}-E_{21})/RT}. \quad (6.89)$$

Для мономеров близкого строения, например виниловых, частотные факторы отличаются мало: в первом приближении можно считать, что $A_{11}/A_{12} = A_{22}/A_{21} = 1$. Тогда

$$r_1 = e^{(E_{11}-E_{12})/RT}, \quad (6.90)$$

$$r_2 = e^{(E_{22}-E_{21})/RT}, \quad (6.91)$$

Таблица 6.6

Значения относительных активностей мономеров при разных температурах
и отношения частотных факторов

Мономеры	r_1, r_2		$\Lambda_{11}/\Lambda_{12}, \Lambda_{22}/\Lambda_{21}$
	60 °C	131 °C	
Стирол метилметакрилат	0,520 0,460	0,590 0,536	1,06
Стирол метилакрилат	0,747 0,182	0,825 0,238	1,10 1,31
Стирол диэтилмалеат	6,52 ~ 0	5,48 ~ 0	1,39 2,55
Стирол диэтилфумарат	0,301 0,0697	0,400 0,0905	1,50 0,31
Стирол <i>n</i> -хлорстирол	0,742 1,032	0,816 1,042	1,27 1,22
Стирол <i>транс</i> -стильбен	5,17 (70 °C) 0,33	7,23 (140 °C) 0,22	34,34 0,003

откуда следует, что с увеличением температуры $r_1 \rightarrow 1$, $r_2 \rightarrow 1$ независимо от исходных значений относительных активностей. Другими словами, с увеличением температуры избирательность присоединения мономеров к радикалам уменьшается. Однако, этот эффект мал, поскольку мала разница в энергиях активации роста цепи ($E_{11} - E_{12}$) и ($E_{22} - E_{21}$). В табл. 6.6 приведены значения относительных активностей мономеров при разных температурах, откуда видно, что теоретические представления для однотипных мономеров оправдываются.

Отклонения наблюдаются при сополимеризации мономеров с отличающейся структурой, например, при сополимеризации стирола с диэтилмалеатом (1,2-дизамещенный мономер) и *транс*-стильбеном (бифункциональный мономер $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Влияние давления на скорость и степень сополимеризации качественно аналогично тому, что описано выше для гомополимеризации. Влияние давления на относительные активности может быть предсказано, исходя из уравнения (5.51). Применяя его к произведению относительных активностей, получаем:

$$\frac{d \ln(r_1 \cdot r_2)}{dp} = -\frac{\Delta V_{11}^\ddagger + \Delta V_{22}^\ddagger}{RT} \quad (6.92)$$

при допущении, что $\Delta V_{12}^\ddagger = \Delta V_{21}^\ddagger$, где ΔV_{12}^\ddagger и ΔV_{21}^\ddagger – изменение объема при образовании переходного комплекса из исходных мономера и радикала в реакциях перекрестного роста, т. е. активационные объемы этих реакций. Из разд. 5.1.4 следует, что $\Delta V_{11}^\ddagger < 0$, $\Delta V_{22}^\ddagger < 0$, следовательно, с увеличением давления произведение $r_1 \cdot r_2$ должно возрастать. Из данных, приведенных в табл. 6.7, видно, что это предсказание оправдывается.

Увеличение давления всегда приводит к росту произведения $r_1 \cdot r_2$ в результате возрастания значений обеих констант сополимеризации r_1 и r_2 . Та-

Влияние давления на сополимеризацию некоторых мономеров

M_1	M_2	$p \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Стирол	Метилакрилат	1,0	0,704	0,159	0,112
		1013,2	0,710	0,163	0,116
		2026,5	0,714	0,167	0,119
		3039,8	0,718	0,171	0,123
Стирол	Акрилонитрил	1,0	0,07	0,37	0,03
		1013,2	0,14	0,55	0,08
Акрило- нитрил	Метилметакрилат	1,0	1,34	0,12	0,16
		1013,2	2,01	0,45	0,91
Стирол	Диэтилфумарат	1,0	0,26	0,06	0,02
		101,3	0,29	0,09	0,03
		1013,2	0,32	0,15	0,05
Стирол	Цис-1,2-дихлорэтилен	1,0	195	0,00	0,00
		101,3	200	0,00	0,00
		1013,2	220	0,01	2,20

ким образом, давление приводит к уменьшению избирательности присоединения мономеров к радикалам. Необходимо обратить внимание на то, что значения констант сополимеризации стерически затрудненных мономеров, к которым относят 1,2-ди- и более замещенные этилена, равные или близкие к нулю при атмосферном давлении, при высоком становятся отличными от нуля и (или) увеличиваются (см. табл. 6.7).

6.2.4. Чередующаяся сополимеризация

При сополимеризации электроноакцепторных (А) и электронодонорных (D) мономеров довольно часто образуются сополимеры с регулярным или близким к регулярному чередованием мономерных звеньев.

К электронодонорным относятся момеры с развитой системой π - π -сопряжения, момеры с заместителями, нагнетающими электронную плотность на двойную связь, а также олефины. Они подразделяются на следующие группы:

1. Этилен и момеры с π - σ -сопряжением – α -олефины, циклоалкены, винилциклоалканы, аллиловые момеры.

2. Момеры с π - p -сопряжением – виниловые эфиры, винилсульфиды, N-виниламины, N-виниламиды, винилгалоиды.

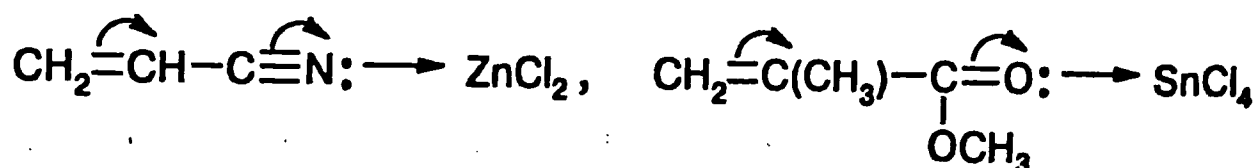
3. Момеры с π - π -сопряжением – винилароматические момеры, транс-стильбен, фенантрен, аценафтилен, инден, винилпиридины, фенил-ацетилен и др.

4. Момеры с π - p - π -сопряжением – виниловые эфиры, N-винилкарбазол, N-винилпирролидон, N-винилсукцинимид, N-винилфталимид.

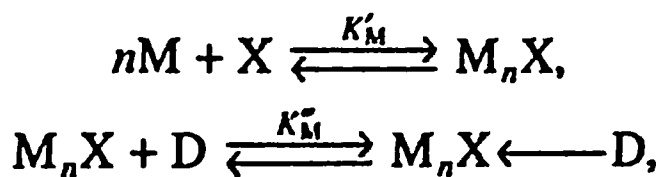
Электроноакцепторные момеры имеют заместители, вытягивающие электронную плотность с двойной связи:

1. Ангидриды и имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой, итаконовой и др.) и их производные.
2. Моно- и дикарбоновые ненасыщенные кислоты, их эфиры, амиды, нитрилы.
3. Тетрагалоидные замещенные этилена.
4. К наиболее сильным акцепторам электронов радикальной сополимеризации относится SO_2 .

Чередующаяся сополимеризация мономеров, принадлежащих к разным классам, является следствием образования комплексов с переносом заряда (КПЗ), называемых также донорно-акцепторными (ДА) комплексами, между ними или между мономером одного класса и радикалом роста другого. Согласно теории Малликена, волновая функция КПЗ может быть представлена суперпозицией волновых функций двух предельных структур – без переноса и с полным переносом электрона, причем последний несущественен. Из этого следует, что кулоновское взаимодействие не играет значительной роли в образовании связи между компонентами комплекса. Характерным признаком образования КПЗ является возникновение новой полосы поглощения в видимой или УФ части спектра. Обычно КПЗ является более реакционноспособным по сравнению с мономерами. Причина этого связана с более легкой по сравнению с мономерами поляризуемостью КПЗ вследствие более обширной π -электронной структуры и способности к переходу в возбужденное ионизированное состояние. Кроме двойных, известны тройные ДА-комплексы мономеров. Первые образуются между относительно сильными донорами и акцепторами электронов, например между малеиновым ангидридом и стиролом. Вторые образуются между слабыми акцепторами электронов, например акрилатами, и сильными донорами электронов в присутствии кислот Льюиса. Роль последних заключается в смещении электронной плотности на себя в координационных двойных комплексах:



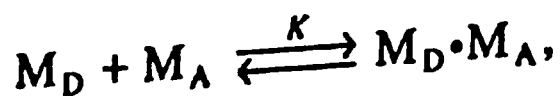
что приводит к увеличению электроноакцепторных свойств акрилового мономера. В целом процесс образования тройных ДА-комплексов описывается следующими равновесиями:



где М – акриловый мономер, D – донорный мономер, X – кислота Льюиса. Константы равновесия образования тройных и двойных ДА-комплексов мономеров близки. Так, для комплексов акрилонитрил – ZnCl_2 – стирол, (метилметакрилат)₂ – SnCl_4 – стирол константы равновесия при комнатной температуре составляют 0,062 и 0,21 л/моль соответственно. Для двойных ДА-комплексов характерны значения в интервале 0,1 – 0,2 л/моль.

Впервые гипотезу об образовании КПЗ мономеров и их способности к полимеризации как единой кинетической частицы высказали Бартлетт и

Нозаки более 50 лет назад. Особенно активно чередующаяся сополимеризация изучалась в 70–80-х гг. XX в. Было установлено, что способность к чередующейся сополимеризации часто связана с термодинамической константой равновесия образования КПЗ мономерами, которая в случае двойных комплексов имеет следующий вид:

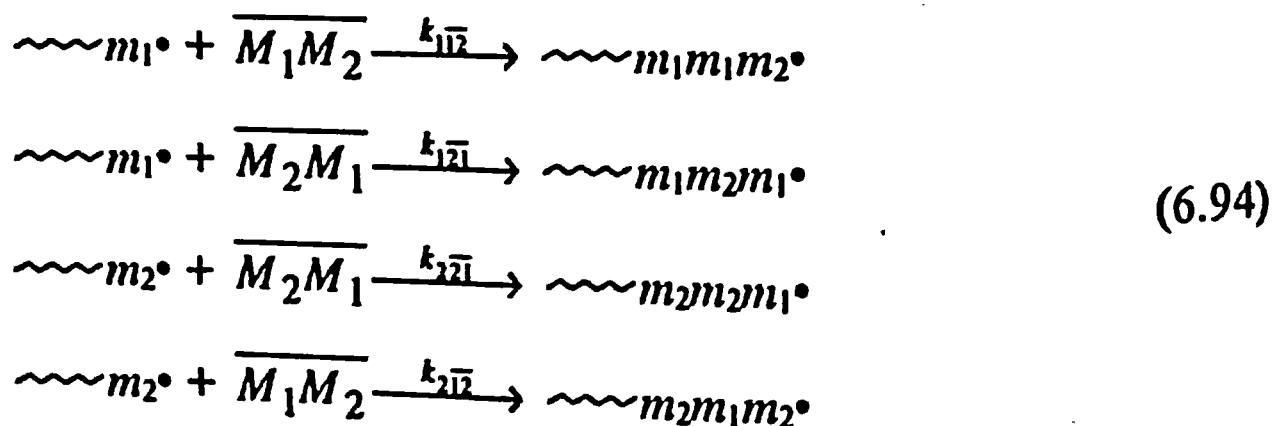


$$K = \frac{[M_D \cdot M_A]}{[M_D] \cdot [M_A]}, \quad (6.93)$$

где $[M_D]$, $[M_A]$, $[M_D \cdot M_A]$ – равновесные концентрации мономеров и комплекса; K – константа равновесия. С увеличением константы равновесия комплексообразования способность к чередующейся сополимеризации изменяется следующим образом:

- $K < 0,01$ – чередующаяся сополимеризация отсутствует,
- $0,01 < K < 0,1$ – имеет место инициируемая чередующаяся сополимеризация,
- $0,1 < K < 0,15$ – спонтанная чередующаяся сополимеризация,
- $(0,1 - 0,15) < K < 5$ – ионная спонтанная чередующаяся сополимеризация,
- $K > 5$ – образование стабильного комплекса, не способного к полимеризации, который может быть выделен как индивидуальное вещество.

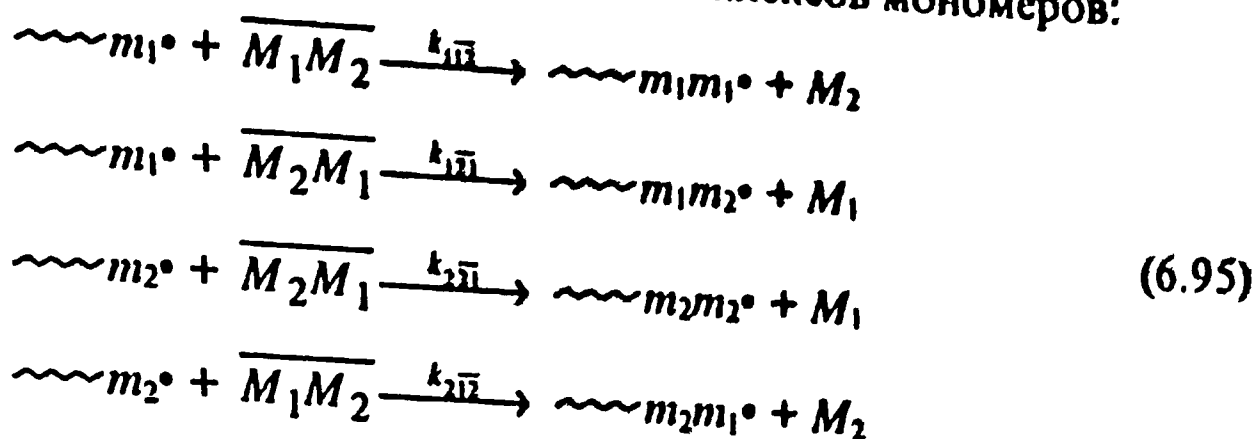
Существуют две модели сополимеризации с участием комплексов мономеров. Первая из них – модель Сейнера и Лита – предусматривает вхождение обеих молекул мономерного комплекса в цепь, вторая – модель диссоциации – предусматривает вхождение в цепь лишь одного из мономеров комплекса. Согласно первой модели, необходимо учитывать в элементарной реакции четыре рассмотренных ранее реакции роста (6.1) модели концевой звена с участием свободных мономеров и четыре реакции с участием комплекса:



а также равновесную реакцию комплексообразования мономеров (6.93).

Согласно «модели диссоциации» комплекса, необходимо также рассмотреть восемь реакций роста: четыре с участием свободных мономеров и четыре с участием комплекса, а также реакцию комплексообразования мономеров (6.93). Данная модель может быть применима к сополимеризации в растворе, образующем комплексы с мономером. В этом случае рассматриваются

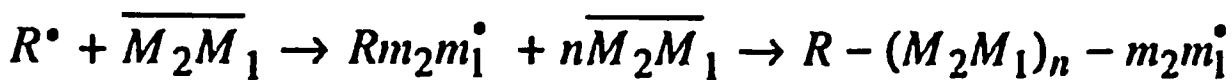
две реакции комплексообразования, т.е. каждого из мономеров с растворителем. Ниже приведены реакции роста с участием комплексов мономеров:



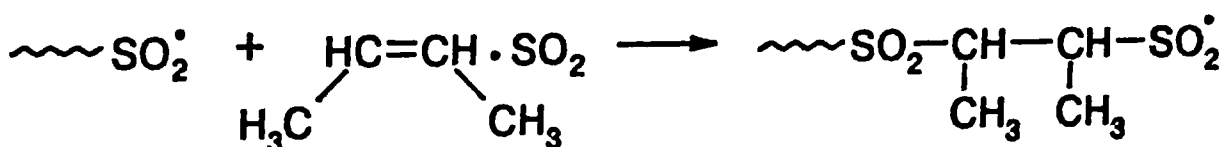
Сравнение (6.94) и (6.95) показывает, что они отличаются природой концевых звеньев образующихся радикалов роста. Это происходит потому, что, согласно модели «диссоциации комплекса», в реакции роста цепи присоединяется лишь один из мономеров комплекса, второй же выполняет роль активатора.

Механизм чередующейся сополимеризации определяется тем, какая из элементарных реакций рассмотренных моделей является преобладающей. Механизм был изучен тремя методами: исходя из состава сополимера, скорости сополимеризации (кинетический метод) и методом ЭПР. В последнем случае применялось «прямое» наблюдение радикалов роста при низких температурах, а также использование спиновой ловушки.

«Прямой» методом ЭПР, а также кинетическим методом было доказано, что при сополимеризации SO_2 с диметилбутадиеном реализуется «комплексный» механизм, предусматривающий вхождение обоих мономеров комплекса в цепь. В реакционной смеси существуют два вида независимо растущих цепей, отличающихся природой концевой звена:



Методом спиновой ловушки было показано, что «комплексный» механизм реализуется также при чередующейся сополимеризации *цис*-бутена-2 с SO_2 . В этом случае доминирует одна реакция роста – присоединение мономерного комплекса к радикалу роста, оканчивающемуся звеном SO_2 :



Кинетические методы анализа связаны с явлением разрушения комплексов мономеров при разбавлении реакционных смесей растворителем. Когда на графике зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси четко выражен максимум, регистрируется его смещение при разбавлении реакционных смесей растворителем. Для расчета параметров, характеризующих процесс, требуются, как минимум, три серии экспериментов с мономерными смесями трех разных составов и знание константы диссоциации комплекса (K^{-1}).

Методом смещения максимума (рис. 6.7) обнаружено, что при сополимеризации малеинового ангидрида (M_2) с винилфениловым эфиром (M_1)

$$k_{12}/k_{21} = 17,6; k_{1\bar{2}1}/k_{12} = 7,51; k_{2\bar{1}2}/k_{21} = 0,355.$$

Первое означает, что реакционная способность радикала винилфенилового эфира существенно более высока в реакциях перекрестного роста по сравнению с радикалом малеинового ангидрида. Этот факт соответствует сложившимся представлениям об «идеальной» реакционной способности мономеров и радикалов, согласно которым, π - π -сопряжение в последних снижает их реакционную способность. Из второго отношения следует, что к радикалу роста малеинового ангидрида преимущественно присоединяются свободный малеиновый ангидрид. Таким образом, в данном случае представлены все виды перекрестных реакций роста (т. е. приводящих к образованию чередующегося сополимера) – с участием свободных радикалов и комплексов мономеров. Такой механизм чередующейся сополимеризации называется смешанным. Он также характерен для чередующейся сополимеризации малеинового ангидрида с аллиловыми мономерами. При чередующейся сополимеризации некоторых мономеров эффект «сдвига максимума» отсутствует. Это свидетельствует о том, что вклад реакций роста с участием комплексов мономеров в формирование цепи чередующегося сополимера край-

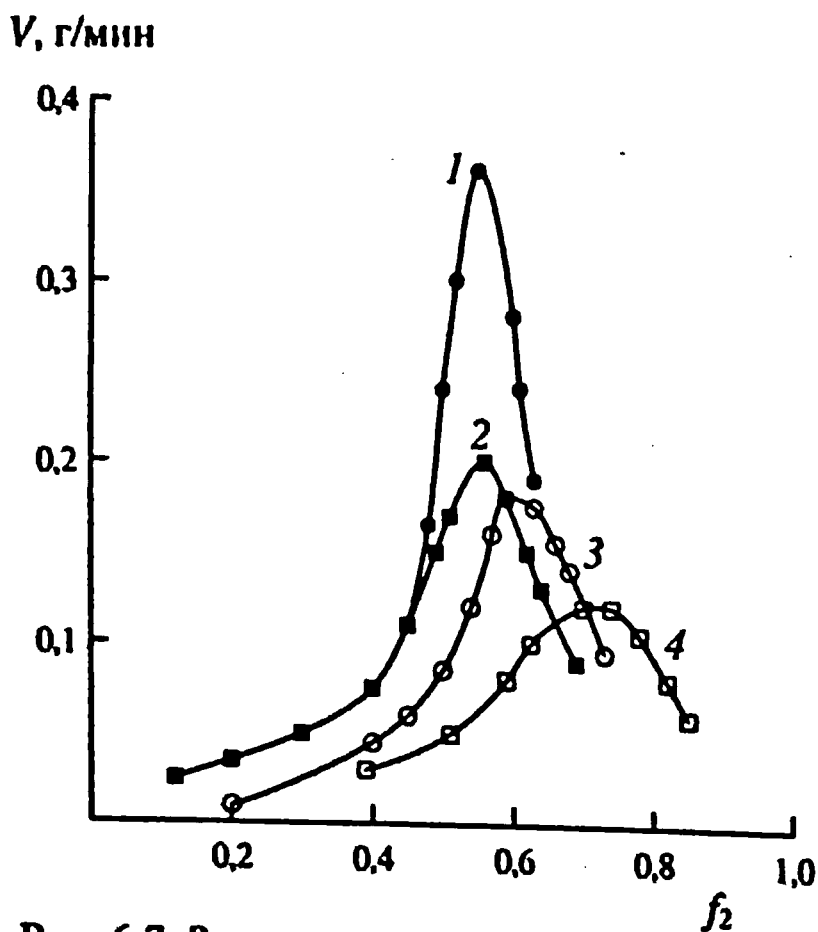


Рис. 6.7. Зависимость скорости чередующейся сополимеризации винилфенилового эфира с малеиновым ангидридом от состава мономерной смеси и суммарной концентрации мономеров: 1 – 6,1; 2 – 3,4; 3 – 2,03; 4 – 1,0 моль/л; f_2 – мольная доля малеинового ангидрида в исходной смеси

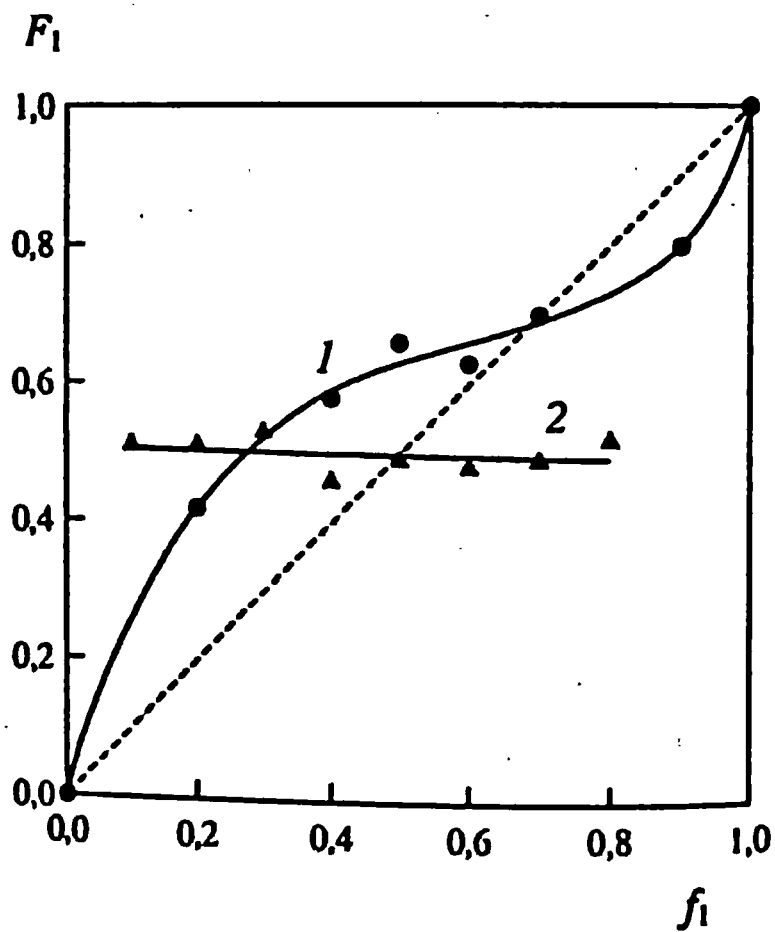


Рис. 6.8. Кривые состава сополимера бутилметакрилата с диметилбутадиеном; $[БМА]/[КО] = 2$; 1 – бутилметакрилат – диметилбутадиен, 2 – бутилметакрилат – $(C_2H_5)_2AlCl$ – диметилбутадиен; f_1, F_1 – мольные доли бутилметакрилата в исходной мономерной смеси и в сополимере, соответственно

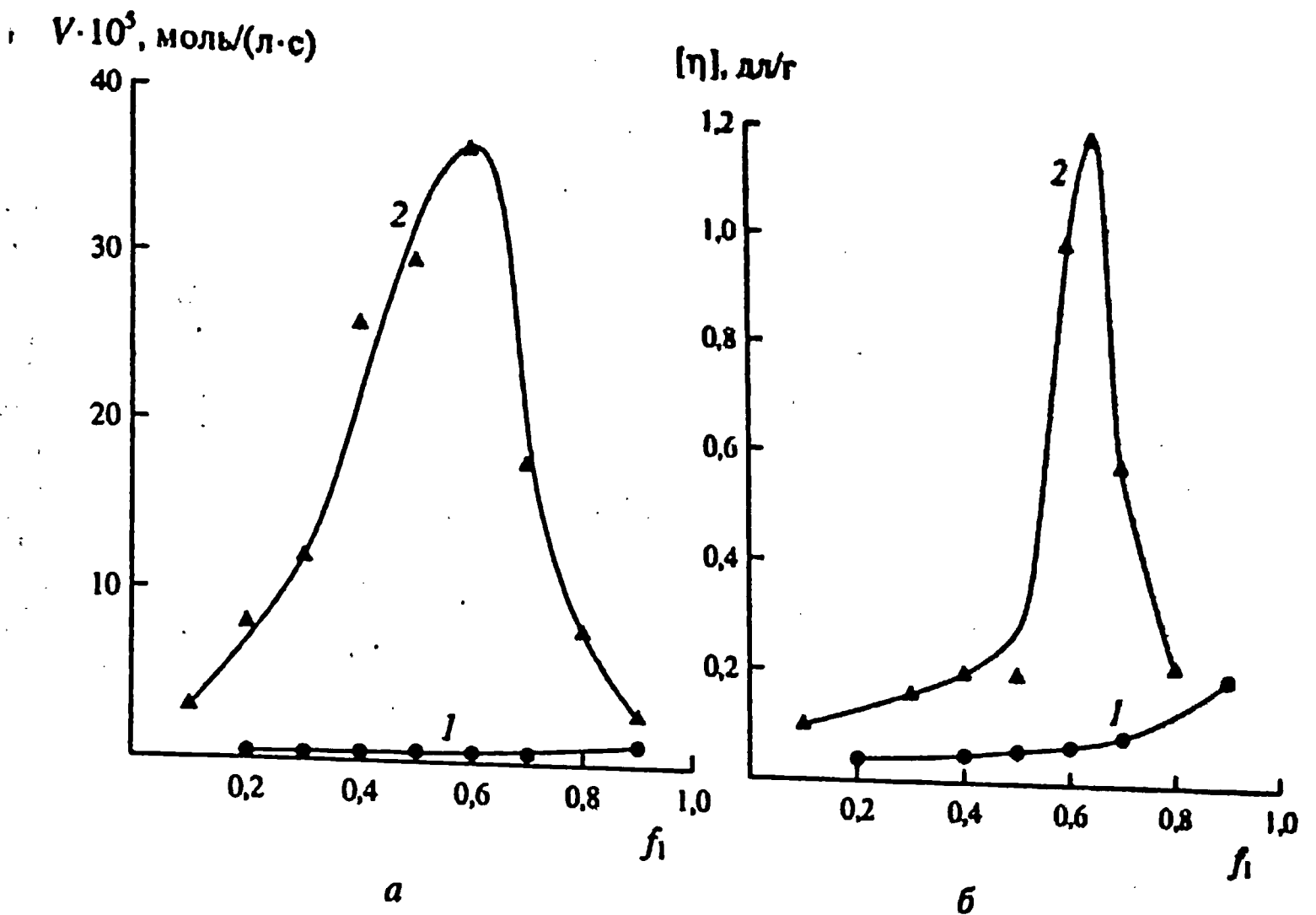
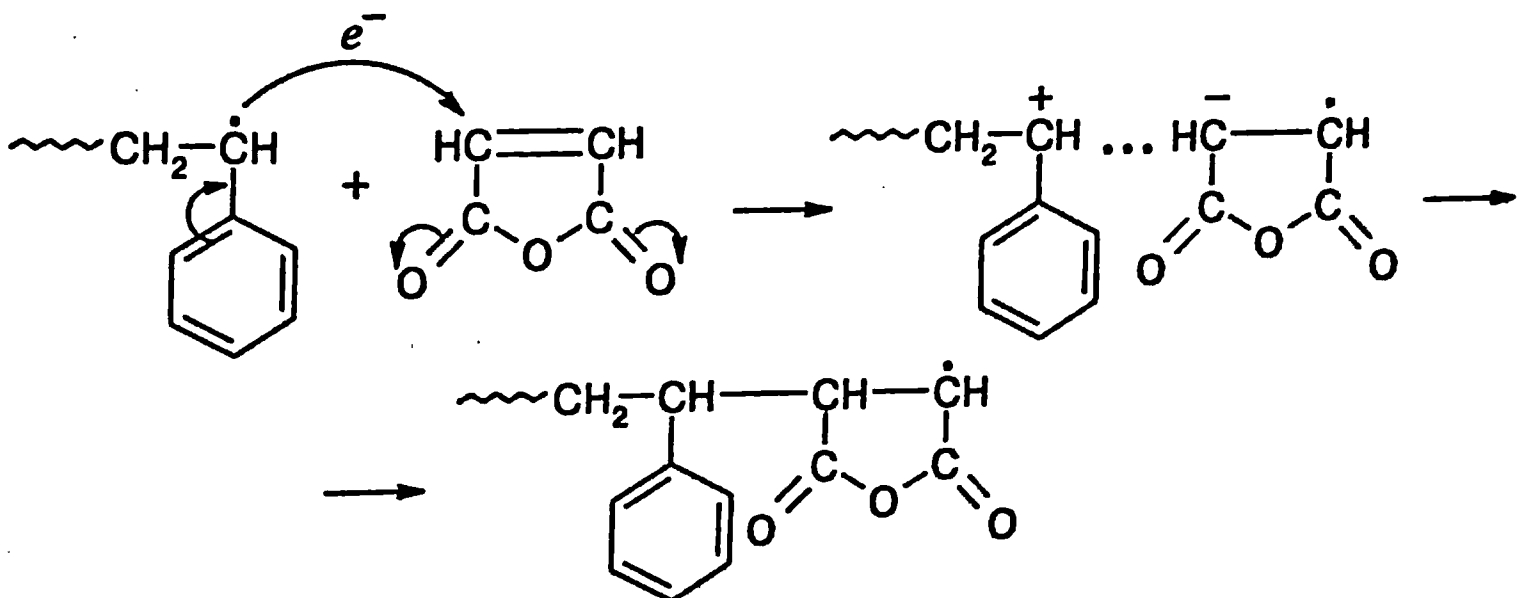


Рис. 6.9. Зависимость скорости сополимеризации (а) и характеристической вязкости (б) сополимеров бутилметакрилата с диметилбутадиеном; $[BMA]/[KO] = 2$; 1 – бутилметакрилат – диметилбутадиен, 2 – бутилметакрилат – $(C_2H_5)_2AlCl$ – диметилбутадиен; f_1 – мольная доля бутилметакрилата в исходной мономерной смеси

не значителен. Однако, этот результат не означает отсутствия донорно-акцепторного взаимодействия в реакции перекрестного роста. Практически одновременно с гипотезой о роли донорно-акцепторных сомономерных комплексов в чередующейся сополимеризации была высказана гипотеза о донорно-акцепторном взаимодействии в реакции электронодонорных радикалов роста с электроноакцепторными мономерами (и наоборот). Согласно гипотезе Уоллинга, реакция перекрестного роста с участием радикала стирола и мономера малеинового ангидрида происходит через стадию переноса электрона, что снижает энергию ее активации:

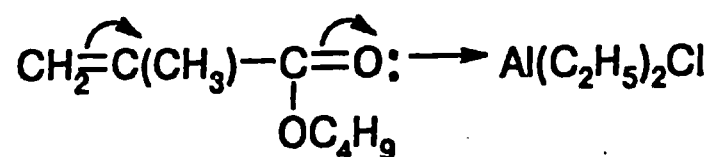


Чередующаяся сополимеризация имеет ярко выраженные особенности по сравнению со статистической. К ним относятся:

спонтанное инициирование,
нечувствительность к действию большинства ингибиторов и передатчиков цепи,

большая скорость роста цепи.

Эти особенности ярко проявляются при сополимеризации с участием тройных донорно-акцепторных комплексов мономеров, так как в этом случае можно сравнивать чередующуюся и статистическую сополимеризацию одних и тех же мономеров. Рассмотрим в качестве примера сополимеризацию бутилметакрилата с диметилбутадиеном. В отсутствие комплексообразователя кривая состава сополимера имеет слабо выраженную S-образность, что свидетельствует о незначительном эффекте чередования (рис. 6.8). В присутствии $(C_2H_5)_2AlCl$ резко возрастают скорость и степень сополимеризации (рис. 6.9), а кривая состава сополимера приобретает вид, характерный для образования регулярно чередующегося сополимера (эквимольный состав сополимера независимо от состава мономерной смеси). Роль $(C_2H_5)_2AlCl$ заключается в усилении электроноакцепторных свойств бутилметакрилата:



Методом ЭПР установлено, что в данном случае имеет место «последовательный» механизм чередующейся сополимеризации, когда природа радикала на конце растущих цепей последовательно изменяется. При этом донорно-акцепторное взаимодействие реализуется между радикалом роста и мономером.

6.2.5. Влияние реакционной среды

Вопреки существовавшему довольно долго после завершения количественной теории сополимеризации мнению, реакционная среда может оказывать существенное влияние на состав и структуру сополимера. Существуют два принципиально различных механизма такого влияния:

1. Посредством образования различного рода комплексов между мономерами и радикалами, с одной стороны, и компонентами реакционной среды – с другой. К последним могут относиться растворитель или специально вводимые вещества, чаще всего кислоты или основания Льюиса*.

2. Через избирательную сольватацию растущих цепей мономерами – в том случае, когда последние обладают различным термодинамическим сродством к сополимеру как растворители**.

* Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.

** Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А. Модель сополимеризации, учитывающая избирательную сольватацию макрорадикалов // Высокомолек. соедин. Б. 1999. Т. 41, № 4. С. 634–748.

В первом случае наблюдаются эффекты двух уровней. При отсутствии растворителем наблюдается незначительное влияние последнего на относительные активности мономеров. Известным примером является сополимеризация стирола с метилметакрилатом в среде ароматических растворителей различной полярности.

Сильное влияние на состав и структуру сополимера наблюдается в том случае, когда образуются достаточно прочные водородные и координационные связи между мономерами и (или) радикалами роста и растворителем или кислотой Льюиса, которая может специально вводиться в реакционную смесь в качестве модификатора состава сополимера или активатора полимеризации. В этом случае наблюдаются значительные изменения состава сополимера, относительных активностей мономеров при сополимеризации непредельных карбоновых кислот, их амидов, аминов, нитрилов и эфиров с другими мономерами. При этом часто существенно изменяются скорости и степени сополимеризации.

Реакционная смесь при сополимеризации в массе представляет собой типичный раствор полимера в смешанном растворителе. Свойства таких растворов зависят, помимо прочего, от термодинамической характеристики смеси, используемой как растворитель. Так, для растворов с положительным отклонением смешанного растворителя от идеальности широко распространены такие явления, как избирательная сольватация макромолекул одним из компонентов растворителя и сорастворимость, т.е. растворение полимера в смеси растворителей, каждый из которых по отдельности не растворяет полимер. Признаками положительного отклонения жидкой смеси от идеальности являются положительные значения избыточной функции Гиббса смешения компонентов, т.е. $\Delta G_{см}^{изб} > 0$ и выпуклая зависимость давления насыщенного пара над смесью от ее состава.

При сополимеризации мономерных смесей с положительным отклонением от идеальности часто наблюдается влияние избирательной сольватации макрорадикалов и макромолекул мономерами на состав сополимера и относительные активности мономеров. Особенно значительные эффекты обнаружены при сополимеризации N-винилпирролидона с винилацетатом, стирола с метакриловой кислотой, стирола с акрилонитрилом, 2-метил-5-винилпиридина с винилацетатом, менее значительные – для ряда других систем*. Во всех случаях имела место нетипичная для «классической» радикальной сополимеризации зависимость состава сополимера от молекулярной массы, что объясняется зависимостью коэффициентов избирательной сольватации макрорадикалов от их степени полимеризации.

Таким образом, влияние среды на радикальную сополимеризацию связано с двумя группами эффектов. Электронные эффекты связаны с перераспределением электронной плотности в мономерам и (или) радикалах в результате образования ими слабых комплексов с растворителями, комплексообразователями типа кислот Льюиса. Концентрационные эффекты связа-

* Semchikov Yu. D. Preferential sorption of monomers and molecular weight effect in radical copolymerization // Macromol. Symp., 1996. V. 111. P. 317.

ны с избирательной сольватацией радикалов роста мономерами. Во всех случаях изложенная выше количественная теория сополимеризации остается применимой, однако, относительные активности мономеров являются эффективными величинами.

6.2.6. Связь строения мономера и радикала с реакционной способностью. Схема $Q-e$

Параллельно с развитием количественной теории сополимеризации полвека назад была разработана количественная схема Алфрея–Прайса, связывающая константы сополимеризации с эмпирическими параметрами реакционной способности. Согласно этой схеме, константа скорости роста в радикальной полимеризации и сополимеризации выражается эмпирическим уравнением:

$$k_{ij} = P_i Q_j e^{-e_i e_j}, \quad (6.96)$$

где P_i и Q_j – параметры, учитывающие резонансный; e_i и e_j – полярный факторы реакционной способности. Исходя из (6.96), легко могут быть получены выражения для относительных активностей мономеров:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1-e_2)}, \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2-e_1)}. \quad (6.97)$$

Далее, перемножив относительные активности мономеров в (6.97) и логарифмируя полученное произведение, получаем:

$$\ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2, \quad (6.98)$$

откуда следует, что тенденция к чередованию при сополимеризации определяется лишь разницей значений полярных параметров мономеров.

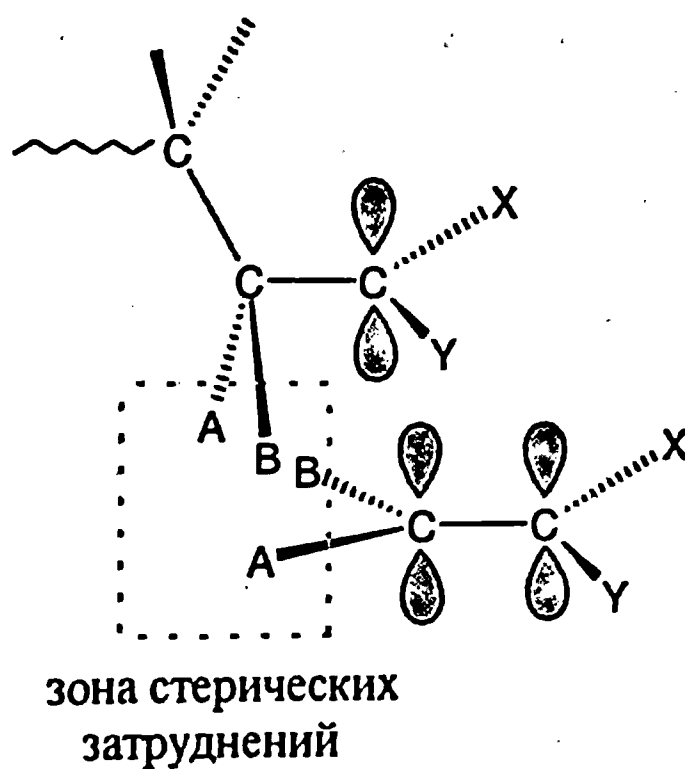
Схема $Q-e$ широко используется в сополимеризации, так как она позволяет рассчитать относительные активности мономеров и, следовательно, состав и структуру сополимера, не проводя сополимеризации, по известным значениям Q и e мономеров. Эти значения, в свою очередь, были определены путем сополимеризации мономеров с известными и неизвестными значениями Q и e . В качестве исходного мономера был выбран стирол, которому приписаны $e = -0,8$, $Q = 1$. Значение схемы $Q-e$ состоит также в том, что она позволила отнести мономеры к определенным группам, исходя из значений параметров Q и e : активным ($Q > 0,5$) и неактивным ($Q < 0,1$), электронодонорным ($e < 0$) и электроноакцепторным ($e > 0$) и, тем самым, предсказать тип полимеризационного процесса, в котором целесообразно использовать данный мономер. Квантово-химические расчеты показали, что параметры Q и e имеют ясное физическое содержание; это следует из корреляций, приведенных в следующем разделе.

Анализ систематических данных в области радикальной (со)полимеризации приводит к выводу о том, что реакционная способность мономеров и радикалов в реакции роста определяется резонансной стабилизацией

(сопряжением), полярностью двойной связи, а также степенью ее экранирования заместителями.

Стерический фактор. Значение стерического фактора проявляется особенно ярко в реакциях радикального присоединения дизамещенных этиленов. Известно, что 1,1-дизамещенные легко полимеризуются и сополимеризуются по радикальному механизму, тогда как 1,2-дизамещенные, например малеиновый ангидрид, практически не способны к гомополимеризации, а при сополимеризации их содержание в сополимере не превышает 50%. Причины столь различного поведения этих близких классов непредельных соединений могут быть поняты при рассмотрении стереохимии реакции роста цепи.

Пространственная структура органических соединений в значительной степени определяется типом гибридизации атомов углерода. Ненасыщенные атомы радикала роста и мономера имеют sp^2 -гибридизацию. Это означает, что оси p -орбиталей ненасыщенных атомов перпендикулярны плоскости, в которой расположены σ -связи. Атомы углерода основной цепи радикала образуют плоский зигзаг, все они, за исключением конечного ненасыщенного атома углерода, имеют sp^3 -гибридизацию. Из приведенной ниже схемы видно, что при сближении условного тетразамещенного мономера $(AB)C=C(XY)$ со «своим» радикалом роста вероятно контактное взаимодействие, т. е. отталкивание заместителей А и В мономера и атома углерода радикала до совмещения осей p -орбиталей. В результате реакция роста не может осуществиться:



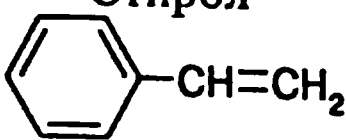
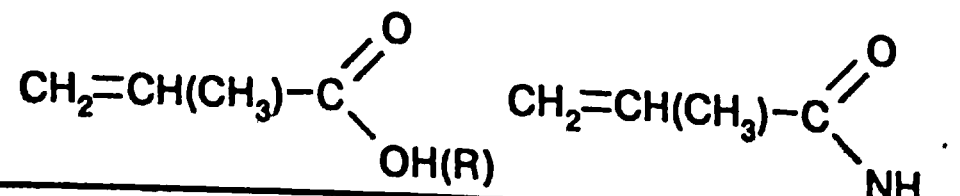
Аналогичная ситуация наблюдается при сближении три- и 1,2-дизамещенных этилена со «своим» радикалом роста. Таким образом, полимеризация тетра-, три- и 1,2-замещенных этилена невозможна по чисто стерическим причинам. Исключением являются фторзамещенные этилены, при полимеризации которых, благодаря малому радиусу заместителя, стерические трудности не возникают. В отличие от полимеризации, сополимеризация тетра-, три- и 1,2-дизамещенных этиленов с моно- или 1,1-дизамещенными возможна. В этом случае в «опасной зоне» противостоят заместители и ато-

Сополимеризация винилацетата (1) с хлорзамещенными этилена (2)

Мономер	r_1	r_2
Тетрахлорэтилен	6,8	0
Трихлорэтилен	0,66	0,01
Цис-дихлорэтилен	6,3	0,018
Транс-дихлорэтилен	0,99	0,086
Винилиденхлорид	0	3,6
Винилхлорид	0,23	1,68

мы водорода, что, как правило, не препятствует сближению мономера и радикала и протеканию реакции роста. Однако, поскольку элементарные акты гомополимеризации дизамещенного мономера невозможны, то содержание этого мономера в сополимере не превышает 50%. В табл. 6.8 приведены данные, иллюстрирующие влияние стерического фактора в сополимеризации. Винилхлорид и 1,2-дизамещенный мономер винилиденхлорид более активны по сравнению с винилацетатом ($r_1 > r_2$). Однако три- и тетразамещенные хлорэтилены менее активны, причем $r_1 = 0$, вследствие их неспособности к гомополимеризации. Транс-1,2-дизамещенные менее реакционноспособны по сравнению с цис-1,2-дизамещенными, что является общим правилом в сополимеризации.

Резонансный фактор. Значение резонансного фактора реакционной способности или влияние сопряжения на реакционную способность мономеров наиболее ярко проявляется в радикальной сополимеризации и полимеризации. В зависимости от наличия или отсутствия сопряжения двойной связи мономера с ненасыщенной группой заместителя все мономеры делятся на активные и неактивные. Типичные представители каждой группы представлены ниже:

Активные мономеры	Сопряжение
Стирол 	$\pi-\pi$
Бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\pi-\pi$
(Мет)акриловые нитрилы, кислоты, эфиры, амиды $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{N}$	$\pi-\pi$
	

Неактивные мономеры	Сопряжение
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Нет
α -Олефины $\text{CH}_2=\text{CHR}$	$\pi-\sigma$
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\pi-p$
Винилацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\pi-p-\pi$
Простые виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	$\pi-p$
Винилтриметилсилан $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\pi-d_\pi$

Из сравнения приведенных структур видно, что лишь прямое $\pi-\pi$ -сопряжение в мономере делает его активным в сополимеризации, другие типы сопряжения неэффективны.

Как правило, сополимеризация целесообразна между мономерами одной группы, ибо только в этом случае удастся избежать чрезмерного отличия состава сополимера от состава мономерной смеси. Так, на начальной стадии сополимеризации эквимольных смесей неактивных мономеров винилхлорида и винилацетата и активных мономеров стирола и акрилонитрила образуются сополимеры, содержащие в первом случае 69 мол.% винилхлорида, во втором – 60 мол.% стирола. При сополимеризации же эквимольных смесей неактивного мономера с активным – винилацетата со стиролом – образуется сополимер, содержащий 98 мол.% стирола, т. е. практически гомополимер.

Рассмотрим данные по константам скорости элементарных реакций роста цепи (л/(моль·с)) совместной и отдельной полимеризации винилацетата (1) и стирола (2) при 25 °С:

k_{11}	k_{22}	r_1	r_2	k_{12}	k_{21}
637	40	0,04	55	15900	0,73

Видно, что активный мономер стирол присоединяется к радикалу роста винилацетата со скоростью на четыре порядка большей по сравнению с неактивным мономером винилацетатом (k_{12} и k_{11}). При сравнении резонансной способности радикалов ситуация изменяется на противоположную. Скорость присоединения радикала винилацетата к «своему» мономеру на три порядка больше по сравнению со скоростью присоединения радикала роста стирола к винилацетату ($k_{11}/k_{21} = 873$). Аналогичная картина выявляется при сравнении скоростей присоединения радикалов роста стирола и винил-ацетата к мономеру стирола ($k_{12}/k_{22} = 400$). Таким образом, сопряжение

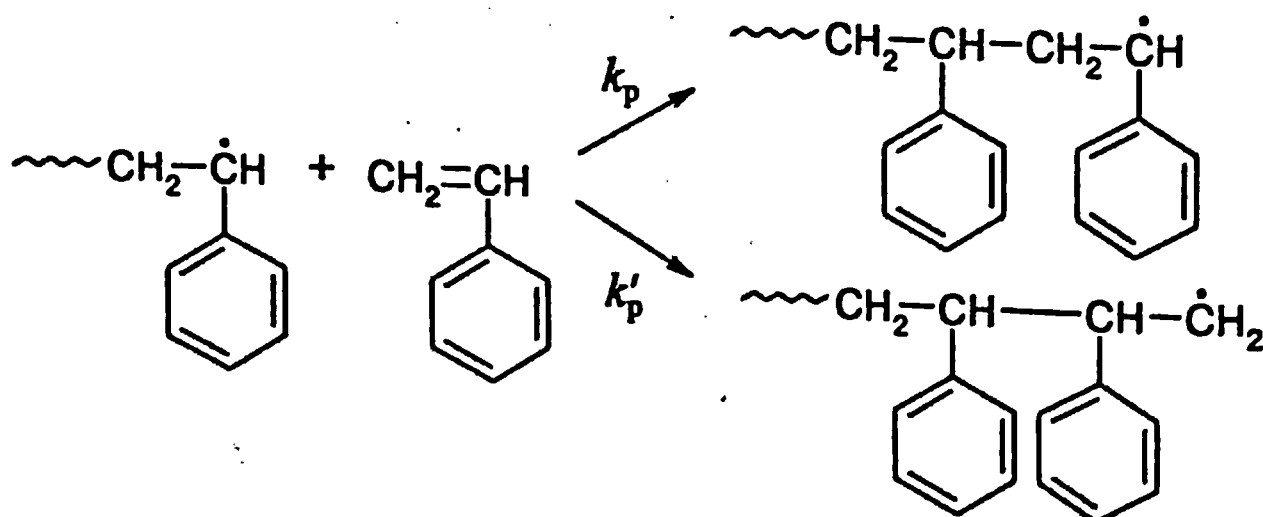
Влияние резонансного фактора на величину константы скорости роста, 20–30 °С

Мономер	Q	k_p , л/(моль · с)
Винилацетат	0,026	1000
Винилхлорид	0,044	6000
N-Винилпирролидон	0,14	710
Метилметакрилат	0,74	280
Стирол	1	40
Бутадиен-1,3	2,39	8,4
Изопрен	3,33	2,8

или резонансный эффект противоположным образом влияет на реакционную способность мономеров и радикалов – увеличивает активность первых и уменьшает активность вторых. Из этого следует, что ряды реакционной способности мономеров и соответствующих им радикалов противоположны. Это положение известно как правило антибатности.

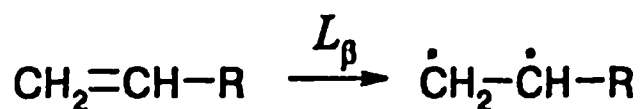
Влияние резонансного фактора реакционной способности весьма значительно также по отношению к скорости радикальной полимеризации и сополимеризации. Из табл. 6.9 видно, что константы скорости реакции роста ряда мономеров уменьшаются при увеличении резонансного параметра Q , т. е. с увеличением эффективности сопряжения двойной связи мономера с заместителем. В частности, константа скорости роста неактивного мономера винилацетата на два порядка больше по сравнению с активным мономером стиролом. На первый взгляд, этот результат кажется удивительным, поскольку, вследствие правила антибатности, высокая активность мономера компенсируется малой активностью соответствующего ему радикала, и наоборот. Дело заключается в том, что влияние сопряжения на реакционную способность мономеров и соответствующих им радикалов роста неодинакова по эффективности – активность мономера возрастает в меньшей степени по сравнению со стабилизацией, т. е. уменьшением реакционной способности радикала.

Третий важный эффект, обусловленный резонансным фактором реакционной способности, связан со строением полимерной цепи. Ранее рассматривалась возможность химической изомерии повторяющихся участков цепи, состоящих из нескольких звеньев, вследствие их различной ориентации вдоль цепи (разд. 1.1.5). Ниже представлена схема, на которой приведены два возможных направления реакции роста при сополимеризации стирола:



В первом случае реализуется сопряжение ароматического заместителя с образующимся радикалом и переходным комплексом, и поэтому мономер ведет себя как активный. Во втором случае сопряжение отсутствует, поскольку ненасыщенный атом углерода радикала разделен с ароматическим заместителем двумя σ -связями, и в этом случае мономер является неактивным ($k_p \gg k'_p$) и присоединение радикала к мономеру происходит с вероятностью, большей 90 % по типу «голова» к «хвосту».

В основе механизма действия резонансного фактора реакционной способности лежит эффект стабилизации, уменьшения π -электронной энергии переходного состояния и радикала роста за счет сопряжения с заместителем. Количественно резонансный фактор стабилизации учитывается параметрами P , Q схемы $Q-e$ Алфрея-Прайса и рядом квантово-химических параметров, среди которых наиболее часто используется порядок связи P и энергия локализации. Особое значение для характеристики реакционной способности ненасыщенных молекул имеет энергия локализации L , понятие о которой ввел впервые Уэланд. Применительно к реакции роста ее физический смысл заключается в следующем. Атом углерода мономера, атакуемый радикалом, изменяет гибридизацию sp^2 на sp^3 и, таким образом, выбывает из системы сопряжения. Энергия, необходимая для этого, и называется энергией локализации мономера L_β . Аналогичное рассуждение можно провести и по отношению к сопряженному радикалу, однако энергия локализации радикала L_α не оказывает существенного влияния на относительные активности мономеров. Величину L_β можно рассчитать как энергию перехода мономера в бирадикальное триплетное состояние:



Обозначим энергию π -электронов мономера E_M , радикала $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$ через E_p и радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2 - \alpha$ (кулоновский интеграл). Тогда энергия локализации мономера L_β оказывается равной:

$$L_\beta = E_M - (E_p + \alpha). \quad (6.99)$$

В табл. 6.10 приведены значения различных резонансных параметров мономеров, рассчитанные квантово-химическим методом. Все они коррелируют с $\ln Q$ и между собой. На рис. 6.10 приведена корреляция между L_β — наиболее известным квантово-химическим параметром, характеризующим резонансный фактор реакционной способности, и $\ln Q$.

Из данных рис. 6.10 и табл. 6.10 следует, что с увеличением параметра Q абсолютное значение энергии локализации мономера падает. Это означает, что с увеличением энергии сопряжения в мономере снижается энергия, необходимая для активации разрыва его двойной связи.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии сближающихся мономера и радикала с учетом энергии локализации мономера L_β . Сближение неактивных частиц должно приводить к возникновению сил отталкивания

Эмпирические и расчетные квантово-химические резонансные параметры строения мономеров и радикалов

Мономер	$\ln Q$	L_β	P	L_α
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$	3,0	1,598	0,835	1,414
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,871	1,644	0,894	0,828
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	0,372	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$	0,174	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	0,113	1,639	—	0,897
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	0,00	1,704	0,911	0,721
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-0,163	—	0,910	—
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	-0,301	1,737	—	0,691
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	-0,511	1,696	0,913	0,839
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	-0,868	1,783	0,914	0,645
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	-1,514	1,832	—	0,867
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	-3,04	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-3,12	1,877	0,989	0,474
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-3,41	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$	-3,44	1,841	0,966	1,647
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	-3,65	1,885	0,965	0,445
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-3,69	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-4,20	2,000	1,000	0,000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-6,21	—	—	—

P – порядок связи в мономере, L_β и L_α – энергии локализации мономера и радикала роста в единицах β (резонансный интеграл).

и, следовательно, возрастанию потенциальной энергии (рис. 6.11, кривая 2). Сближение радикала с активированным мономером, т.е. находящимся в бирадикальном состоянии, приводит к снижению потенциальной энергии (кривая 1), которая в данном случае изменяется в соответствии с функцией Морзе. Последняя описывает изменение потенциальной энергии при разъединении двух атомов, связанных химической связью. Из рис. 6.11 видно, что уменьшение энергии локализации приводит к снижению энергии активации реакции роста, т.к. положение кривой «отталкивания» (кривая 2) практически не зависит от строения мономера и величины L_β .

Изложенный выше подход, развитый Эвансом и Шварцем, не учитывает роли полярного и стерического факторов. Реакционная способность мономеров и радикалов, определяемая лишь резонансным фактором, называется идеальной реакционной способностью.

Полярный фактор. Двойная связь мономеров, подверженных радикальной сополимеризации, как правило, является поляризованной вследствие

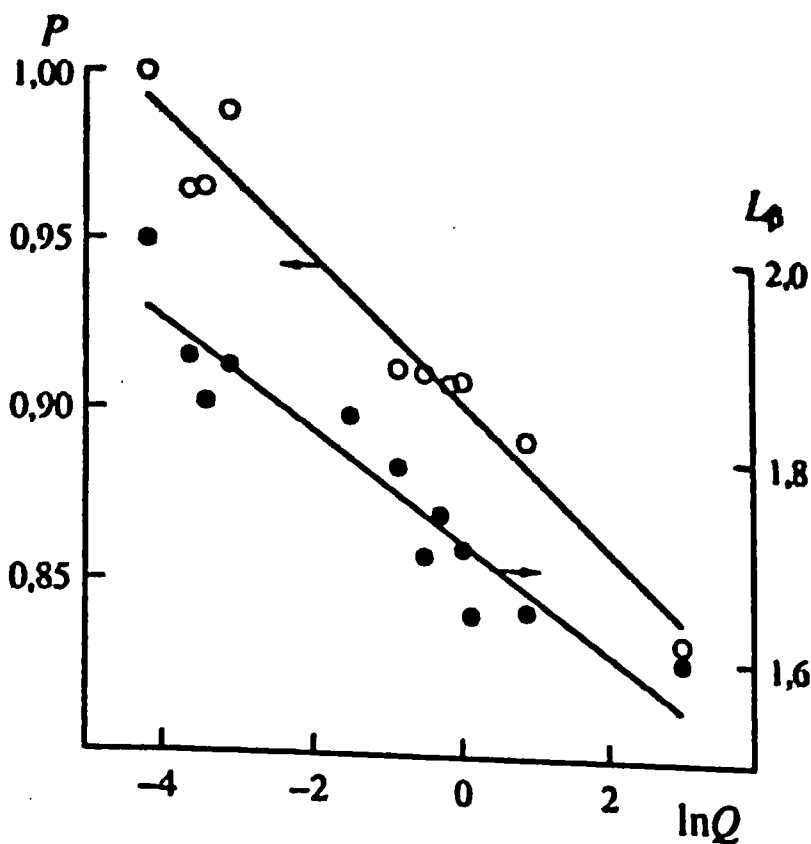


Рис. 6.10. Корреляция между эмпирическим резонансным параметром схемы $Q-e$ и квантово-химическими параметрами, отражающими эффекты сопряжения двойной связи – порядком связи P , энергией локализации мономера L_β (по данным табл. 6.10)

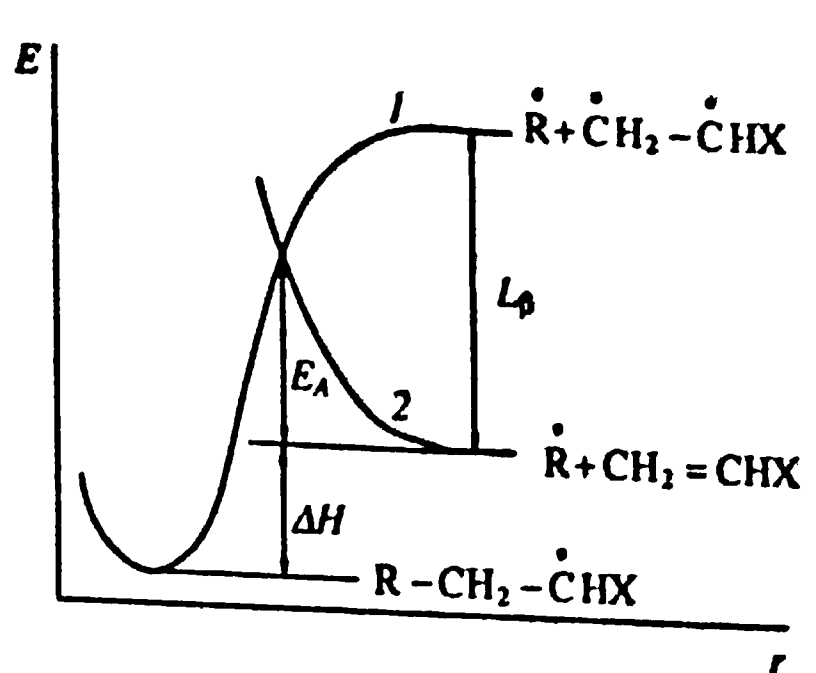


Рис. 6.11. Изменение энергии при сближении радикала с активированным (1) и неактивированным (2) мономером

донорно-акцепторного действия заместителей, как и ненасыщенный атом углерода радикала роста:



электронодонорные мономеры
 $e < 0$

электроноакцепторные мономеры
 $e > 0$

Донорно-акцепторный эффект заместителей приводит к возникновению частичных зарядов на β -атоме углерода двойной связи и α -атоме углерода концевой звена радикала роста (ненасыщенном).

Влияние полярного фактора реакционной способности наиболее ярко проявляется в радикальной сополимеризации, где он ответственен за возникновение эффекта чередования мономерных звеньев. Впервые на значение полярного фактора в сополимеризации обратил внимание Прайс, который сделал заключение о том, что «легче всего сополимеризация протекает в таких бинарных системах, в которых один мономер имеет избыток, другой – недостаток электронов». Долгое время природа полярного эффекта объяс-

Таблица 6.11

Значения константы скорости реакции роста и параметра e пара-замещенных стирола, 60 °С

Заместитель	(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	Cl	Br	F	CN	O ₂ R
k_p , л/(моль·с)	71	147	178	432	436	472	1037	1440
e	-1,2	-1,0	-0,8	-0,3	-0,2	-0,3	0,3	0,4

Таблица 6.12

Значения константы скорости реакции роста и параметра e некоторых мономеров, 25–30 °С

Мономер	k_p , л/(моль·с)	e	Q
2-Метил-5-винилпиридин	46, 25 °С	-0,80	1,1
Стирол	40, 25 °С	-0,80	1,0
4-Винилпиридин	87, 25 °С	-0,72	1,12
2-Винилпиридин	96,5, 25 °С	-0,70	1,35
трет-Бутиловый эфир метакриловой кислоты	350, 25 °С	-0,04	0,77
Метилметакрилат	240, 25 °С	0,40	0,74
Метилакрилат	580, 25 °С	0,60	0,42
Бутилакрилат	976, 25 °С	1,02	0,52
Акрилонитрил	1960, 26 °С	1,20	0,60
Этил-β-хлоракрилат	1660, 30 °С	1,20	3,00
Акриламид	2700, диметилсульфоксид, 20 °С	1,30	1,18
Метакриламид	800, 25 °С	0,70	0,70

Влияние полярного фактора существенно и в реакции гомополимеризации. Во-первых, мономеры с очень большим отрицательным значением параметра e , например винилалкиловые эфиры, не способны к гомополимеризации. Во-вторых, в ряду мономеров с соизмеримыми величинами параметра Q константа скорости роста закономерно возрастает с увеличением параметра e (рис. 6.12) – примерно на порядок при изменении e на единицу.

Таблица 6.13

Значения параметров реакционной способности мономеров схемы $Q-e$

Мономер	Q	e
Винилэтиловый эфир	0,018	-1,80
Стирол	1	-0,80
Метилакрилат	0,45	0,64
Метакриловая кислота	0,98	0,62
Акриловая кислота	0,83	0,83
Бутадиен-1,3	1,70	-0,50
Изопрен	1,99	-0,55
Винилацетат	0,026	-0,88
Винилхлорид	0,056	0,16
Акрилонитрил	0,48	1,23
Метилметакрилат	0,78	0,40

Относительные активности при сополимеризации некоторых мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2
Активный с активным			
Стирол	Метилметакрилат	0,50	0,46
Стирол	Метилакрилат	0,75	0,18
Стирол	Акрилонитрил	0,38	0,04
Метилметакрилат	Метилакрилат	2,15	0,40
Метилметакрилат	Акрилонитрил	1,32	0,14
Метилакрилат	Акрилонитрил	0,85	1,42
Бутадиен-1,3	Акрилонитрил	0,35	0,05
Стирол	Бутадиен-1,3	0,78	1,39
Активный с неактивным			
Стирол	Винилацетат	55	0,04
Метилметакрилат	Винилхлорид	15	0,02
Неактивный с неактивным			
Винилхлорид	Винилацетат	1,68	0,23

Несмотря на то, что схема $Q-e$ является полуэмпирической, имеется четкая физическая интерпретация полярного характера параметра e . Она следует из линейной корреляции между значениями параметра e и величиной π -электронного заряда на β -углеродном атоме мономера, рассчитанного квантово-химическими методами (рис. 6.13).

В табл. 6.13 и 6.14 приведены значения Q , e и r_1 , r_2 , относящиеся к наиболее распространенным мономерам.

6.3. Ионная сополимеризация

6.3.1. Катионная сополимеризация

При катионной сополимеризации обычно $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ (или наоборот), а произведение $r_1 \cdot r_2$ близко к единице, но часто превышает этот предел. Влияние температуры на относительные активности мономеров более значительно по сравнению с радикальной сополимеризацией, но неоднозначно.

Активность мономеров в катионной сополимеризации определяется не только их строением, но и, в не меньшей степени, условиями проведения процесса, в частности, реакционной средой. Для того, чтобы найти влияние строения мономера на реакционную способность в катионной сополимеризации, последнюю нужно проводить в полярных растворителях, когда практически отсутствует избирательная сольватация мономеров ионной пары. В этих условиях по убывающей активности мономеры выстраиваются в следующий ряд:

виниловые эфиры > изобутилен > стирол > винилацетат > изопрен.

Такой ряд свидетельствует о большем влиянии полярного фактора на активность мономеров по сравнению с резонансным в катионной сополимеризации.

Катионная сополимеризация некоторых мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2	Растворитель	Инициатор
Изобутилен	<i>n</i> -Хлорстирол	1,0	1,0		
»	»	14,7	0,15	<i>n</i> -Гексан ($\epsilon=1,8$)	$AlBr_3, -90^\circ C$
»	»	8,6	1,2	Нитробензол ($\epsilon=36$)	»
»	Стирол	3,0	0,6	»	$AlCl_3, 0^\circ C$
Тетрагидрофуран	β -Пропио- лактон	2,9	0,4	CCl_4	$0^\circ C SnCl_4$
»	Окись этилена	2,2	0,08	-	$0^\circ C, BF_3 \cdot H_2O$
»	Окись пропилена	0,3	1,50	-	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$
Стирол	β -Пропио- лактон	30	0,04	Метилхлорид	»
»	Триоксан	48	0,37	Толуол	»

При сополимеризации в неполярных растворителях избирательная сольватация ионной пары более полярным мономером может оказывать большое влияние на состав сополимера. Этот эффект иллюстрируется данными табл. 6.15.

Как следует из результатов сополимеризации изобутилена с *n*-хлорстиролом, первый является существенно более активным при сополимеризации в полярных растворителях вследствие наличия двух электронодонорных заместителей. При сополимеризации в неполярном растворителе более полярный из двух мономеров *n*-хлорстирол сольватирует ионную пару, что приводит к увеличению его содержания в сополимере и сближению величин относительных активностей мономеров. В данном случае реализуется идеальная сополимеризация, что не является редкостью при катионном процессе. Из табл. 6.15 также видно, что изобутилен более активен, чем стирол, в катионной сополимеризации. Это подчеркивает главенствующее значение полярного фактора реакционной способности по сравнению с резонансным в катионной полимеризации. Далее из табл. 6.15 следует, что простые циклические эфиры активнее сложных, т. е. лактонов, а виниловый мономер стирол и гетероциклы активнее того и другого.

6.3.2. Анионная сополимеризация

В анионной сополимеризации более активны мономеры с электроноакцепторными заместителями:

акрилонитрил > (мет)акриловые эфиры > стирол > изопрен, бутадиен-1,3.

Некоторые примеры приведены в табл. 6.16 и 6.17.

В первой из них обращает на себя внимание значительное влияние растворителя на относительные активности мономеров. Очень большие значе-

Анионная сополимеризация стирола (1) с бутадиеном-1,3 (2), инициатор $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

Растворитель	Температура, °C	r_1	r_2
n-Гексан	0	0,03	13,3
	50	0,04	11,8
Тetraгидрофуран	-78	11,0	0,04
	25	4,0	0,30

Таблица 6.17

Влияние растворителя и противоиона на состав сополимера при сополимеризации стирола с изопреном

Растворитель	Содержание стирола в сополимере, %	
	Na^+	Li^+
Без растворителя	66	15
Бензол	66	15
Триэтиламин	77	59
Диэтиловый эфир	75	68
Тetraгидрофуран	80	80

ния r_2 в неполярном растворителе обусловлены избирательной сольватацией бутадиеном-1,3 ионной пары, и, в частности, иона лития. При сополимеризации в полярном растворителе тетрагидрофуране при -78°C ионная пара сольватирована им, поэтому активность бутадиена-1,3 резко падает. При 25°C она становится не столь доминирующей, что допускает определенное присутствие бутадиена-1,3 в сольватной сфере ионной пары. В результате активность этого мономера несколько возрастает.

Аналогичен механизм влияния растворителя во втором примере (см. табл. 6.17). Растворитель – донор электронной пары приводит к уменьше-

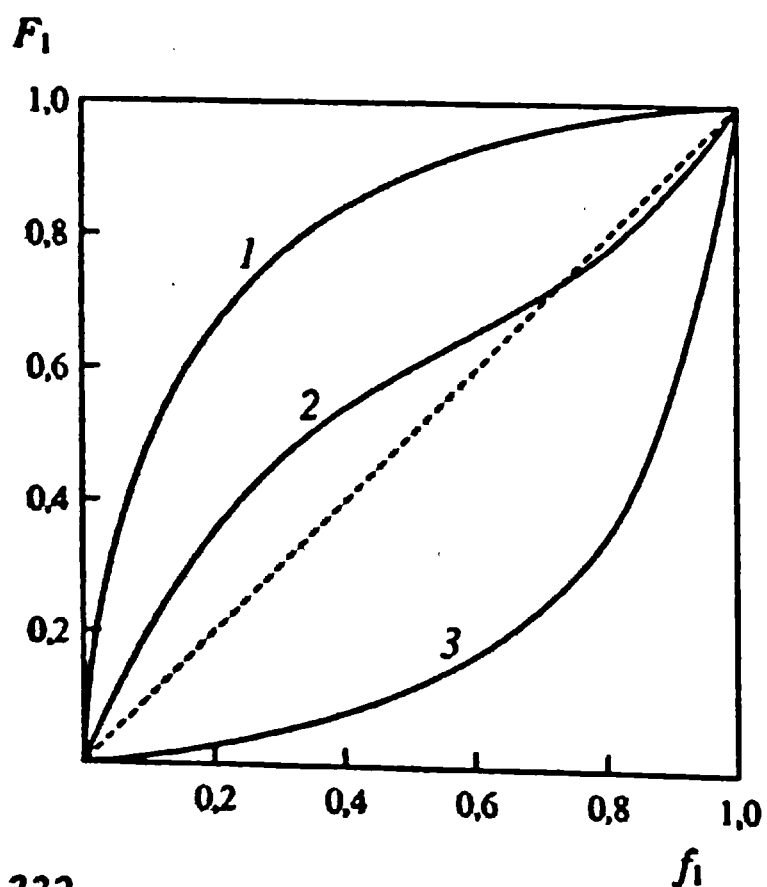


Рис. 6.14. Кривые состава сополимера при катионной (1, SnCl_4), радикальной (2), анионной (3, NaNH_2) сополимеризации стирола с метилметакрилатом; f_1, F_1 – мольные доли стирола в исходной мономерной смеси и в сополимере соответственно

нию содержания изопрена в сополимере. Этот эффект ярче выражен для противоиона Li^+ , поскольку последний вследствие большей плотности заряда изначально образует более прочные ассоциаты с изопреном.

Анионная сополимеризация стирола (1) с метилметакрилатом (2) примечательна чрезвычайно большой разницей в активности мономеров $r_1 \ll 1$, $r_2 \gg 1$. Радикал роста метилметакрилата практически не взаимодействует с мономером стирола (но не наоборот), что необходимо учитывать при получении блок-сополимеров этих мономеров методом живой полимеризации. Как следует из рис. 6.14, данная система может быть использована для установления механизма цепной сополимеризации и, следовательно, отнесения инициатора (обычно металлоорганического соединения) к одному из трех возможных типов – радикальной, катионной или анионной сополимеризации.

6.3.3. Сополимеризация на катализаторах Циглера–Натта

Сополимеризация с использованием катализаторов Циглера–Натта приводит к статистическим сополимерам. Обычно ряды активности мономеров в гомополимеризации и сополимеризации совпадают:

этилен > пропилен > бутен-1.

Из табл. 6.18 следует, что состав сополимера и относительные активности мономеров в наибольшей степени зависят от природы соединения переходного металла. В отличие от гомополимеров, сополимеры, получаемые на катализаторах Циглера–Натта, являются аморфными. Наибольшую практическую ценность из них представляет волокнообразующий сополимер этилена с пропиленом.

Таблица 6.18

Реакционная способность различных мономеров в сополимеризации Циглера–Натта

M_1	M_2	Каталитическая система	r_1	r_2
Этилен	Пропилен	$TiCl_3 - Al(C_6H_{13})_3$	15,7	0,110
		$TiCl_4 - Al(C_6H_{13})_3$	33,4	0,032
		$VCl_3 - Al(C_6H_{13})_3$	5,61	0,145
Этилен	Бутен-1	$VCl_4 - Al(C_6H_{13})_3$	29,6	0,019
		$VCl_3 - Al(C_6H_{13})_3$	67,0	0,043
Пропилен	Бутен-1	$VCl_4 - Al(C_6H_{13})_3$	4,39	0,227
		$VCl_3 - Al(C_6H_{13})_3$	4,04	0,252

Завершая раздел ионной сополимеризации, следует еще раз остановиться на особенностях, отличающих ее от радикальной сополимеризации: повышенной чувствительности к полярности двойной связи; склонности к идеальной сополимеризации и отсутствию чередующейся; повышенной чувствительности к реакционной среде и температуре.

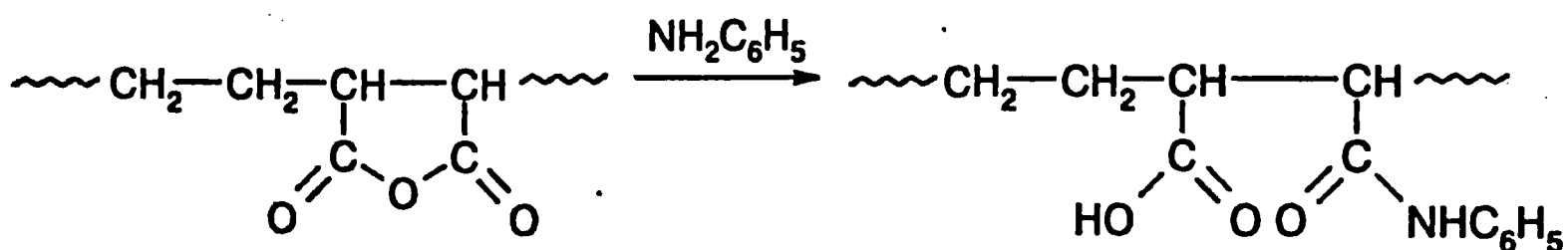
ГЛАВА 7. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

7.1. Характерные особенности макромолекул как реагентов

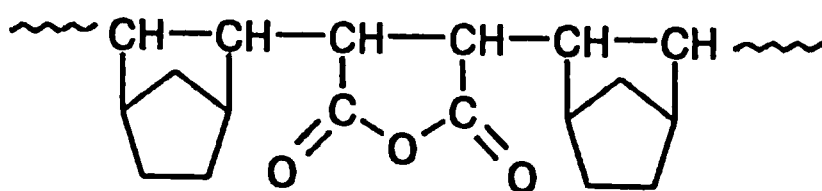
7.1.1. Влияние соседних звеньев

Согласно принципу Флори, реакционная способность функциональных групп макромолекул не должна отличаться от реакционной способности тех же групп в низкомолекулярных соединениях. Такие примеры действительно встречаются. Так, константы скорости и энергии активации реакции Меншуткина при взаимодействии метилиодида с пиридином и поли-4-винилпиридином практически одинаковы: $k(75^\circ\text{C}) = 10,7 \cdot 10^{-6}$ и $7,8 \cdot 10^{-6}$ л/(моль · с), $E_A = 65,8$ и $67,2$ кДж/моль соответственно. Однако, чаще реакционная способность функциональных групп высоко- и низкомолекулярных соединений отличаются. Причины этого явления могут быть разными, одной из основных является влияние соседних звеньев.

Эффект соседа. Эффект соседа наиболее просто может быть интерпретирован в чередующихся сополимерах. Так, звено малеинового ангидрида в сополимере этого мономера с этиленом реагирует в сто раз быстрее с анилином

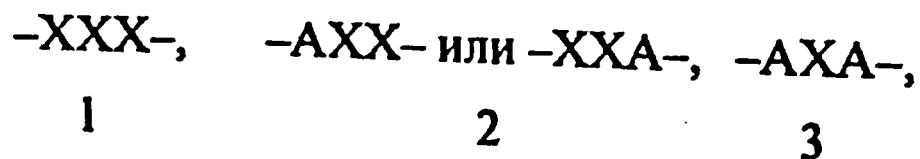


по сравнению с сополимером малеинового ангидрида с норборненом



звенья которого затрудняют доступ реагента.

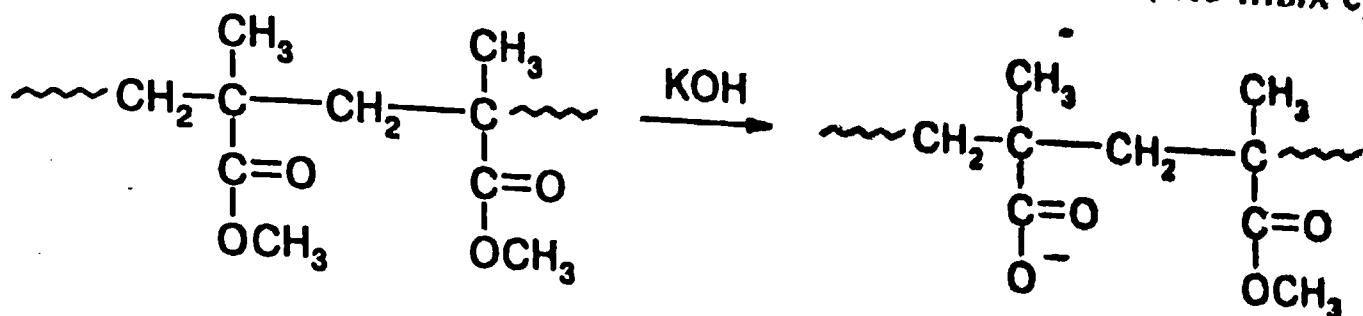
В случае полимеров интерпретация наблюдаемых эффектов часто осложняется, так как в этом случае приходится учитывать три типа триад, отличающихся окружением реакционноспособного звена:



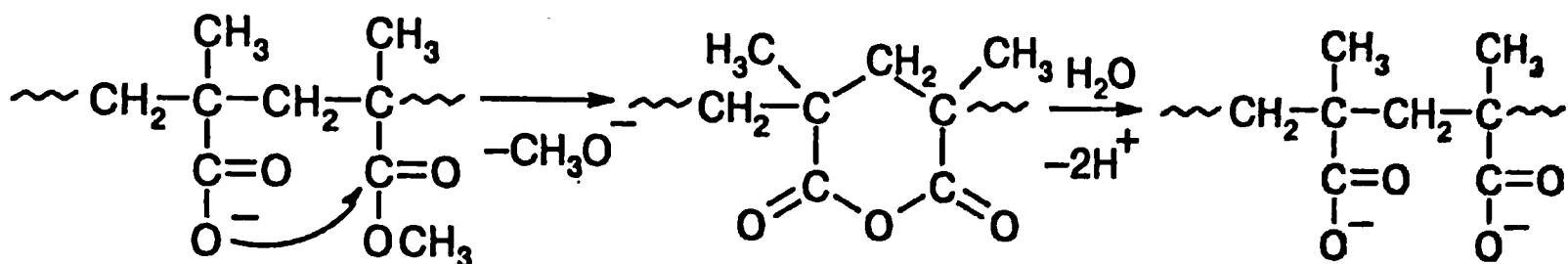
где X – исходное, А – прореагировавшее мономерное звено. В общем случае константы скорости реакции X в различном окружении не равны, т.е. $k_1 \neq k_2 \neq k_3$. Конечный результат, т.е. предельная глубина превращения X и время ее достижения зависят от соотношения между k_1 , k_2 и k_3 .

* Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.

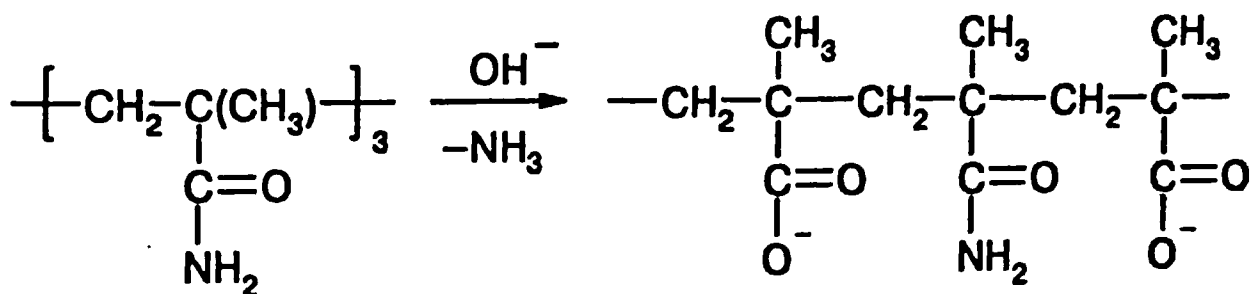
Электростатическое взаимодействие. Электростатическое взаимодействие, обусловленное ионизацией соседних звеньев, наиболее часто приводит к возникновению эффекта соседа. В качестве примера можно указать на гидролиз полиметакриламида и полиметилметакрилата в щелочных средах:



В обоих случаях скорость реакции ниже по сравнению с гидролизом низкомолекулярных аналогов, поскольку отрицательные заряды групп, подвергшихся гидролизу, отталкивают отрицательно заряженные гидроксид-ионы, вследствие чего их концентрация в области реакции уменьшается. В результате константа скорости реакции гидролиза полиметилметакрилата уменьшается на порядок с увеличением степени гидролиза эфирных групп. Примечательно, что этот эффект является более значительным для синдиотактического полиметилметакрилата по сравнению с изотактическим. В последнем случае две соседние функциональные группы находятся в положении, благоприятном образованию шестичленного интермедиата, предшествующего образованию внутримолекулярного ангидридного цикла:



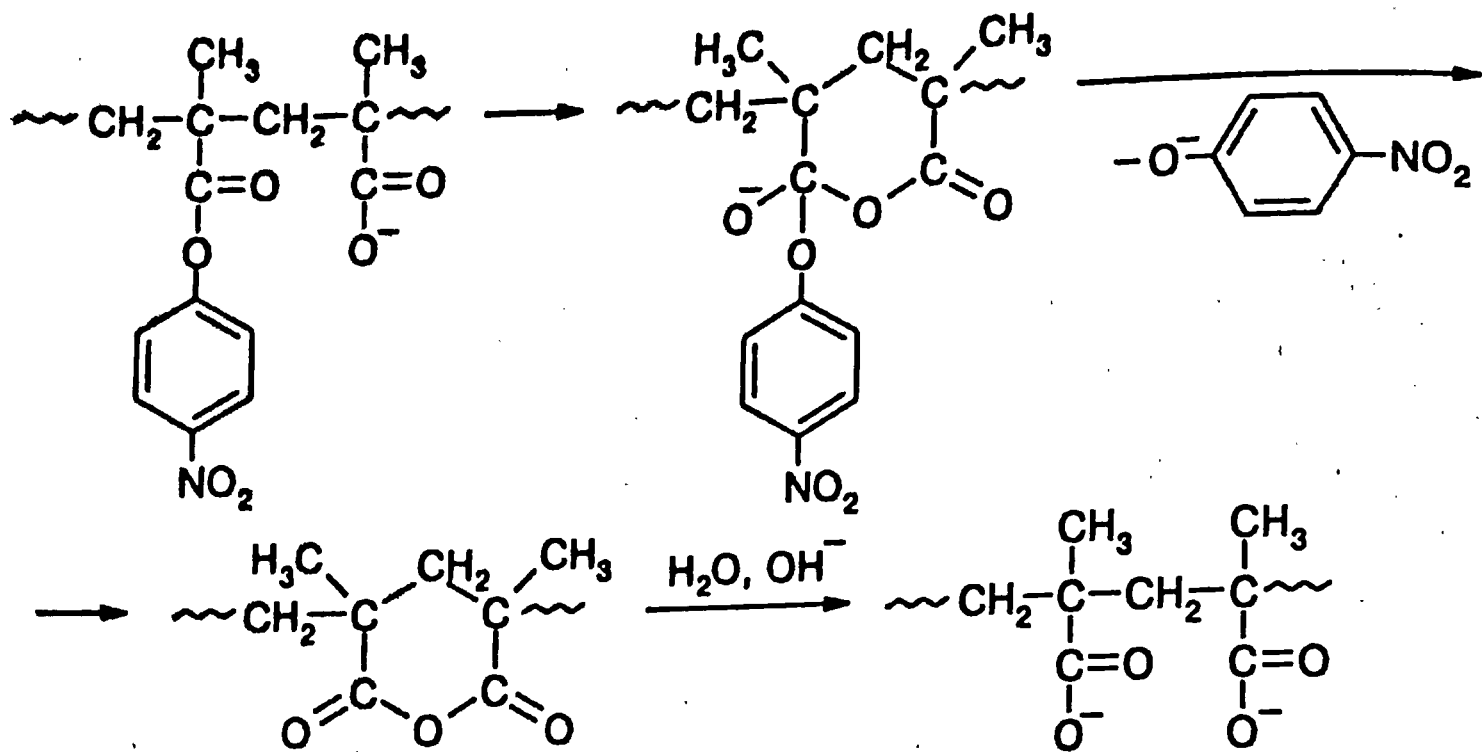
В случае щелочного гидролиза полиакриламида



появление рядом с амидной группой двух карбоксилатных практически останавливает процесс гидролиза — около 30 % первых остаются непрореагировавшими.

Весьма наглядно значение электростатического взаимодействия проявляется при нейтрализации поликислот и полиоснований, что детально рассмотрено в разд. 3.3.3.

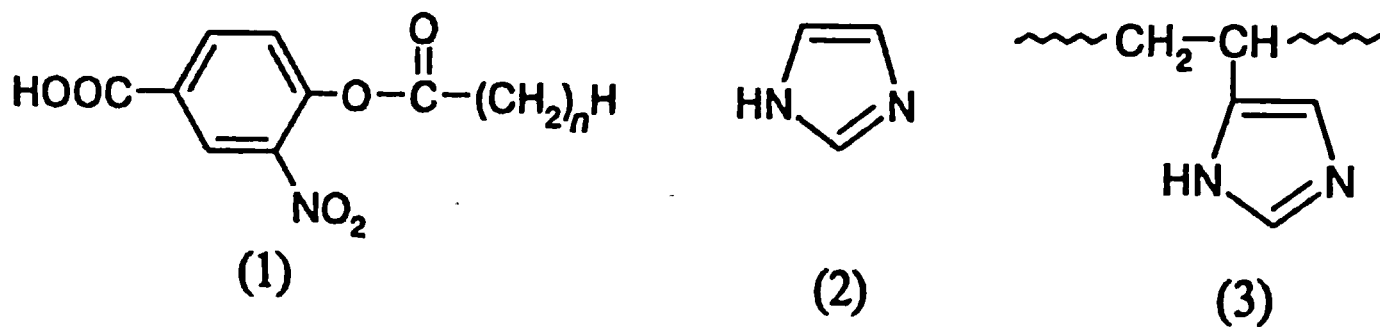
Эффект соседа, связанный с образованием ионизированных звеньев, может приводить к увеличению скорости реакции, что иллюстрируется реакцией гидролиза поли-*n*-нитрофенилметакрилата и низкомолекулярного аналога — *n*-нитрофенилового эфира изомасляной кислоты:



Гидролиз первого соединения протекает в 10^4 раз быстрее, чем второго. Причина состоит в том, что возникающие в результате гидролиза ионизированные карбоксильные группы катализируют превращение соседних звеньев.

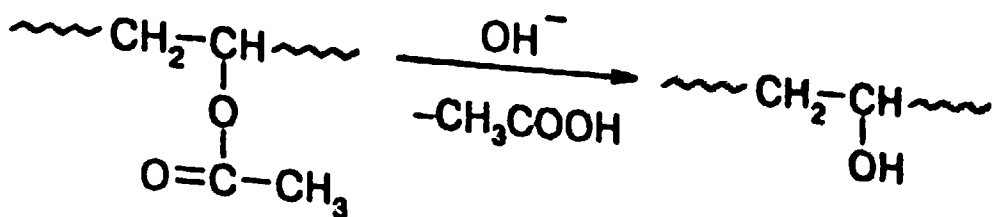
7.1.2. Макромолекулярные и надмолекулярные эффекты

Гидрофобное взаимодействие. Если реакция проводится в водном растворе полимера, то на ее скорость может оказать влияние сродство между гидрофобными группами макромолекулы и реагента. Известным примером является реакция гидролиза производных 3-нитро-4-ацилоксибензойной кислоты (1), катализируемая низкомолекулярным имидазолом (2) и поли-4(5)-винилимидазолом (3) в водно-спиртовой среде.



В том случае, когда катализатором является низкомолекулярный имидазол, константа скорости реакции не зависит от длины алкильной группы. Если в качестве катализатора используется поли-4(5)-винилимидазол, то скорость реакции значительно выше по сравнению с низкомолекулярным катализатором и, кроме того, она возрастает с увеличением числа метильных групп n в субстрате. Так, при $n = 11$, скорость реакции гидролиза в 30 раз больше по сравнению с $n = 1$. Считается, что этот эффект обусловлен гидрофобным взаимодействием, т.е. сродством между алкильной группой субстрата и отрезком полимерной цепи с примыкающими к нему имидазольными звеньями.

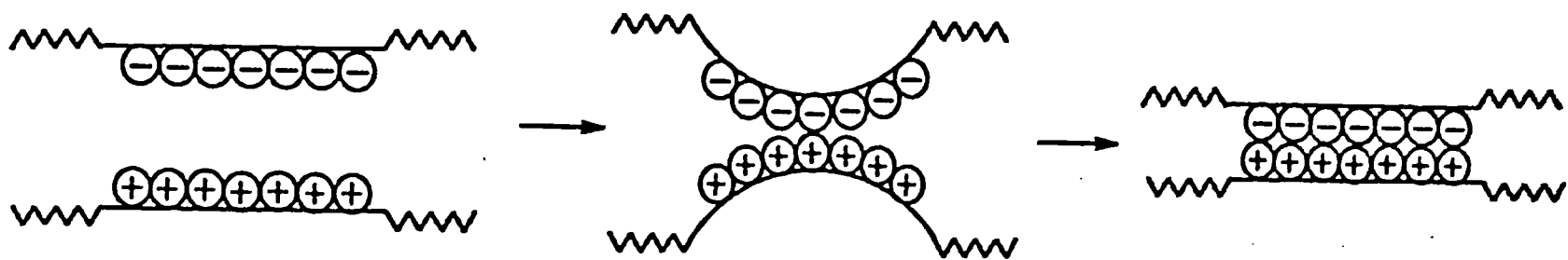
Сольватационный эффект. При щелочном гидролизе поливинилацетата наблюдается автокаталитический характер реакции:



Анализ зависимости скорости гидролиза от глубины превращения позволил определить константы скорости реакции омыления ацетатных групп в различных триадах (см. раздел 7.1.1). Оказалось, что $k_3/k_1 = 100$, т.е. скорость омыления ацетатной группы, находящейся в окружении гидроксильных групп, максимальна. Эффект связан с сольватацией гидроксид-ионами фрагментов цепи, содержащих группы $-\text{OH}$, что приводит к увеличению концентрации катализатора в зоне реакции.

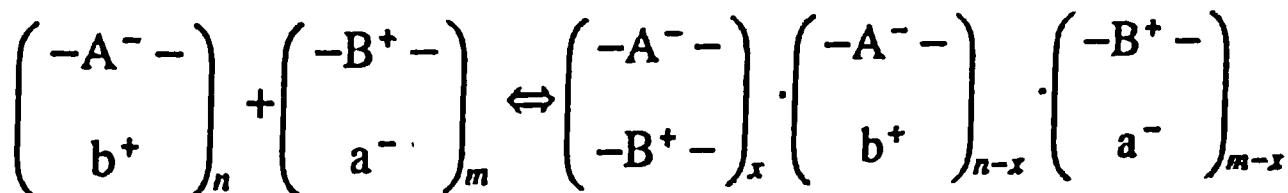
7.1.3. Кооперативные взаимодействия*

Интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) образуются в результате реакции соединения противоположно заряженных полиионов. Эта реакция имеет ярко выраженный кооперативный характер. Случайные столкновения полиионов приводят к возникновению точечных контактов в виде солевых связей, вслед за которыми возникают солевые связи соседних ионных пар, наподобие сцеплению звеньев застежки молнии:



Этот процесс проходит с достаточно большой скоростью, но не мгновенно, как можно было бы предположить, исходя из его кооперативного характера. Медленная стадия обусловлена необходимостью соответствующей ориентации в пространстве участков цепей полианионов, участвующих в реакции.

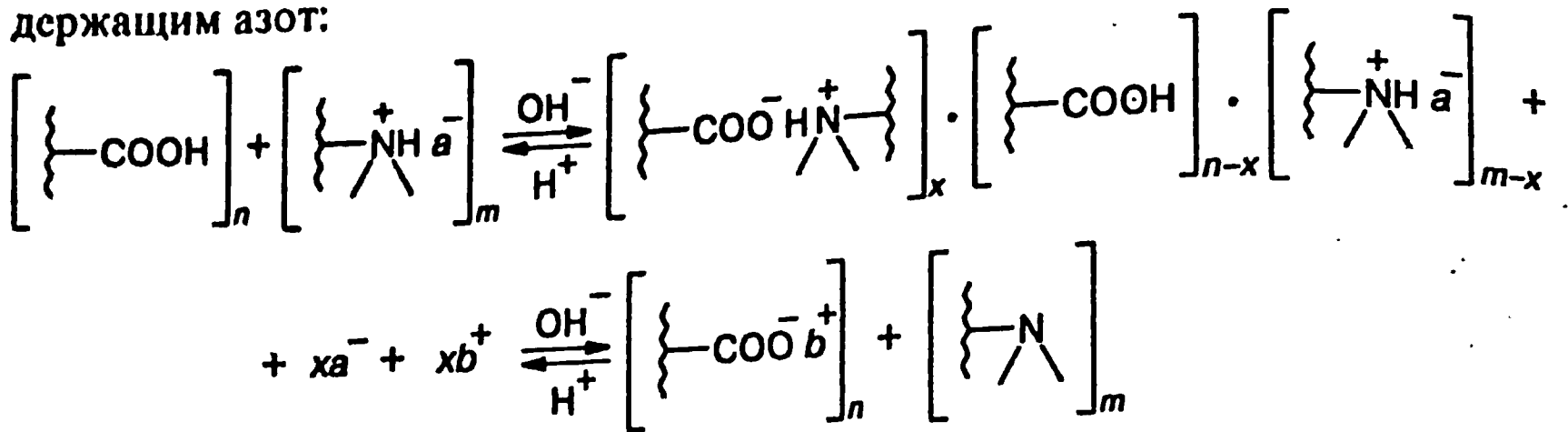
Наиболее просто ИПЭК могут быть получены при смешении водных растворов полианионов и поликатионов. В результате заряды противоположного знака образуют межцепные ионные связи, что приводит к возникновению двухтяжевой цепи из двух одотяжевых:



Степень завершенности реакции θ определяется отношением числа образовавшихся солевых связей к максимально возможному. Если $n > m$, то

* По материалам статьи: Кабанов В. А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполимерных комплексов // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.

$\theta = x/m$, в противном случае $\theta = x/n$. Когда один из полиэлектролитов является слабым, то θ оказывается зависимой от рН раствора, как в приведенном ниже примере реакции полиакриловой кислоты с полиоснованием, содержащим азот:



В подобных случаях ИПЭК могут быть получены постепенным подкислением или подщелачиванием раствора, при этом значения θ и рН связаны зависимостями:

$$\theta = \frac{m_b}{V} + [\text{H}^+] - \frac{\sqrt{K_a c_0}}{c_0}, \quad (7.1)$$

$$\theta = \frac{m_a}{V} + [\text{OH}^-] - \frac{\sqrt{K_b c_0}}{c_0}, \quad (7.2)$$

первая из которых относится к смесям, содержащим слабую поликислоту; вторая – слабое полиоснование, m_a , m_b – количество молей добавленной кислоты или основания, V – объем реакционной смеси, K_a , K_b – эффективные константы диссоциации поликислоты и полиоснования, c_0 – концентрация одного из полиэлектролитов. Рассчитанные для двух конкретных случаев зависимости α и θ от рН приведены на рис. 7.1.

Из рис. 7.1 видно, что одинаковое относительное содержание ионизированных звеньев слабого полиэлектролита наблюдается при существенно разных значениях рН в зависимости от того, присутствует или нет более сильный полиэлектролит, образующий с первым ИПЭК (при этом предполагается, что $\alpha = \theta$). Величина $\Delta \text{pH}(\theta, \alpha)$ служит мерой свободной энергии стабилизации ИПЭК $\Delta G_{\text{ст}}$, обусловленной кооперативным взаимодействием противоположно заряженных звеньев, образующих межцепные солевые связи в ИПЭК:

$$\Delta \text{pH}(\theta, \alpha) = \frac{[\Delta G(\alpha) - \Delta G(\theta)]}{2,3RT} = \frac{\Delta G_{\text{ст}}}{RT}, \quad (7.3)$$

где $\Delta G(\alpha)$, $\Delta G(\theta)$ – свободные энергии ионизации слабого полиэлектролита в отсутствие и в присутствии противоположно заряженного иона при данном значении α или θ . Сделанное выше допущение о $\alpha = \theta$ предполагает, что каждая ионогенная группа титруемого полиэлектролита, заряжаясь, образует солевую связь с противоположно заряженным полиионом. Такая ситуа-

ция имеет место при условии $Z = \frac{m}{n} \leq 1$, где m относится к слабому полиэлектролиту.

Свободная энергия стабилизации $\Delta G_{ст}$ ИПЭК является мощным термодинамическим фактором, оказывающим большое влияние на протекание ряда физико-химических процессов с участием заряженных частиц в присутствии полиэлектролитов. Так, ионогенный мономер может быть заполимеризован на полиионной матрице при температуре более высокой по сравнению с его предельной температурой полимеризации в том случае, если ее результатом является образование ИПЭК. Другой показательный пример связан с мицеллообразованием ПАВ в присутствии полиионов при концентрациях, намного меньших по сравнению с характерными для них критическими концентрациями мицеллообразования. В данном случае образуются полимер-коллоидные комплексы, в которых заряженные звенья полиэлектролита образуют солевые связи с противоположно заряженными «углеводородными хвостами» ПАВ.

Существуют растворимые и нерастворимые ИПЭК. При $Z = 1$ и $\theta \rightarrow 1$ ИПЭК всегда нерастворимы в воде. В этом случае они являются очень эффективными структурообразователями грунтов. В таком качестве ИПЭК были использованы при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС для предотвращения распространения радиоактивной пыли.

Растворимые ИПЭК могут быть получены двумя путями – за счет незавершенности реакции при $Z = 1$ и вследствие их нестехиометричности. В последнем случае ИПЭК удерживается в растворе полиэлектролитом, находящимся в избытке, который в соответствии с этой функцией называется лиофилизующим полиэлектролитом (ЛПЭ). Полиэлектролит, находящийся в недостатке, называется блокирующим (БПЭ). Нестехиометричные ИПЭК можно рассматривать как блок-сополимеры, в которых однотяжевые лиофильные блоки ЛПЭ чередуются с двухтяжевыми гидрофобными блоками ИПЭК ЛПЭ–БПЭ. Подобные комплексы теряют растворимость, когда число звеньев ЛПЭ, вовлеченных в образование солевых связей ИПЭК, достигает 20–50 %.

Кооперативный характер многоточечных связей между полиионами ИПЭК приводит к практической необратимости реакции их образования.

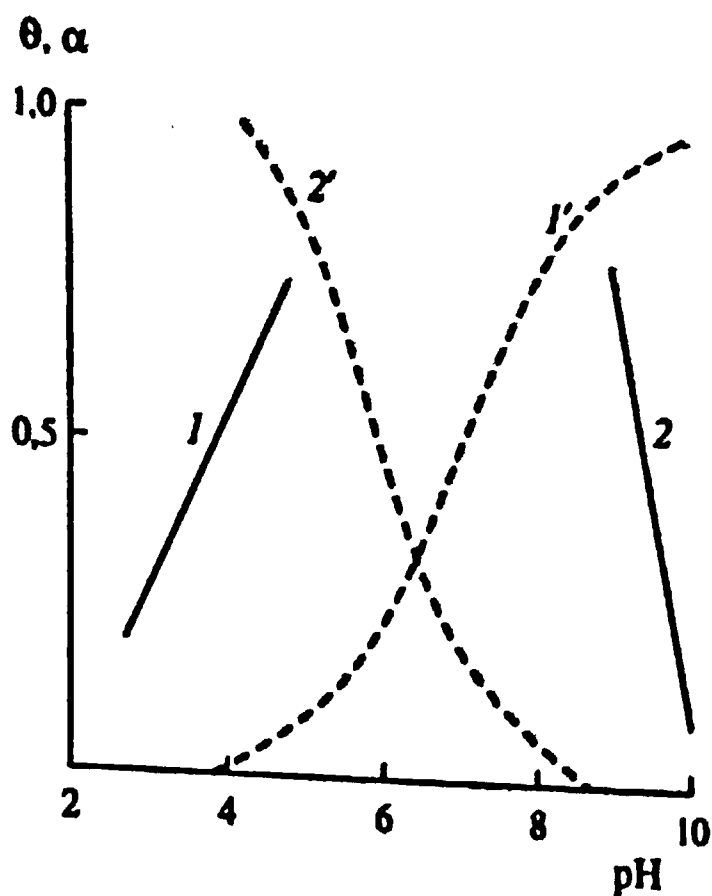


Рис. 7.1. Типичные зависимости степени превращения θ в реакции соединения полииона от pH (1, 2) и α от pH (1', 2'). 1 – полиакриловая кислота/гидрохлорид полидиметиламиноэтилметакрилата; 2 – полидиметиламиноэтилметакрилат/полиакрилат натрия. 1' и 2' – кривые потенциометрического титрования полиакриловой кислоты и полидиметиламиноэтилметакрилата, 20 °С

Показано, что даже в том случае, когда БПЭ является олигомером, степень диссоциации ИПЭК пренебрежимо мала. Это обстоятельство не мешает, однако, реакциям обмена в ИПЭК. Этот процесс может протекать внутри одной частицы или между разными частицами. К первому случаю относится миграция БПЭ в клубке ЛПЭ. При этом достигается оптимальное термодинамическое соответствие ИПЭК с окружающей средой. Во втором случае имеет место перенос БПЭ с одной цепи ЛПЭ на другую. Если обе цепи ЛПЭ имеют аналогичное строение и химический состав, то этот процесс называется реакцией полиионного обмена, если их строение и (или) состав различается – реакцией полиионного замещения. В соответствии с этой терминологией, учитывающей полимерную природу реагентов, реакция образования ИПЭК определяется как реакция соединения полиионов.

Кинетика образования ИПЭК, а также их превращения изучались физическими методами, среди которых наиболее информативным оказался метод тушения люминесценции. Упомянутые выше реакции протекают в две стадии. На первой стадии в результате случайных столкновений полиионов образуются их ассоциаты, которые могут рассматриваться как переходное состояние. Константа скорости этой реакции имеет величину порядка 10^9 л/(моль·с), что близко к величине константы диффузионных столкновений макромолекулярных клубков. На второй стадии первичные ассоциаты превращаются в равновесные частицы с максимально возможным термодинамическим сродством к окружающей среде. Константа скорости второй стадии на 3–5 порядков меньше по сравнению с первой. Общее время реакции полианионов составляет величину порядка нескольких минут. Для них характерна зависимость скорости от ионной силы раствора, химической природы полиионов и противоионов, в также длины первых.

Повышенный интерес к ИПЭК обусловлен, в первую очередь, тем обстоятельством, что они могут быть образованы полиэлектролитами синтетического и природного происхождения. Это создает широкую перспективу их биомедицинского применения. Среди многих направлений, которые развиваются в настоящее время, следует отметить конструирование каталитических систем фермент – ИПЭК, иммунодиагностических систем, «антагонистов» гепарина, использование ИПЭК нуклеиновых кислот с синтетическими поликатионами для доставки первых в клетки*.

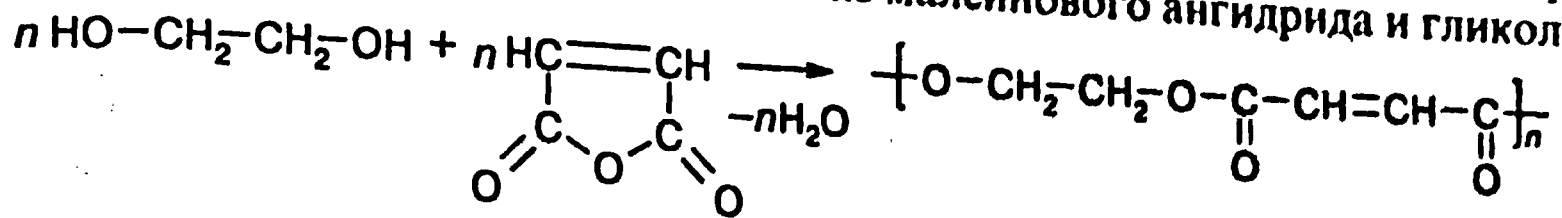
7.2. Сшивание полимеров

Известно, что сшивка позволяет существенно улучшить свойства полимеров, повысить их термостабильность и устойчивость к действию растворителей. Поэтому реакции сшивки линейных полимеров имеют большое практическое значение.

* Кабанов А. В., Кабанов В. А. Интерполиэлектродитные комплексы нуклеиновых кислот как средство доставки генетического материала в клетку // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 198.

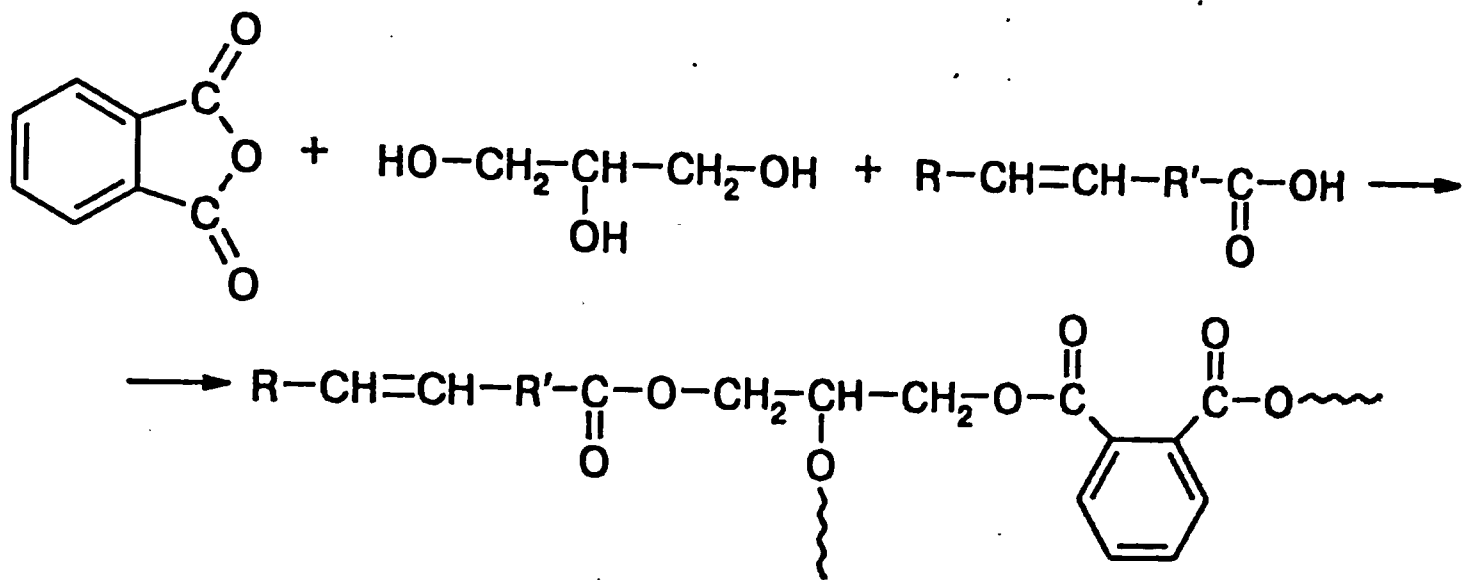
7.2.1. Высыхание красок

Важное место среди полимеров, предназначенных для получения различного рода покрытий (красок), пленок и волокон, занимают полиэфиры. Сшивка полиэфиров осуществляется за счет ненасыщенных связей, специально вводимых для этих целей в основную цепь полимера, как, например в ненасыщенном полиэфире, получаемом из малеинового ангидрида и гликоля:



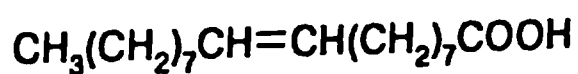
Сшивающими агентами являются обычно различного рода мономеры, а сшивка происходит в процессе их радикальной сополимеризации с ненасыщенными эфирами.

Алкиды и алкидные смолы являются полиэфирами, содержащими ненасыщенные связи лишь по концам цепи. Последние вводятся путем участия в реакции поликонденсации жирных ненасыщенных карбоновых кислот — олеиновой, линолевой и др.:

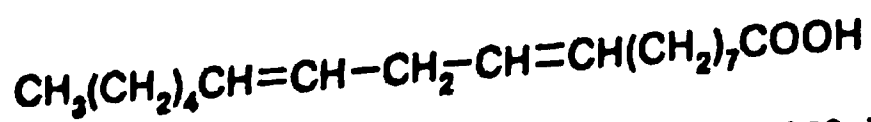


Такие кислоты получили название высыхающих масел. Жирные насыщенные карбоновые кислоты, такие как пальмитиновая, лауриновая и др., которые также часто используются в качестве регуляторов молекулярной массы полиэфиров, объединяются в группу невысыхающих масел. Сшивка ненасыщенных и алкидных полиэфиров осуществляется кислородом воздуха, а плотность сшивки регулируется соотношением высыхающих и невысыхающих масел в полимере. На языке лакокрасочной промышленности процесс сшивки лакокрасочного покрытия называется высыханием.

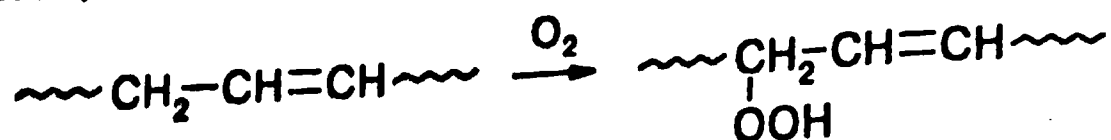
Сшивка или высыхание (отверждение) старейших из лакокрасочных материалов — масляных красок, основу которых составляют высыхающие масла — олифы и ненасыщенные алкидные смолы, имеет общий механизм. Детали этого механизма несколько различаются в зависимости от того, имеет ли ненасыщенная кислота изолированную двойную связь, как, например, олеиновая



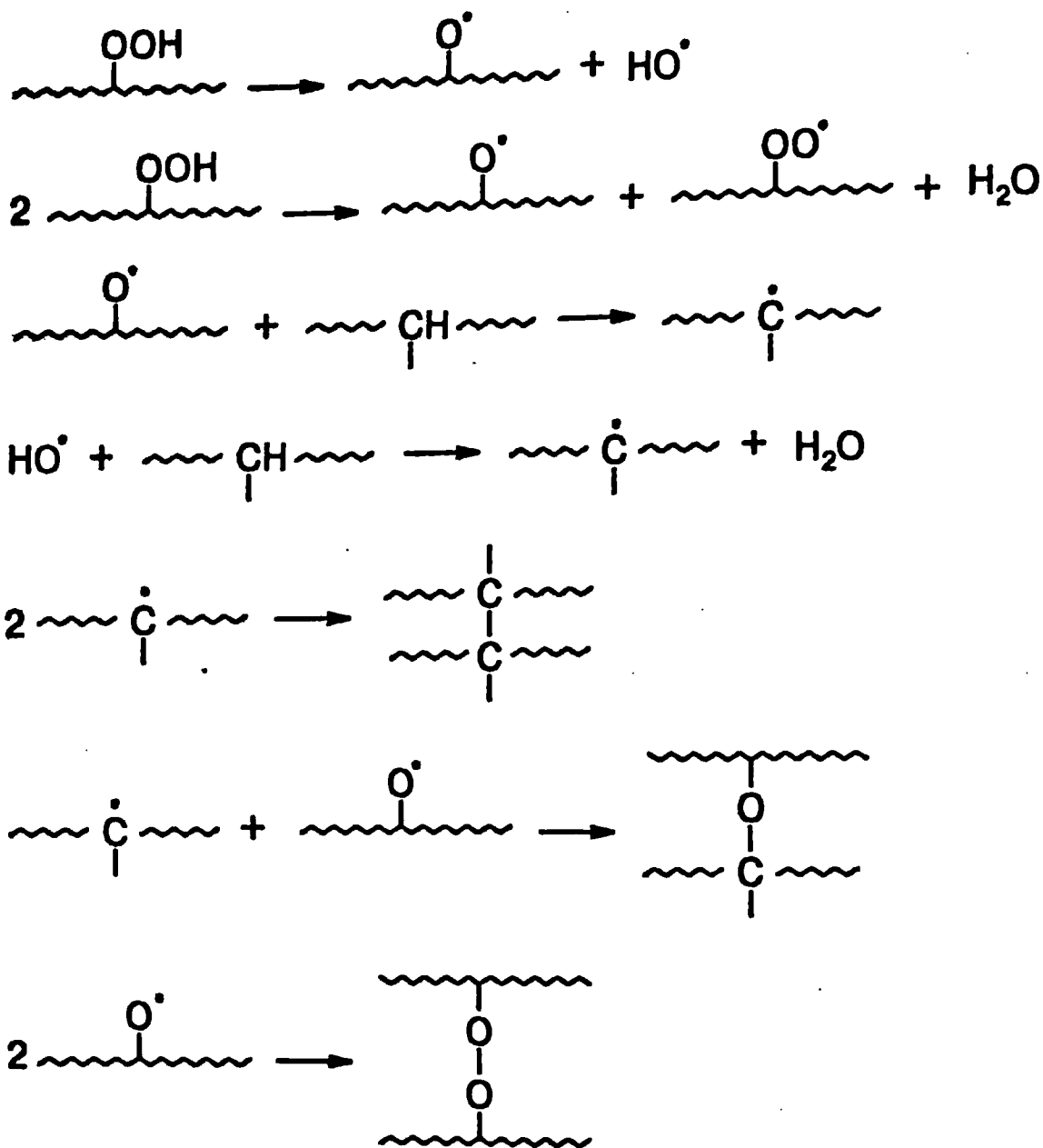
или сопряженные двойные связи, как линолевая кислота,



Несопряженные двойные связи образуют аллильные гидропероксиды в результате реакций с кислородом воздуха:

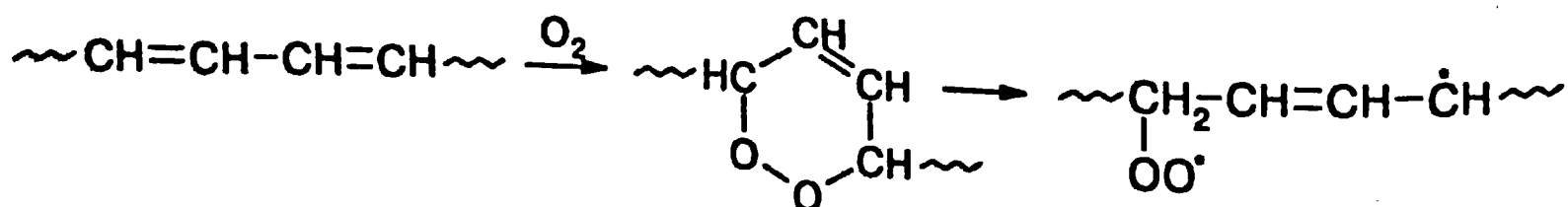


Гидропероксиды претерпевают ряд превращений:



в результате которых возникают углерод-углеродные и углерод-кислородные сшивки. Для того, чтобы ускорить процесс структурирования, т. е. сшивания макромолекул, добавляют соли жирных кислот, свинца, железа, кобальта.

Сопряженные двойные связи реагируют с кислородом с образованием циклических пероксидов, распад которых приводит к образованию макро-радикалов, реагирующих с двойными связями других макромолекул с образованием сшивок:

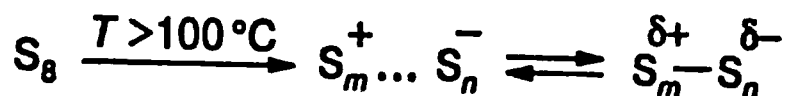


7.2.2. Вулканизация каучуков

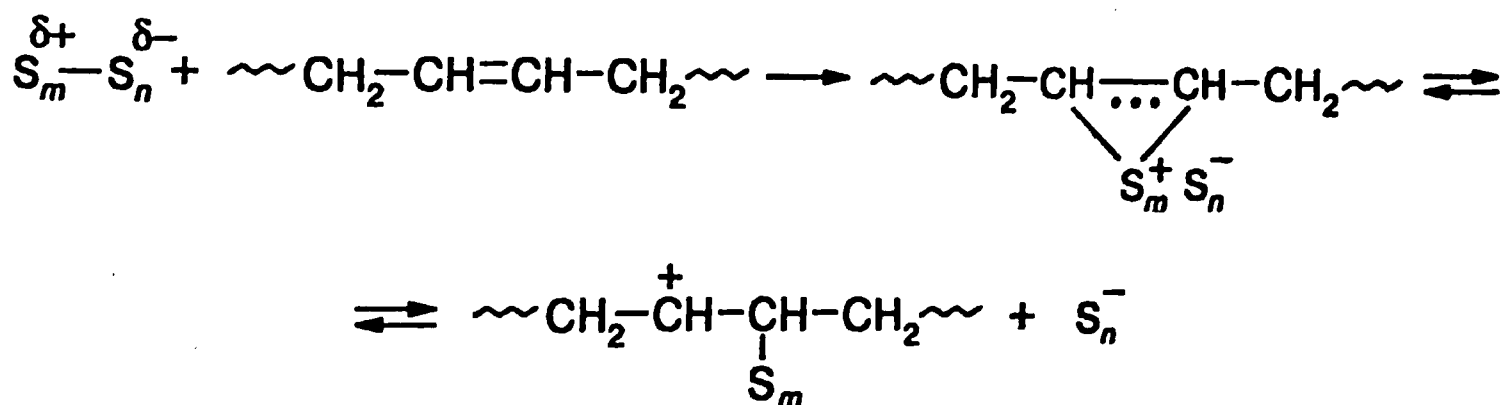
До настоящего времени сшивка полимеров диенов-1,3 в промышленном масштабе осуществляется путем вулканизации серой. Впервые этот процесс был осуществлен Гудьиром в 1839 г., однако его механизм был установлен значительно позднее.

Согласно первоначальной точке зрения, реакция серы с каучуком протекает по радикальному механизму. Радикалы возникают вследствие гомоли- дикальный механизм вулканизации в определенной степени опирается на аналогию – превращение восьмичленной серы в линейную, в ходе которого в реакционной системе были зафиксированы свободные радикалы. В первом случае, однако, они не были обнаружены, более того, как оказалось, типич- ные инициаторы и ингибиторы радикальной полимеризации не оказывали влияния на скорость вулканизации. Поэтому был предложен альтернатив- ный – ионный механизм вулканизации.

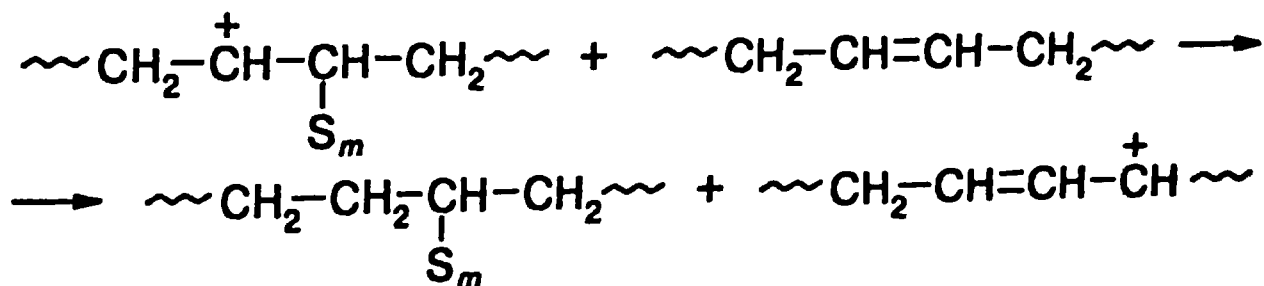
В пользу ионного механизма вулканизации свидетельствуют многие фак- торы – ускоряющее действие кислот и оснований, а также полярных раство- рителей, анализ продуктов модельных реакций олефинов с серой. Считает- ся, что при высокой температуре циклическая сера может претерпевать как гомолитический, так и гетеролитический распад, в последнем случае обра- зуются ионные пары или разделенные ионы:



Реакция инициирования вулканизации заключается в присоединении сульфониевого иона к ненасыщенной связи макромолекулы:

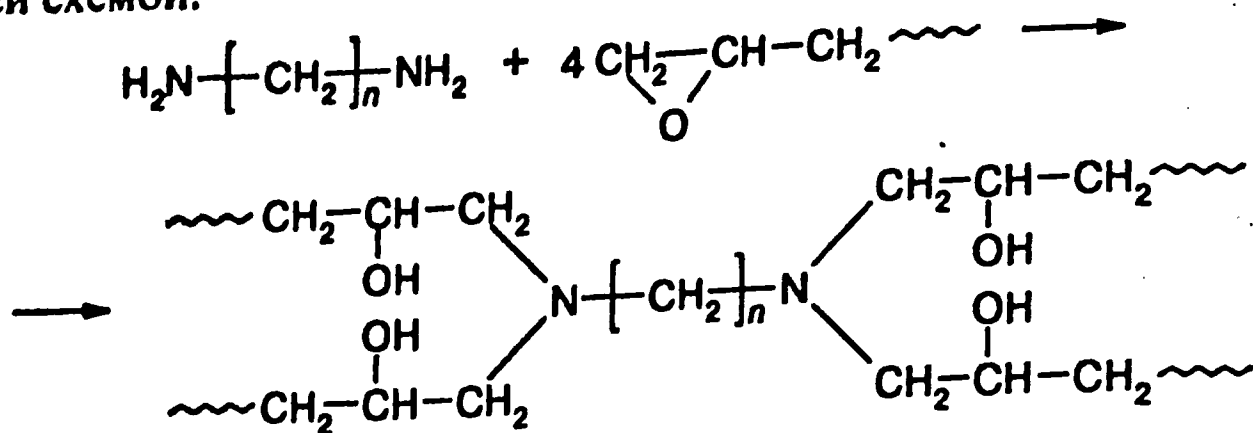


Образовавшийся карбкатион быстро превращается в более устойчивый аллильный карбкатион в результате реакции с другой макромолекулой:



Дальнейшая последовательность реакций с участием серы приводит к возникновению сшивки и регенерации карбкатиона:

собные к присоединению к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины). Реакция отверждения с участием наиболее распространенного отвердителя — полиэтиленполиамина — может быть представлена следующей схемой:



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

7.3. Деструкция полимеров

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

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

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

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

7.3.1. Термическая деструкция. Циклизация

Термическая деструкция полимера протекает при высоких температурах в инертной атмосфере или в вакууме. Иногда этот процесс называют пиролизом. Из табл. 7.1 следует, что термический распад наименее стойких полимеров — поливинилхлорида и полиметилметакрилата — начинается при

Т а б л и ц а 7.1

Температуры начала разложения и энергии активации термического распада
некоторых полимеров

Полимер	E_a , кДж/моль	Температура начала разложения, °С
Полиэтилен	263	320
Полиметилакрилат	142	292
Полиметилметакрилат	125	220
Полистирол	229	310
Поливинилхлорид	83–158	150
Поливинилацетат	167–288	170
Полиакрилонитрил	129	298
Полиизопрен	234	270
Полиэтилентерефталат	158	290
Полидиметилсилоксан	–	300
Политетрафторэтилен	336	400
Полиимид	–	450

150 и 220 °С, а наиболее стойких – полидиметилсилоксана, политетрафторэтилена и полиимида – при 300, 400 и 450 °С, соответственно.

Деструкция по радикальному механизму. В большинстве случаев термический распад полимеров протекает как цепной радикальный процесс со стадиями инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Инициирование термического распада осуществляется за счет разрыва химических связей двух типов – слабых, например аллильных или пероксидных, и повторяющихся связей основной цепи. В соответствии с этим термический распад большинства полимеров протекает в две стадии – при разных температурах и с существенно различными энергиями активации (в табл. 7.1 приведены энергии активации второй стадии). Основная масса полимера, как правило, распадается на второй стадии термического распада.

Кинетическая цепь при термическом распаде полимеров развивается в результате трех элементарных реакций – деполимеризации, передачи цепи и β -распада радикалов. В результате термической деструкции полимер распадается на летучие продукты (часто нацело), состав которых определяется соотношением скоростей элементарных реакций роста цепи.

При распаде полиметилметакрилата (табл. 7.2), а также поли- α -метилстирола, полиформальдегида и некоторых других полимеров практически единственным продуктом является мономер. Это означает, что термический распад таких полимеров осуществляется посредством деполимеризации – реакции, обратной полимеризации.

Деполимеризация карбоцепных полимеров протекает по радикальному механизму, а для гетероцепных полимеров более характерен ионный механизм (например, для полиформальдегида). Термодинамическими условиями деполимеризации являются $T > T_n$ и $[M] < [M]_{равн}$. Для большинства полимеров виниловых мономеров при $T > 200$ °С равновесные концентрации мономеров не превышают 10^{-3} – 10^{-5} моль/л. Однако при высокой температуре

Продукты термического распада некоторых полимеров

Полимер	T, °C	Глубина распада	Продукты распада, %		
			мономер	олигомер	углеводороды
Полиметилметакрилат	300	60 % за 0,5 ч	~ 100	Следы	Следы
Полистирол	336	50 % за 2 ч	39	57	Толуол – 3, другие – 1
Полиэтилен	330	3,4 % за 0,5 ч	0,2	96	Бутен – 1, бутан – 0,8, другие – 2

мономер, образующийся в результате деполимеризации, быстро улетучивается, поэтому условие $[M] < [M]_{равн}$ обычно выполняется.

Соблюдение термодинамических критериев является необходимым, но не достаточным условием деполимеризации. Для ее развития необходимо, чтобы макрорадикалы с активным центром на конце цепи были достаточно устойчивы, а полимер не содержал бы подвижных атомов водорода, обычно находящихся при третичных атомах углерода. Степень стабилизации активного центра на конце цепи можно качественно оценить по величине параметра Q . Данные табл. 7.3 находятся в полном соответствии с таким выводом. В случае полиметилметакрилата выполняются оба условия, способствующие деполимеризации. Поэтому при термическом распаде этого полимера выход мономера близок к количественному. Для полистирола и полиизобутилена выполняется одно из перечисленных выше условий. В продуктах термического распада этих полимеров доля мономера достаточно высока и, следовательно, реакция деполимеризации играет заметную роль среди других реакций продолжения кинетической цепи. В случае полиэтилена (и большинства других полиолефинов) не выполняется ни одно из условий, способствующих деполимеризации. Поэтому при термическом распаде таких полимеров этот процесс практически не протекает.

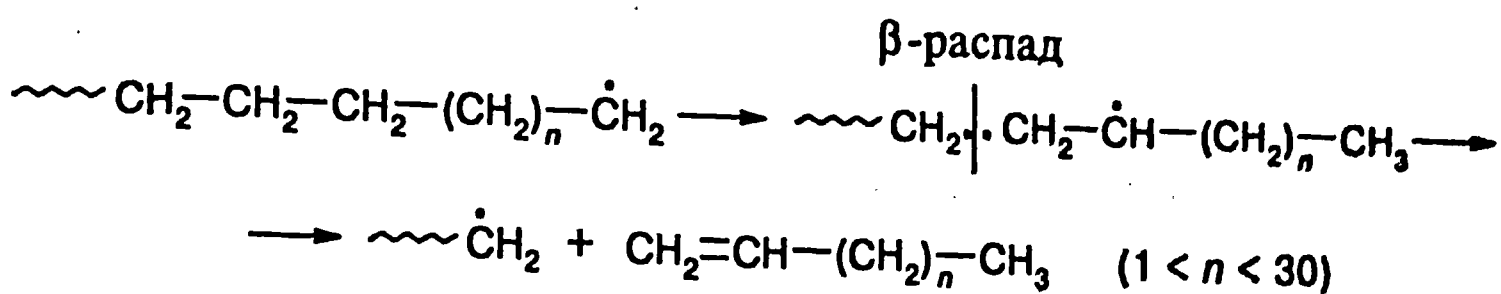
Важную роль при термическом распаде полимеров играет реакция передачи цепи, о чем можно судить по следующим данным. Присутствие небольшого числа (10–15 %) звеньев акриловых эфиров, стирола или акрилонитрила в сополимере с метилметакрилатом в несколько раз снижает скорость его термического распада по сравнению с гомополимером (полиметилметакрилатом). В продуктах термического распада полимеров акрило-

Таблица 7.3

Выход мономера при термическом распаде различных полимеров

Полимер	Q	Содержание мономера в продуктах распада, %
Полиметилметакрилат	0,74	~ 100
Полистирол	1,00	40
Полиизобутилен	0,33	40
Полипропилен	0,02	Менее 1

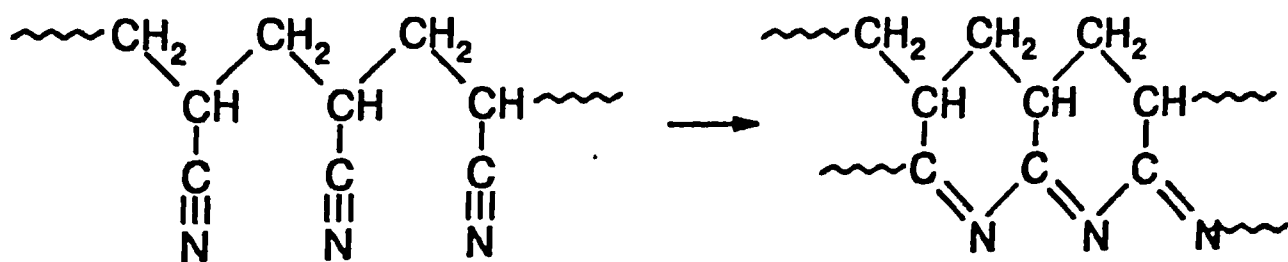
вых эфиров практически отсутствует мономер. Указанные факты объясняются обрывом цепей деполимеризации в результате внутри- и межмолекулярной реакции передачи цепи на звенья акриловых эфиров, имеющие подвижные атомы водорода. Значение реакции передачи цепи определяется также тем, что эта реакция приводит к переносу свободной валентности. Как следует из табл. 7.2, при термическом распаде некоторых полимеров основным продуктом является олигомер. В специальных опытах было установлено, что олигомер, образующийся при термическом распаде полиэтиолигомера равна 700; почти каждая из молекул олигомера содержит на концевой двойную связь. Образование олигомера при термической деструкции полиэтилена, полистирола и других полимеров объясняется последовательным протеканием реакций внутримолекулярной передачи цепи и β -распада образующихся срединных радикалов:



Реакция β -распада срединных радикалов, образующихся в результате межмолекулярной передачи цепи, наряду с реакцией разрыва углерод-углеродных связей основной цепи по закону случая приводит также к быстрому уменьшению молекулярной массы полиэтилена и других полимеров в процессе их термического распада (рис. 7.2).

Циклизация полиакрилонитрила. Этот полимер представляет большую практическую ценность как исходный материал для производства текстильных и высокомолекулярных армирующих волокон.

При нагревании полиакрилонитрила до 250 °С полимер окрашивается в светло-, затем — в темно-коричневый цвет, что связано с образованием сопряженных связей в результате полимеризации нитрильных групп по радикальному механизму:



Этот процесс является высокоэкзотермическим. Параллельно выделяется аммиак — из концевых иминогрупп NH сопряженных структур и циановодород. Последний отщепляется от звеньев акрилонитрила, не участвовавших в процессе циклизации, которые расположены между короткими сопряженными нитрильными структурами. Экзотермическому процессу предшествует и сопровождает его заметное уменьшение молекулярной массы полимера и выделение в составе летучих продуктов олигомерной фракции, что связано с разрывом основной цепи. При дальнейшем нагревании выделяется водород

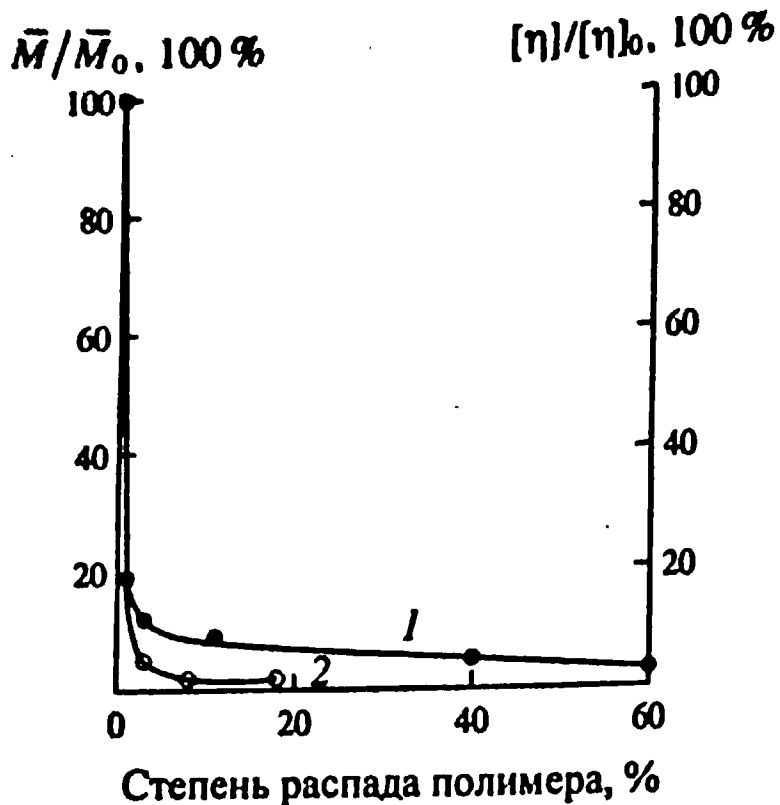
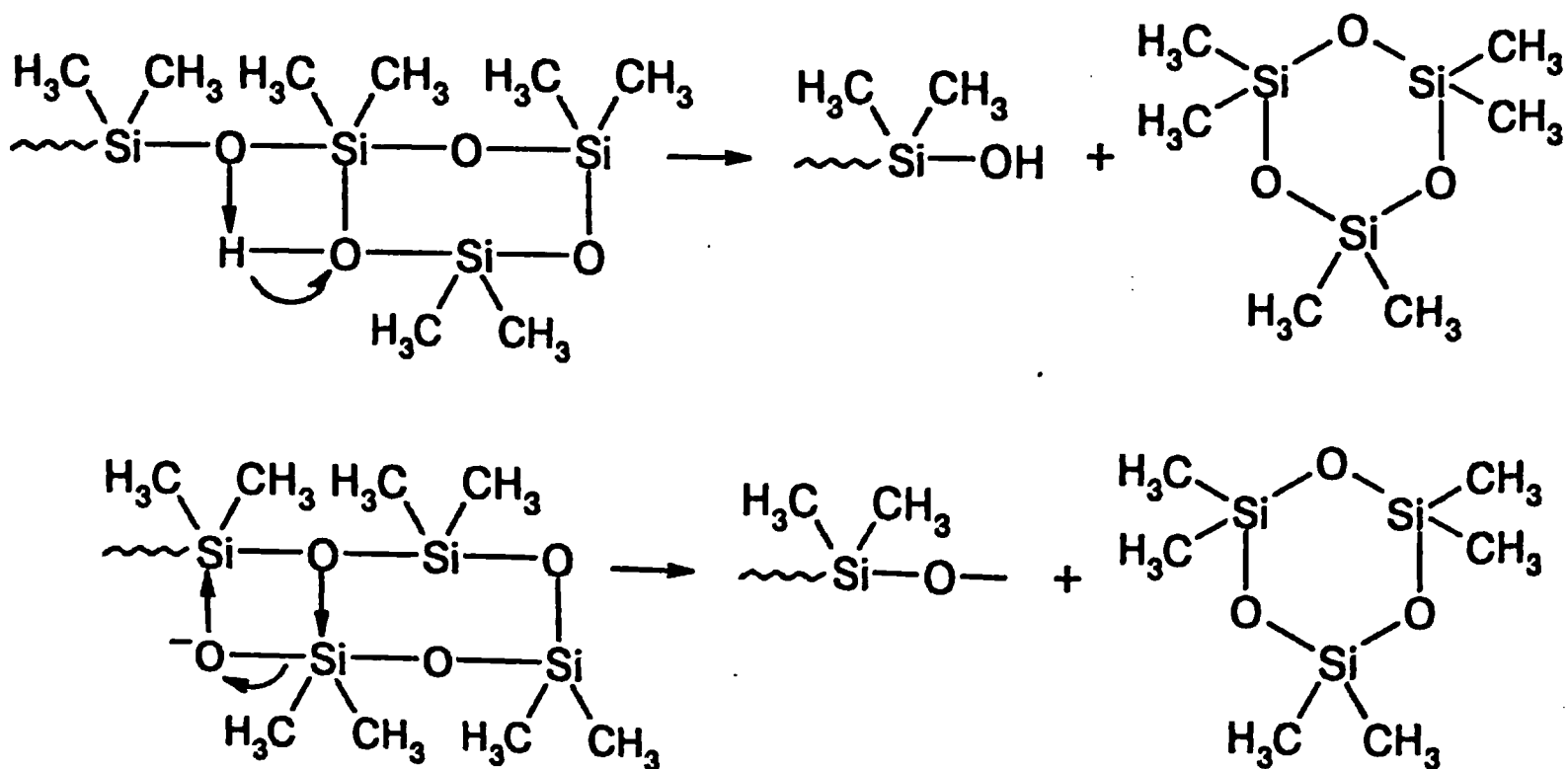


Рис. 7.2. Относительное изменение молекулярной массы и характеристической вязкости в процессе термического распада: 1 – полистирола, 310 °С, $\bar{M}_0 = 2 \cdot 10^6$; 2 – полиэтилена, $[\eta]_0 = 20$ при 120 °С в ксилоле

больших 300 °С. Продуктами распада являются циклические олигомеры – от тримера до гептадекамера. Общепринятый механизм их образования предполагает возникновение циклических промежуточных структур с участием концевой группы, в которых и происходит согласованные разрыв и образование связей:



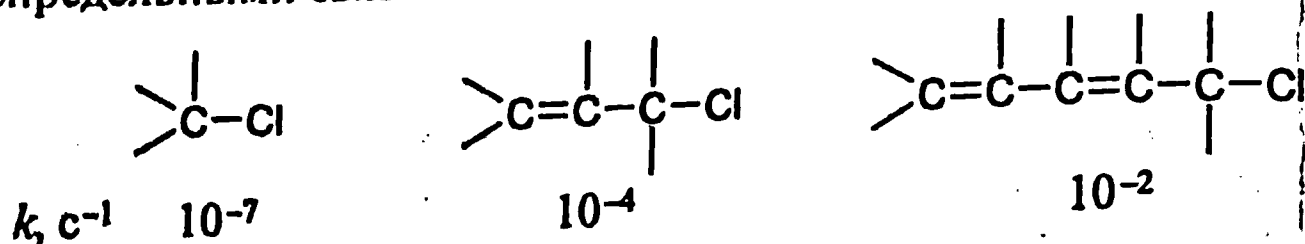
Первая схема относится к нестабилизированному полимеру с конечной OH-группой, второй – к полимеру, стабилизированному путем замены ко-

(выше 300 °С), образующийся в результате дегидрирования и ароматизации циклических структур и азот (850–900 °С). После нагревания полимера до 1000 °С в строгом соответствии со специальной программой (вначале он длительно прогревается при 200 °С на воздухе), остается практически чистый графитный углерод, сохранивший форму исходного «текстильного» волокна. Другой пример циклизации, используемой при получении полиимидов, приведен в разд. 5.6.8.

Нерадикальные реакции деструкции. В качестве примера ниже рассмотрена термическая деструкция трех важных в практическом отношении полимеров.

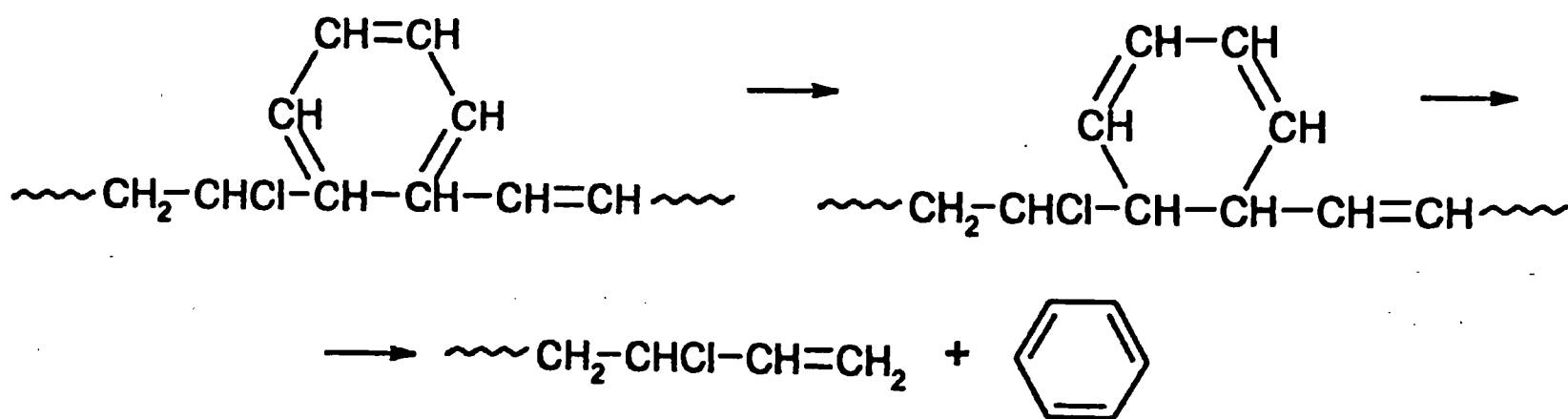
Полисилоксаны. Наиболее распространенный из этого класса полимеров – полидиметилсилоксан – начинает распадаться при температурах,

ниже значений k (с^{-1}) следует, что значение константы скорости мономолекулярной реакции дегидрохлорирования при 170°C значительно возрастает для тех соединений, в которых имеется сопряжение связи $\text{C}-\text{Cl}$ с одной или двумя непредельными связями:



Эти данные хорошо объясняют образование полиеновых последовательностей на самой ранней стадии дегидрохлорирования. Двойные связи, образовавшиеся после случайного отщепления хлороводорода от основной цепи, активируют соседние связи $\text{C}-\text{Cl}$. При увеличении длины ненасыщенного участка эффект активации возрастает.

Полиеновые последовательности увеличиваются с возрастающей скоростью до тех пор, пока их рост не ограничивает одна из реакций, приводящих к потере сопряжения между ненасыщенной группировкой и связью $\text{C}-\text{Cl}$. Одна из них – реакция Дильса – Альдера – приводит к сшиванию цепей и потере растворимости полимера. К нарушению сопряжения полиеновой последовательности со связью $\text{C}-\text{Cl}$ приводит также реакция внутримолекулярной циклизации. Образующиеся циклодиенильные фрагменты при высокой температуре неустойчивы. При согласованном распаде двух связей $\text{C}-\text{C}$, сопряженных с диеновой последовательностью, отщепляется молекула бензола:



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

Значительное каталитическое влияние на термический распад поливинилхлорида оказывает хлороводород, поэтому этот продукт термического распада следует связывать или удалять из системы. В противном случае кинетические кривые приобретают автокаталитический характер.

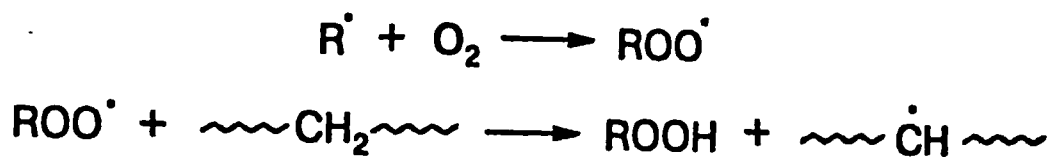
7.3.2. Термоокислительная деструкция. Горение

Наиболее губительной для полимеров по своим последствиям является термоокислительная деструкция. Считается, что механизм окисления полимеров не отличается от хорошо изученного радикального механизма окисления углеводородов.

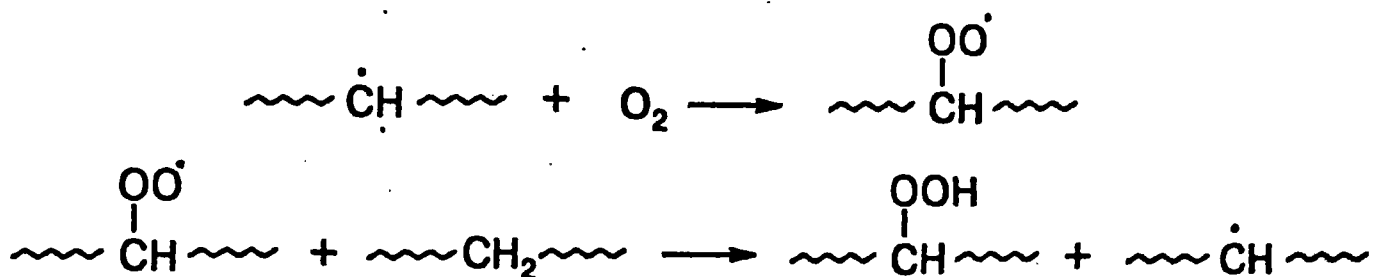
Инициирование окисления «чистого» полимера теоретически возможно в результате окисления связей С-Н кислородом воздуха, который, находясь в триплетном бирадикальном состоянии, отличается высокой реакционной способностью:



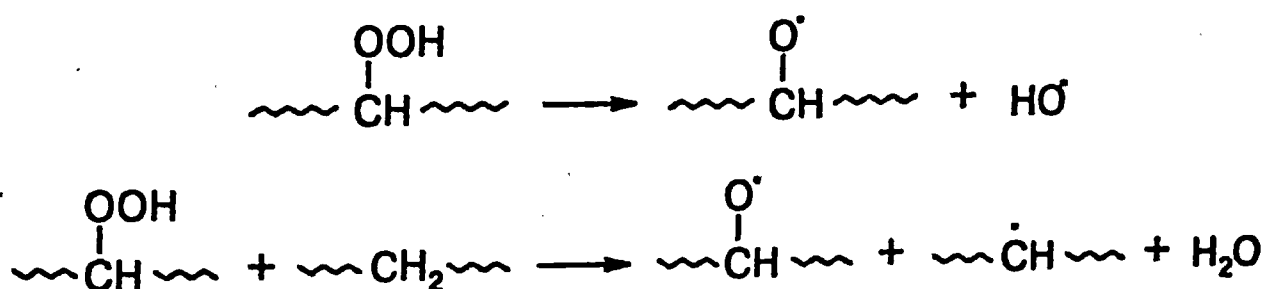
Однако эта реакция протекает с крайне низкой скоростью. В реальных полимерах инициаторами являются примеси – остатки инициатора, соединения металлов переменной валентности, легко окисляющиеся вещества и т. п. Примеси генерируют радикалы, которые и иницируют термоокислительную деструкцию полимеров:



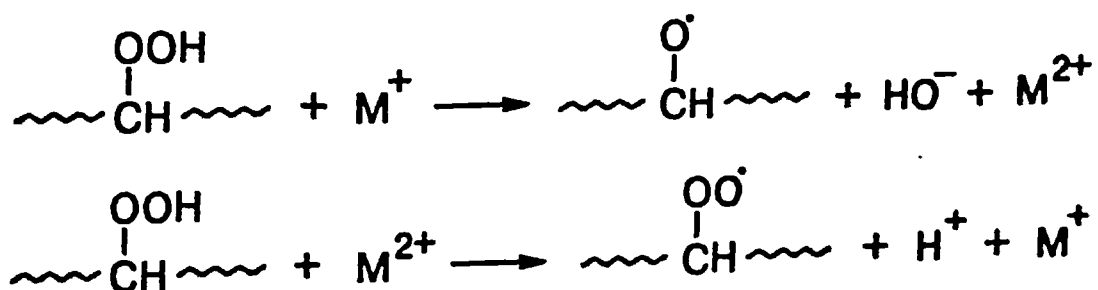
Развитие цепи окисления протекает по аналогичной схеме:



Из приведенных выше двух реакций роста цепи следует, что они сопровождаются поглощением одной молекулы кислорода и образованием одной гидропероксидной группы. Последняя легко распадается на радикалы под действием тепла и света:

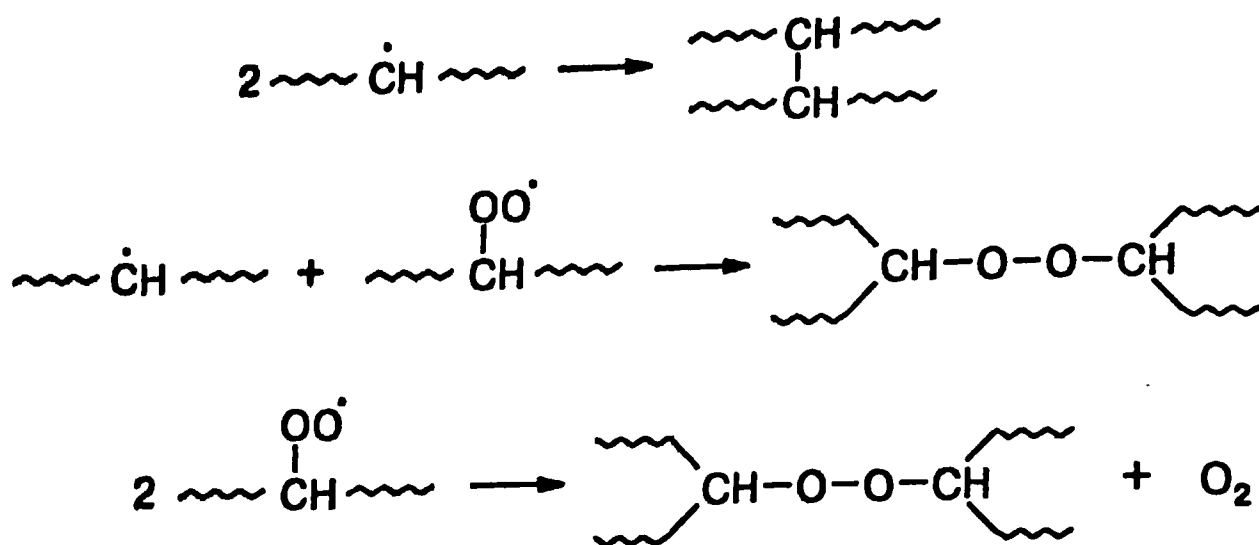


Распад гидропероксидов активируется металлами переменной валентности:



Распад гидропероксидов приводит к вынужденному разветвлению кинетической цепи, благодаря чему процесс окисления приобретает автокаталитический характер.

Обрыв цепи при термоокислительной деструкции полимеров может происходить в результате следующих реакций:



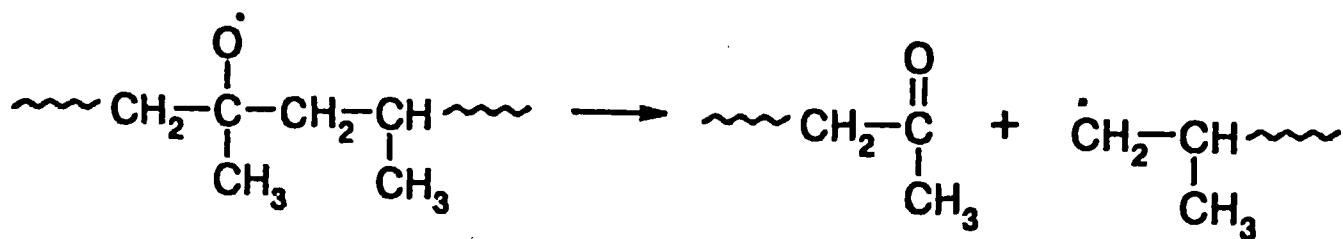
В зависимости от условий обычно доминирует одна из этих реакций.

Скорость термоокислительной деструкции сильно зависит от природы полимера. В соответствии с ней углеводородные и содержащие гетероатомы полимеры образуют следующие ряды:

полиизобутилен > полибутадиен > полистирол >
> полипропилен > полиэтилен;

поливинилхлорид > полиметилакрилат > полиметилметакрилат >
> полиакрилонитрил > политетрафторэтилен.

Одним из наиболее существенных последствий термоокислительной деструкции является значительное уменьшение молекулярной массы полимера вследствие реакции, приведенной ниже для полипропилена:



Термоокислительная деструкция оказывает сильное влияние на свойства полимеров, особенно диеновых каучуков, поскольку полимеры, содержащие двойные связи в основной цепи, окисляются с большей скоростью (более, чем на порядок) по сравнению с насыщенными. Изменение свойств может быть вызвано как уменьшением молекулярной массы полимера вследствие разрывов основной цепи, так и сшивкой макромолекул. В случае натурального каучука при $T < 80^\circ\text{C}$ преобладает сшивка, при $T > 80^\circ\text{C}$ – разрыв цепи. Прогрев натурального каучука при 100°C в течение 80 ч приводит к практически полной потере им прочности и эластичности. Полимеры и сополимеры бутадиена содержат звенья с боковыми двойными связями, поэтому они особенно склонны к сшивке. По этой причине резинотехнические

Ограниченный кислородный показатель для некоторых полимеров

Полимер	ОКП, мол.%	Полимер	ОКП, мол.%
Полиоксиметилен	16	Нейлон	25
Полиметилметакрилат	17	Полифениленоксид	30
Полиэтилен	17	Поливинилхлорид	47
Полипропилен	17	Поливинилиденхлорид	60
Полистирол	18	Политетрафторэтилен	95
Поливиниловый спирт	22		

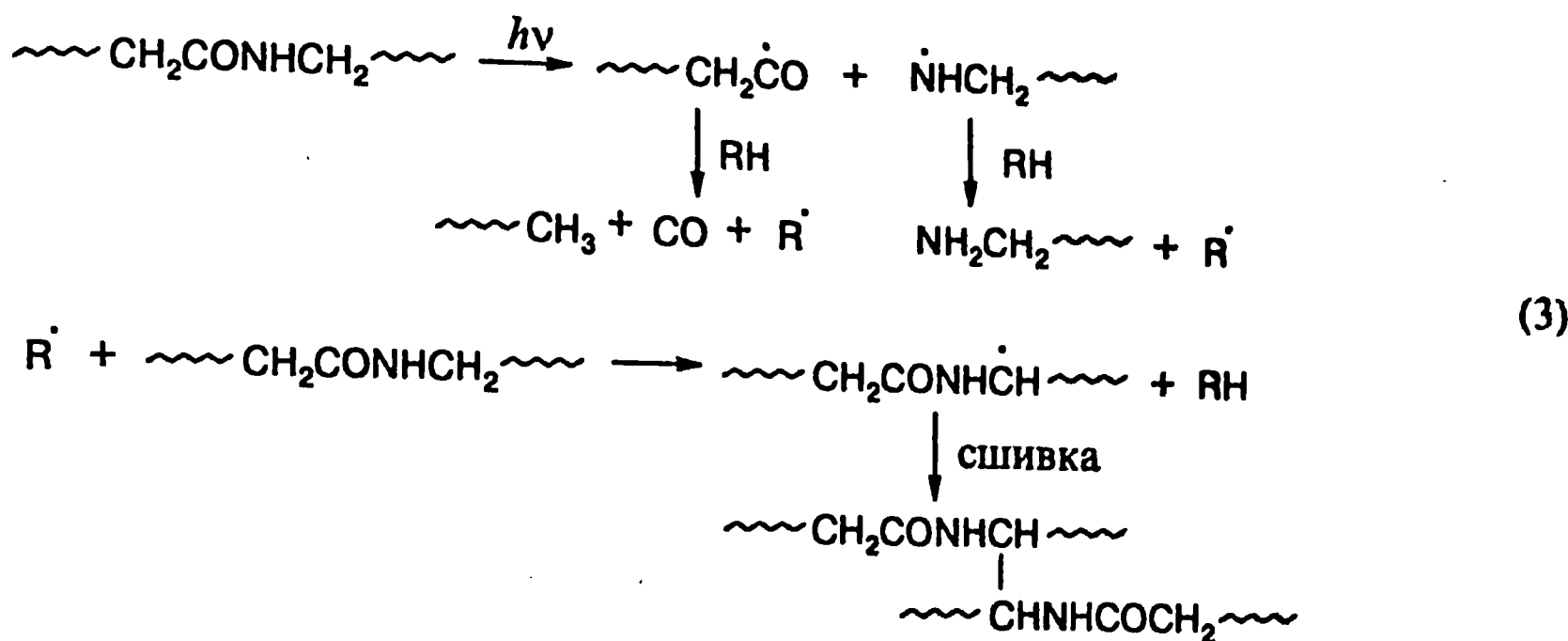
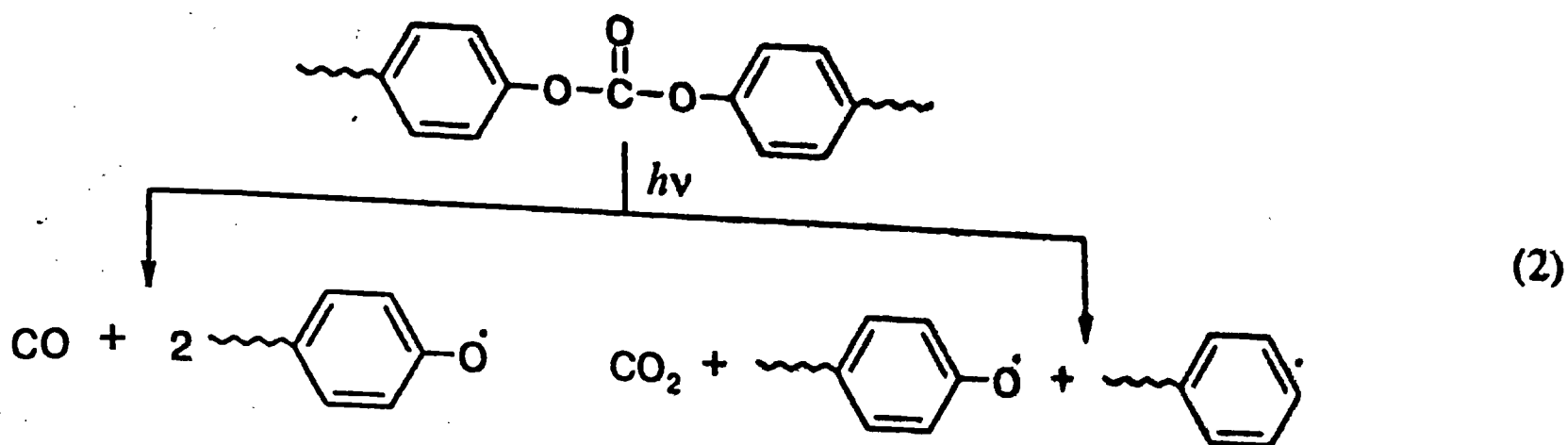
изделия из этих материалов, эксплуатируемые при $T > 100$ °С, например в двигателях, быстро теряют эластичность.

Горение. Очевидно, что полимеры, подверженные термоокислительной деструкции, при определенных условиях будут гореть или поддерживать горение. Стандартным методом измерения горючести является определение ограниченного кислородного показателя (ОКП). При испытаниях полоска материала помещается вертикально в потоке смеси кислорода и азота и воспламеняется сверху. ОКП выражается относительным содержанием кислорода (в мольных %) в смеси, в которой еще возможно горение. Некоторые величины ОКП приведены в табл. 7.4. В воздухе содержится 21 мол.% кислорода, откуда следует, что, например полиметилметакрилат в воздухе гореть будет, а поливинилхлорид – нет.

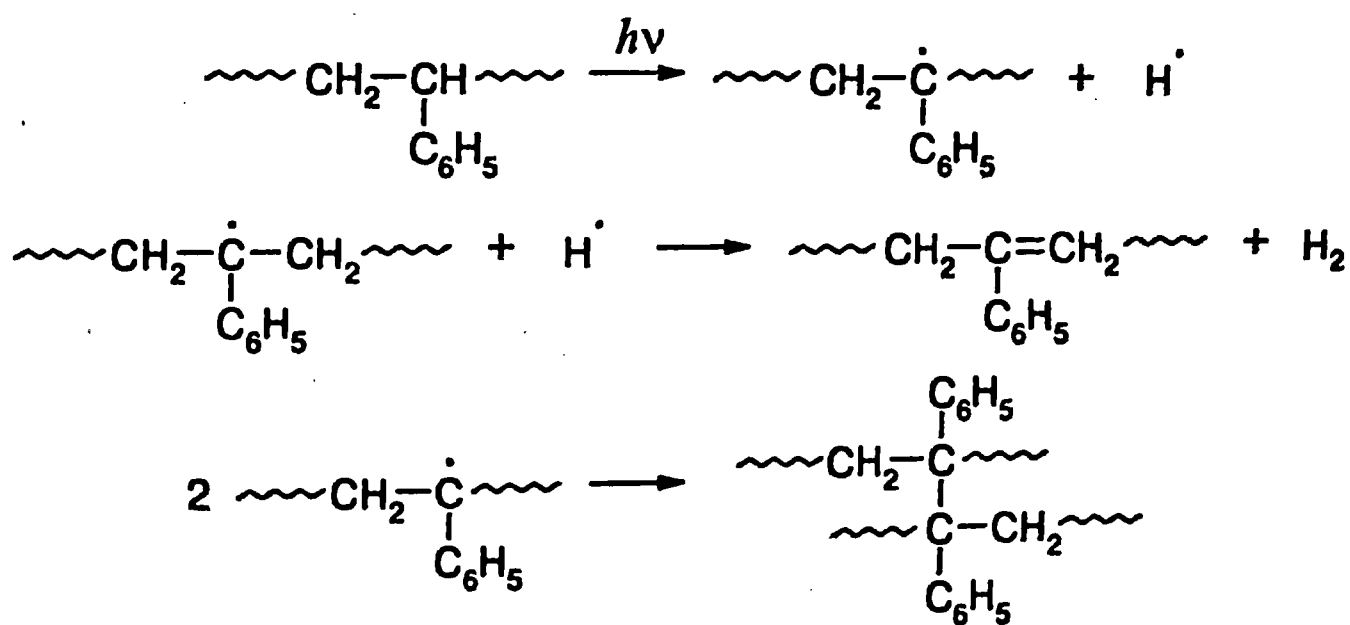
7.3.3. Фотодеструкция. Фотоокисление

Фотохимические превращения происходят в полимере под действием ультрафиолетового ($180 < \lambda < 400$ нм) и видимого света ($400 < \lambda < 800$ нм), если полимер содержит химические связи или группы, поглощающие свет в этих областях спектра (так называемые хромофорные группы). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции распада, деструкции, изомеризации, передачи цепи и т.д. Следует иметь в виду, что возбужденные хромофорные группы могут дезактивироваться, поэтому квантовый выход (отношение числа квантов, вызвавших реакцию, к общему числу поглощенных квантов) обычно очень мал, порядка 10^{-4} .

Солнечный свет, достигший поверхности Земли, содержит ультрафиолетовый участок спектра с $\lambda \geq 270$ нм. Казалось бы, что интенсивной фотодеструкции должны подвергаться лишь полимеры, содержащие в макромолекулах хромофорные группы, поглощающие свет в близкой области, – карбонильные ($\lambda = 279; 285$ нм), ароматические ($\lambda \geq 193; 260$ нм). Однако фотостарению под действием естественного освещения подвергаются практически все полимеры. Это обусловлено содержанием хромофорных групп в составе случайных примесей (пластификаторов, стабилизаторов) и в продуктах окисления полимера. Такие неконтролируемые хромофорные группы



В качестве примера полимера, содержащего ароматические хромофорные группы, рассмотрим полистирол. Процесс фотолиза сопровождается выделением небольшого количества водорода, результатом фотолиза является пожелтение полимера и потеря им растворимости. Ниже представлена схема процесса, приводящего к этим изменениям:



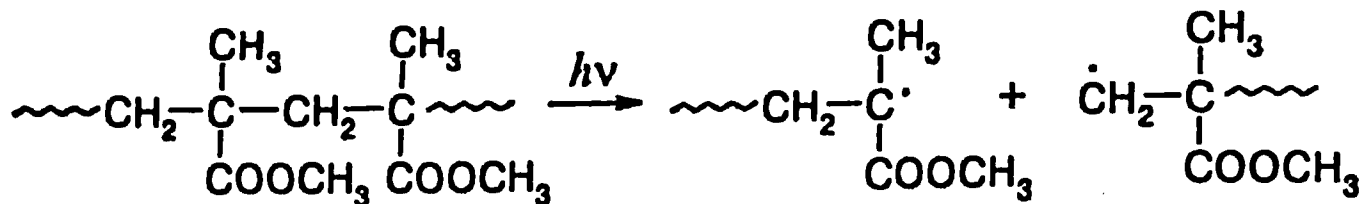
Первичным актом является образование радикалов $\text{---} \text{CH}_2\text{---} \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\dot{\text{C}}} \text{---}$ в

результате отрыва атомарного водорода от возбужденного мономерного звена, поглотившего квант света. Молекулярный водород образуется в результате рекомбинации атомов водорода, либо в результате отрыва атома водорода от соседнего атома углерода, что приводит к образованию двой-

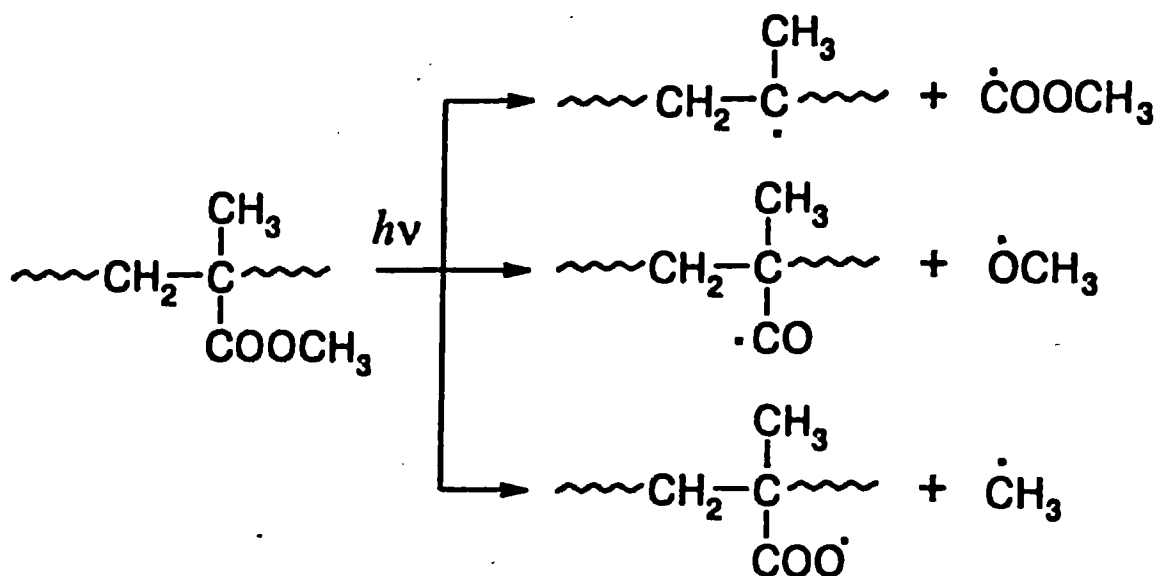
ной связи. Последовательное распространение этой реакции вдоль цепи приводит к возникновению «островков» сопряженных связей, придающих окраску полимеру. Соединение «срединных» радикалов приводит к сшивке и потере растворимости полимером.

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

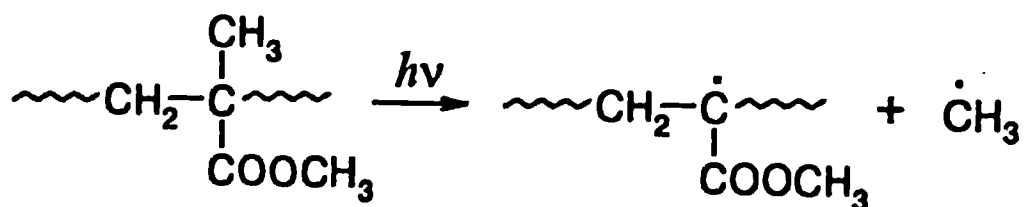
Разрыв основной цепи по закону случая:



Распад эфирных групп:



Отщепление метильных заместителей:



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

Считается, что при фотолизе полимеров метакриловых и акриловых эфиров наиболее общей реакцией является отрыв сложноэфирных групп и образование «срединных» радикалов $\sim\text{CH}_2-\overset{\dot{\text{C}}}{\underset{\text{H}(\text{CH}_3)}{\text{C}}}\sim$. Однако, если в случае

полиметилметакрилата эти радикалы приводят к разрыву цепи посредством β -распада, то в случае полиметилакрилата они рекомбинируют (соединяются), что приводит к сшивке полимера. В обоих случаях среди летучих преобладают формальдегид, метанол, метан, оксид и диоксид углерода. Их происхождение ясно из приведенных выше схем.

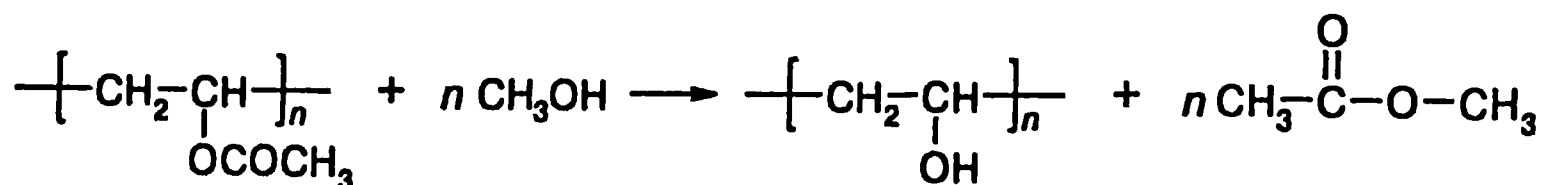
Для предотвращения фото- и фотоокислительной деструкции используют фотостабилизаторы, отражающие или поглощающие ультрафиолетовое излучение. К ним относятся сажа, оксиды металлов, салицилаты, *o*-оксибензофеноны, оксибензотриазолы и др.

7.4. Полимераналогичные превращения

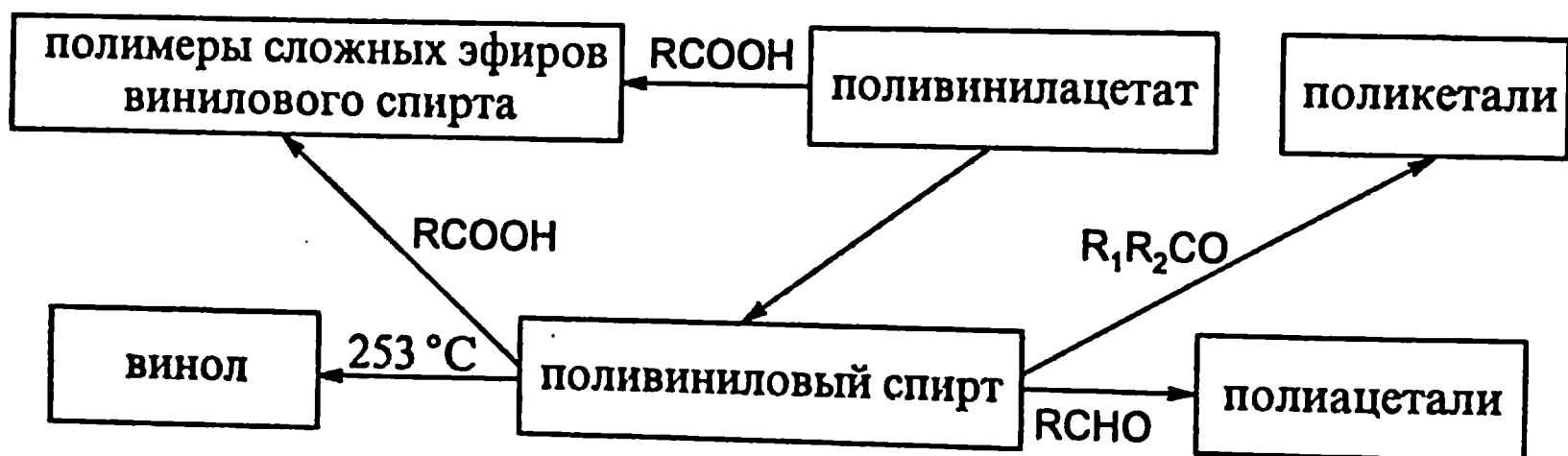
Значительная часть полимерных материалов получается путем полимераналогичных, т. е. не приводящих к разрыву основной цепи, превращений базовых полимеров. В качестве примера рассмотрим наиболее важные в практическом отношении полимераналогичные превращения поливинилового спирта и целлюлозы.

7.4.1. Поливиниловый спирт

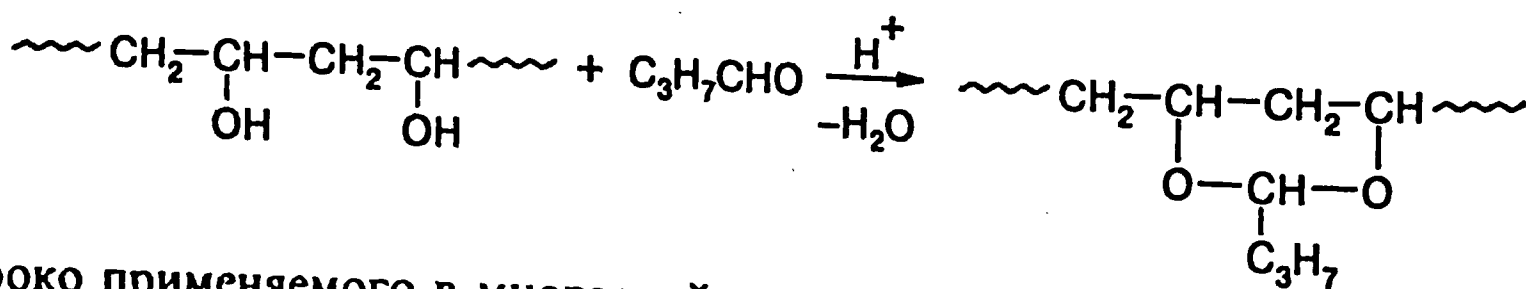
В промышленности поливиниловый спирт получают алкоголизом поливинилацетата:



Продукты полимераналогичных реакций поливинилового спирта приведены на схеме:

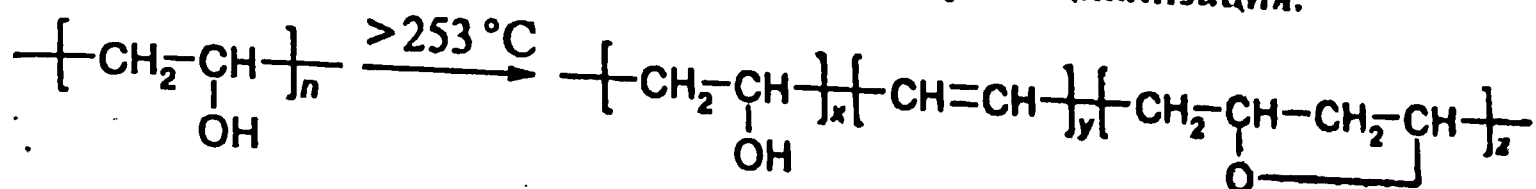


Полиацетилирование и поликеталирование, осуществляемые обработкой поливинилового спирта уксусным альдегидом и кетонами, приводит к образованию полиацеталей и поликеталей, являющихся хорошими пленкообразующими материалами. В качестве примера приведем реакцию получения поливинилбутираля:



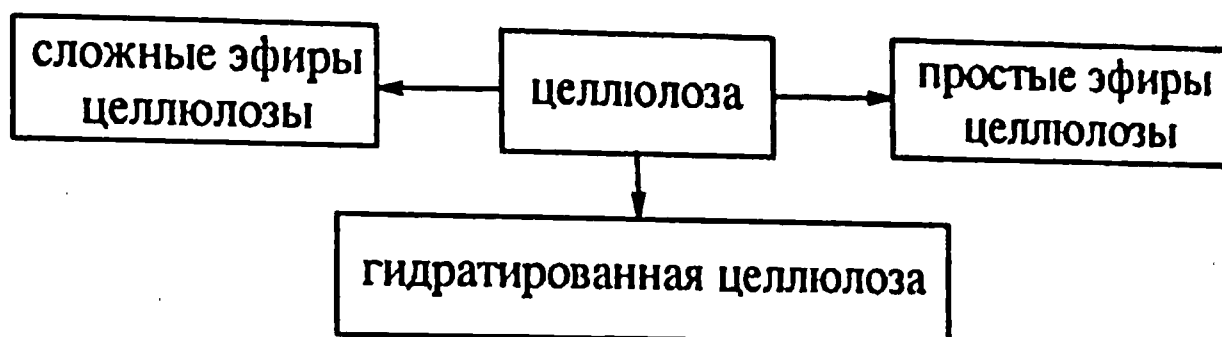
широко применяемого в многослойных стеклах типа «триплекс». Полиэтерификация поливинилового спирта или полиперэтерификация поливинилацетата позволяет получать полимеры сложных эфиров общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CHOCOR}-)_n$, используемые в качестве лаков.

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

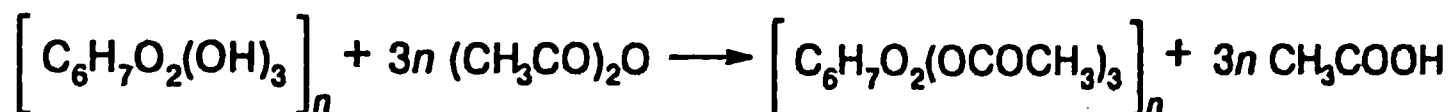


7.4.2. Химические превращения целлюлозы

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

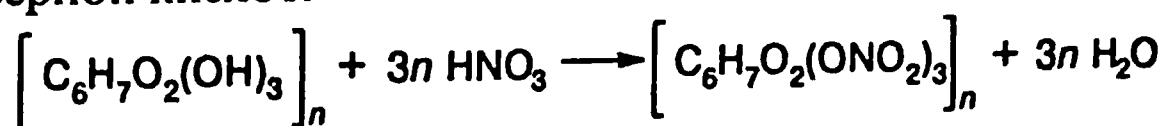


Сложные эфиры целлюлозы – ацетаты – получают при действии на целлюлозу уксусного ангидрида в присутствии катализатора – серной или хлорной кислоты или их смесей:



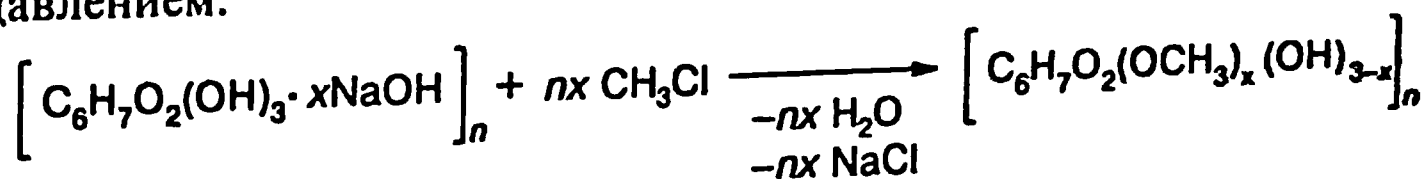
Процесс экзотермический, поэтому во время реакции следует отводить тепло. Вначале получают триацетат целлюлозы – так называемый первичный ацетат. Для получения вторичного ацетата проводят гидролиз – отщепление связанной уксусной кислоты до заданного содержания ацетатных групп в целлюлозе.

Нитраты целлюлозы. Нитраты получают действием на целлюлозу смеси азотной и серной кислот:



Реакция протекает, начиная с 0 °С. Степень замещения определяется только составом нитрующей смеси.

Простые эфиры целлюлозы. При их получении целлюлоза предварительно активируется путем обработки щелочью, при этом она набухает. В качестве алкилирующих агентов используются алкилгалогениды, алкилсульфаты и др. Реакция образования метилцеллюлозы протекает при 80–100 °С и под давлением:



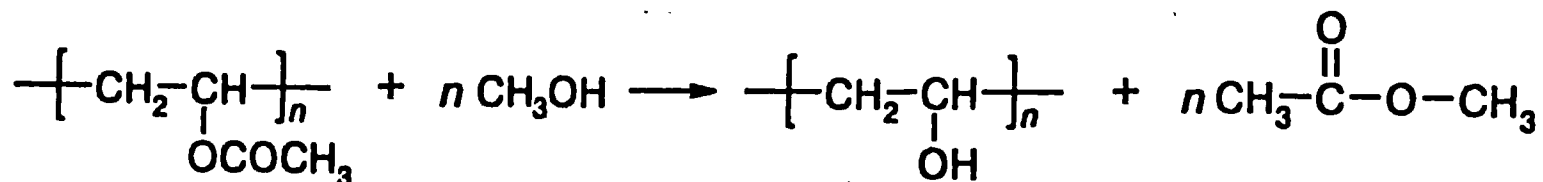
Для предотвращения фото- и фотоокислительной деструкции используют фотостабилизаторы, отражающие или поглощающие ультрафиолетовое излучение. К ним относятся сажа, оксиды металлов, салицилаты, *o*-оксибензофеноны, оксибензотриазолы и др.

7.4. Полимераналогичные превращения

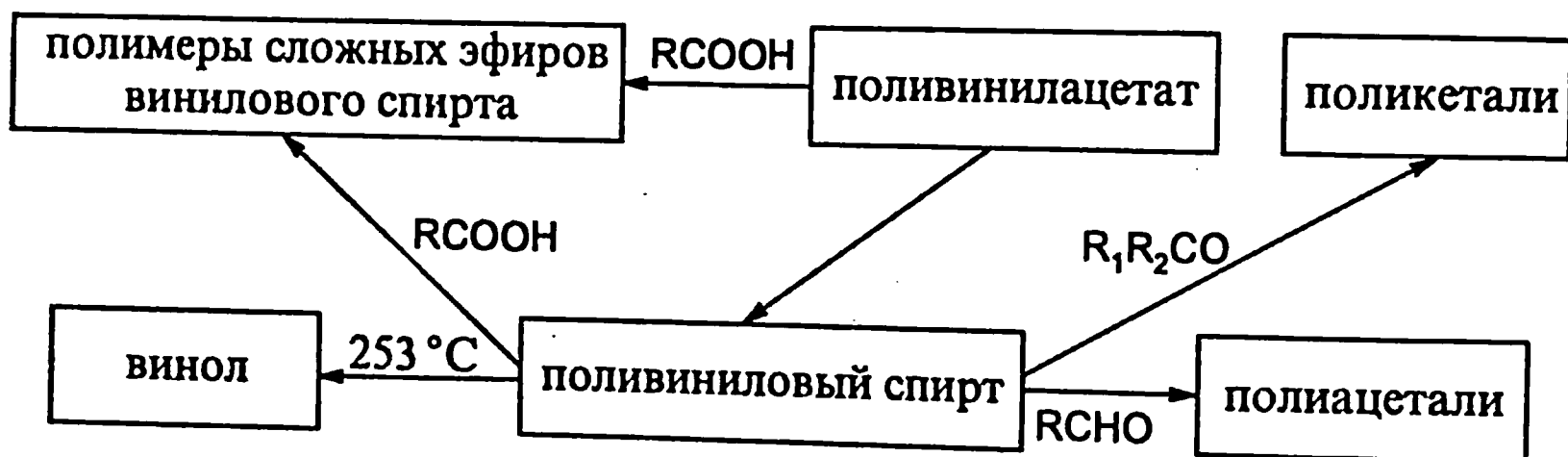
Значительная часть полимерных материалов получается путем полимераналогичных, т. е. не приводящих к разрыву основной цепи, превращений базовых полимеров. В качестве примера рассмотрим наиболее важные в практическом отношении полимераналогичные превращения поливинилового спирта и целлюлозы.

7.4.1. Поливиниловый спирт

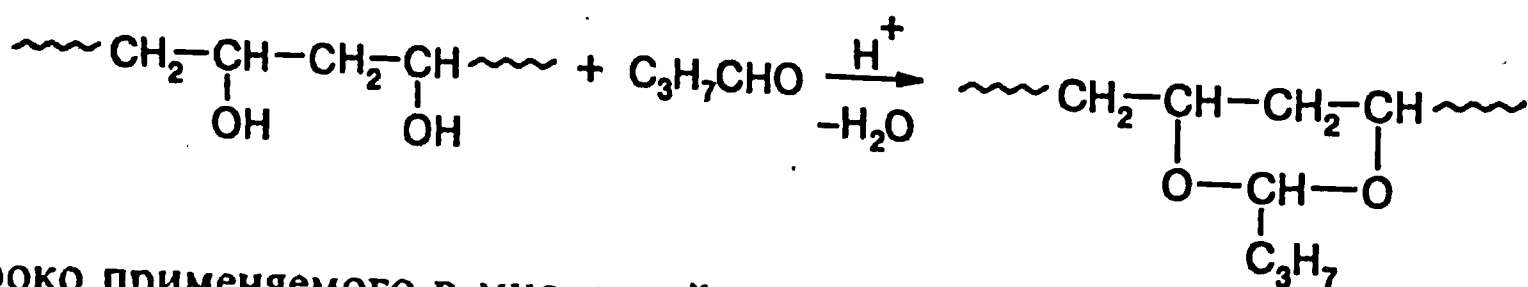
В промышленности поливиниловый спирт получают алкоголизом поливинилацетата:



Продукты полимераналогичных реакций поливинилового спирта приведены на схеме:

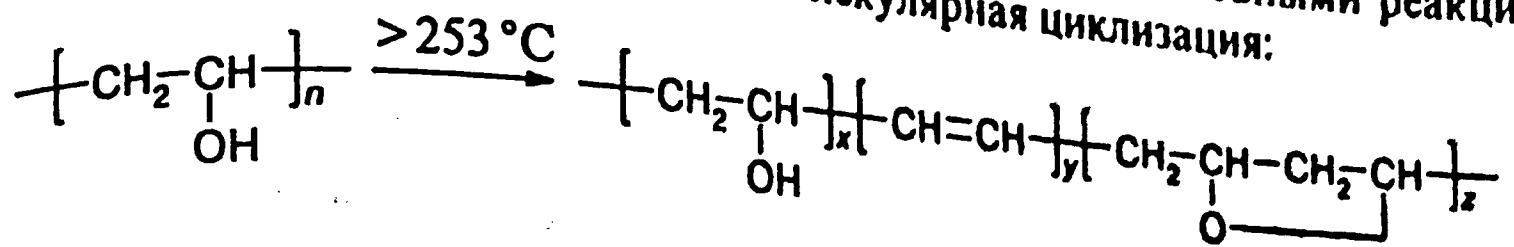


Полиацетилирование и поликеталирование, осуществляемые обработкой поливинилового спирта уксусным альдегидом и кетонами, приводит к образованию полиацеталей и поликеталей, являющихся хорошими пленкообразующими материалами. В качестве примера приведем реакцию получения поливинилбутираля:



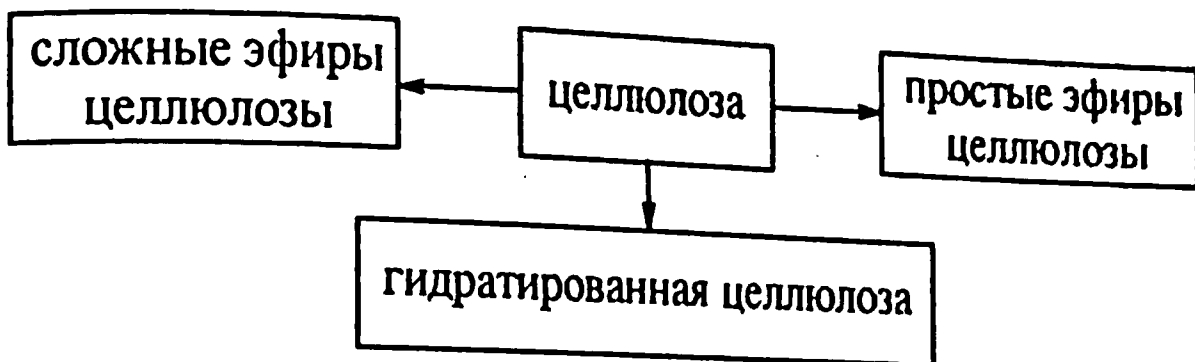
широко применяемого в многослойных стеклах типа «триплекс». Полиэтерификация поливинилового спирта или полиперэтерификация поливинилацетата позволяет получать полимеры сложных эфиров общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CHOCOR}-)_n$, используемые в качестве лаков.

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

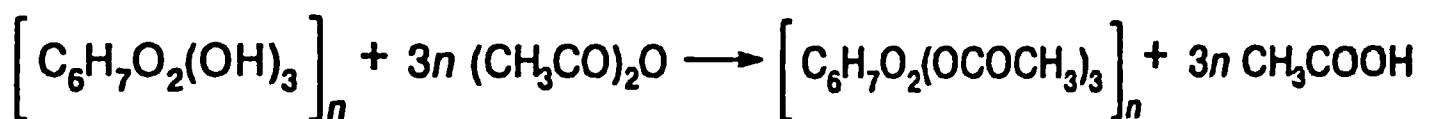


7.4.2. Химические превращения целлюлозы

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

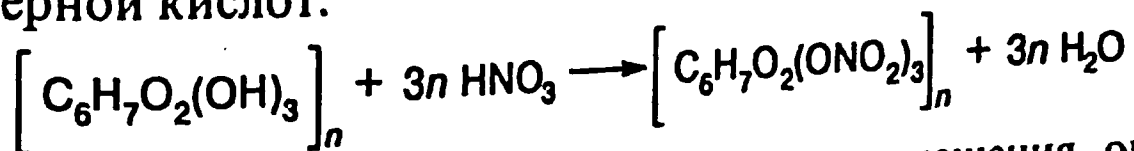


Сложные эфиры целлюлозы – ацетаты – получают при действии на целлюлозу уксусного ангидрида в присутствии катализатора – серной или хлорной кислоты или их смесей:



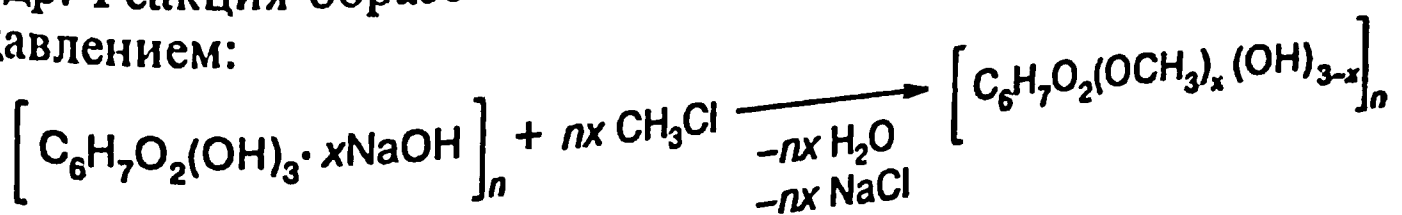
Процесс экзотермический, поэтому во время реакции следует отводить тепло. Вначале получают триацетат целлюлозы – так называемый первичный ацетат. Для получения вторичного ацетата проводят гидролиз – отщепление связанной уксусной кислоты до заданного содержания ацетатных групп в целлюлозе.

Нитраты целлюлозы. Нитраты получают действием на целлюлозу смеси азотной и серной кислот:



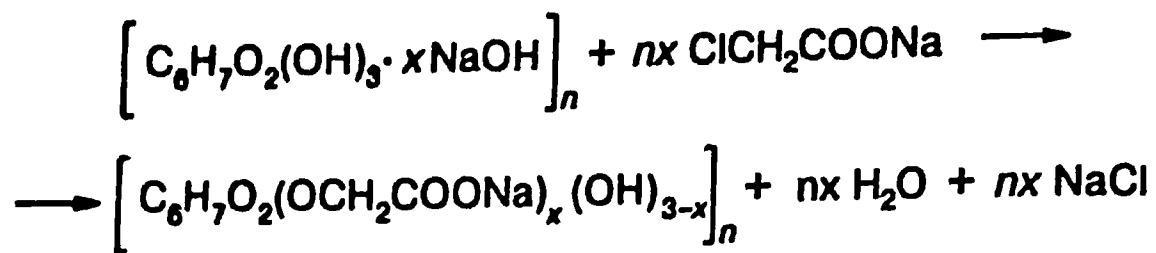
Реакция протекает, начиная с 0°C . Степень замещения определяется только составом нитрующей смеси.

Простые эфиры целлюлозы. При их получении целлюлоза предварительно активируется путем обработки щелочью, при этом она набухает. В качестве алкилирующих агентов используются алкилгалогениды, алкилсульфаты и др. Реакция образования метилцеллюлозы протекает при $80 - 100^\circ \text{C}$ и под давлением:



Выход реакции увеличивается с увеличением давления и с уменьшением температуры.

Карбоксиметилцеллюлоза. Карбоксиметилцеллюлоза получается при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:

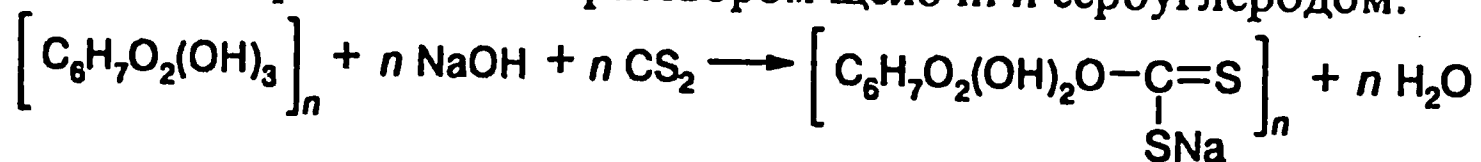


Экзотермическая реакция протекает за 1,5–2 ч при самопроизвольном повышении температуры от 20 до 40 °С.

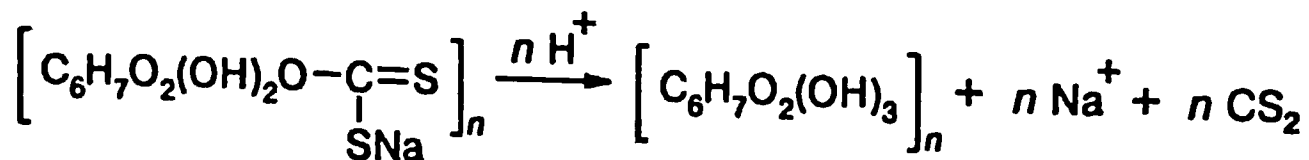
При обработке щелочной целлюлозы окисью этилена в мягких условиях при 33–40 °С получается оксиэтилцеллюлоза.

7.4.3. Структурная модификация целлюлозы

Гидратцеллюлоза аналогична по составу исходной целлюлозе, отличается от нее расположением звеньев и большей степенью гидратации полярных групп. Гидратцеллюлоза получается двумя методами: физическим и химическим. В первом случае целлюлозу растворяют и снова осаждают. Во втором путем полимераналогичной реакции целлюлозу переводят в одно из ее производных, затем последнее в результате реакции гидролиза вновь переводят в целлюлозу. Оба метода приводят к структурной модификации целлюлозы. Последним методом производится вискозное или медноаммиачное волокно – первое искусственное волокно, полученное человеком. Технология, разработанная в 20–30-х годах, включает две стадии. На первой – целлюлоза последовательно обрабатывается раствором щелочи и сероуглеродом:



Образовавшийся ксантогенат растворяют в разбавленном растворе щелочи и затем в кислой среде проводят обратную реакцию, приводящую к образованию гидратцеллюлозы:



ЛИТЕРАТУРА

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
2. Odian G. Principles of Polymerization. Wiley-Interscience: New York; 1991.
3. Куреев В. В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512 с.
4. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
6. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. 400 с.
7. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.
8. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 208 с. (Б-чка «Квант»; вып. 74).
9. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1983. 344 с.
10. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н. А. Платэ. Л.: Химия, 1988. 500 с.
11. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.
12. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 2, 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.

БІБЛІЯТЭКА
БЕЛДЗЯРЖ-
УНІВЕРСІТЭТА

1738633

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях	4
1.1. Особенности полимерного состояния вещества	4
1.1.1. Полимеры и наука о полимерах	4
1.1.2. Различия в свойствах высоко- и низкомолекулярных соединений	5
1.1.3. Образование, получение и распространение полимеров	7
1.2. Классификация и номенклатура полимеров	19
1.2.1. Принципы классификации полимеров	19
1.2.2. Тривиальная, рациональная и систематическая номенклатура полимеров	24
1.2.3. Классификация и номенклатура сополимеров	32
1.3. Молекулярно-массовые характеристики полимеров	34
1.3.1. Распределение макромолекул по молекулярным массам	34
1.3.2. Моменты распределения и средние молекулярные массы	38
1.3.3. Параметр полидисперсности	39
1.4. Стереохимия полимеров	40
1.4.1. Химическая изомерия звеньев	40
1.4.2. <i>Цис</i> -, <i>транс</i> -изомерия	41
1.4.3. Стереои́зомерия	42
Глава 2. Физика полимеров	48
2.1. Физика макромолекул	48
2.1.1. Идеальный клубок	48
2.1.2. Реальные цепи. Эффект исключенного объема	54
2.1.3. Гибкость цепи	60
2.2. Природа упругости полимеров	72
2.2.1. Термодинамические составляющие упругой силы	72
2.2.2. Упругость идеального газа	73
2.2.3. Упругость идеального клубка	74
2.2.4. Упругость полимерной сетки	76
2.3. Вязкоупругость полимерных систем	79
2.3.1. Модель Максвелла. Релаксация напряжения	79
2.3.2. Теория репаций	81
2.3.3. Модель Кельвина. Ползучесть	85
2.3.4. Динамическая вязкоупругость	86
2.3.5. Релаксационные свойства полимеров. Принцип суперпозиции	89
Глава 3. Растворы полимеров	95
3.1. Термодинамика растворов полимеров	95
3.1.1. Используемые термодинамические понятия и величины	95
3.1.2. Принципы расчета энтальпии и энтропии смешения	97
3.1.3. Теория Флори – Хаггинса	102
3.1.4. Коллигативные свойства растворов полимеров. Осмотическое давление	107
3.1.5. Уравнение состояния. Термодинамическая характеристика раствора	110
3.1.6. Исключенный объем и термодинамические свойства раствора	112
3.1.7. Ограниченная растворимость. Фракционирование	113
3.2. Свойства растворов полимеров	116
3.2.1. Набухание. Гели	116

3.2.2. Вязкость разбавленных растворов полимеров	118
3.2.3. Концентрированные растворы полимеров	122
3.3. Полиэлектролиты	124
3.3.1. Влияние зарядов на конформации макромолекул	124
3.3.2. Взаимодействие заряженных цепей с противоионами. Коллапс сеток	128
3.3.3. Свойства растворов полиэлектролитов	129
3.4. Жидкокристаллическое состояние полимеров	134
3.4.1. Природа жидкокристаллического состояния вещества	134
3.4.2. Влияние температуры и полей на жидкокристаллические системы	139
3.4.3. Вязкость растворов жидкокристаллических полимеров	141
3.4.4. Высокопрочные и высокомодульные волокна из жидкокристаллических полимеров	142
Глава 4. Полимерные тела	144
4.1. Кристаллические полимеры	144
4.1.1. Условия кристаллизации. Строение полимерного кристалла	144
4.1.2. Кинетика кристаллизации	146
4.2. Три физических состояния аморфных полимеров	147
4.2.1. Термомеханическая кривая	147
4.2.2. Стеклообразное и высокоэластическое состояния полимеров	148
4.2.3. Вязкотекучее состояние полимеров	154
4.2.4. Пластификация полимеров	156
4.3. Механические свойства полимеров	158
4.3.1. Деформационные свойства полимеров. Ориентация	158
4.3.2. Теоретические и реальные прочность и упругость кристаллических и аморфных полимеров	163
4.3.3. Механика и механизм разрушения полимеров	168
4.3.4. Ударная прочность полимеров	171
4.3.5. Долговечность. Усталостная прочность полимеров	173
4.4. Электрические свойства полимеров	176
4.4.1. Полимерные диэлектрики	176
4.4.2. Релаксационные переходы	179
4.4.3. Синтетические металлы	181
Глава 5. Синтез полимеров методами цепной и ступенчатой полимеризации	183
5.1. Радикальная полимеризация	183
5.1.1. Иницирование радикальной полимеризации	183
5.1.2. Элементарные реакции и кинетика полимеризации	190
5.1.3. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации	206
5.1.4. Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию	208
5.1.5. Диффузионная модель обрыва цепи. Гель-эффект	211
5.1.6. Каталитическая передача цепи	215
5.1.7. Псевдоживая радикальная полимеризация	216
5.1.8. Эмульсионная полимеризация	221
5.2. Катионная полимеризация	225
5.2.1. Элементарные реакции. Кинетика	225
5.2.2. Псевдокатионная и псевдоживая катионная полимеризации	230
	365

5.2.3. Влияние растворителя и температуры	231
5.3. Анионная полимеризация	233
5.3.1. Основные реакции иницирования	233
5.3.2. Кинетика анионной полимеризации с обрывом цепи	235
5.3.3. Живая полимеризация. Блок-сополимеры	237
5.3.4. Полимеризация с переносом группы	238
5.3.5. Влияние температуры, растворителя и противоиона	240
5.4. Ионно-координационная полимеризация	242
5.4.1. Катализаторы Циглера – Натта. Исторический аспект	242
5.4.2. Полимеризация на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта	243
5.4.3. Анионно-координационная полимеризация диенов	247
5.5. Синтез гетероцепных полимеров ионной полимеризацией	249
5.5.1. Карбонилсодержащие соединения	250
5.5.2. Полимеризация эфиров и эпоксидов с раскрытием цикла	251
5.5.3. Полимеризация лактамов и лактонов	253
5.5.4. Другие гетероциклы	255
5.6. Ступенчатая полимеризация	256
5.6.1. Равновесная и неравновесная поликонденсация	257
5.6.2. Кинетика поликонденсации	260
5.6.3. Молекулярно-массовое распределение полимера при поликон- денсации	263
5.6.4. Разветвленные и сшитые полимеры	264
5.6.5. Фенопласты, аминопласты	266
5.6.6. Полиамиды, полиэферы, поликарбонаты	270
5.6.7. Полиуретаны. Полисилоксаны	271
5.6.8. Жесткоцепные ароматические полимеры	273
5.6.9. Сверхразветвленные полимеры	277
5.7. Общие вопросы синтеза полимеров	279
5.7.1. Термодинамика синтеза	279
5.7.2. Сопоставление ионной и радикальной полимеризации	283
5.7.3. Об общности процессов псевдоживой полимеризации	285
Глава 6. Цепная сополимеризация	288
6.1. Количественная теория сополимеризации	288
6.1.1. Кривые состава сополимера и относительные активности мономеров	288
6.1.2. Состав и микроструктура сополимера. Статистический подход	292
6.1.3. Многокомпонентная сополимеризация	298
6.1.4. Сополимеризация до глубоких конверсий	301
6.2. Радикальная сополимеризация	302
6.2.1. Скорость сополимеризации	302
6.2.2. Природа эффекта предконцевого звена	309
6.2.3. Влияние температуры и давления на радикальную сополимери- зацию	310
6.2.4. Чередующаяся сополимеризация	312
6.2.5. Влияние реакционной среды	318
6.2.6. Связь строения мономера и радикала с реакционной способно- стью. Схема $Q-e$	320
6.3. Ионная сополимеризация	330

6.3.1. Катионная сополимеризация	330
6.3.2. Анионная сополимеризация	331
6.3.3. Сополимеризация на катализаторах Циглера – Натта	333
Глава 7. Химия полимеров	334
7.1. Характерные особенности макромолекул как реагентов	334
7.1.1. Влияние соседних звеньев	334
7.1.2. Макромолекулярные и надмолекулярные эффекты	336
7.1.3. Кооперативные взаимодействия	337
7.2. Сшивание полимеров	340
7.2.1. Высыхание красок	341
7.2.2. Вулканизация каучуков	343
7.2.3. Отверждение эпоксидных смол	345
7.3. Деструкция полимеров	346
7.3.1. Термическая деструкция. Циклизация	346
7.3.2. Термоокислительная деструкция. Горение	353
7.3.3. Фотодеструкция. Фотоокисление	355
7.4. Полимераналогичные превращения	360
7.4.1. Поливиниловый спирт	360
7.4.2. Химические превращения целлюлозы	361
7.4.3. Структурная модификация целлюлозы	362
Литература	363

Учебное издание

Семчиков Юрий Денисович

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебник

Компьютерная верстка: *Д. В. Федотов*
Корректоры *Л. С. Зенович, А. П. Сизова*

18060P

Изд. № А-833. Подписано в печать 27.02.2003. Формат 70×100/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 23,0.
Тираж 2000 экз. Заказ №12296.

Лицензия ИД № 02025 от 13.06.2000. Издательский центр «Академия».
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.002682.05.01 от 18.05.2001.
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 223. Тел./факс: (095)334-8337, 330-1092.
Отпечатано на Саратовском полиграфическом комбинате.
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.