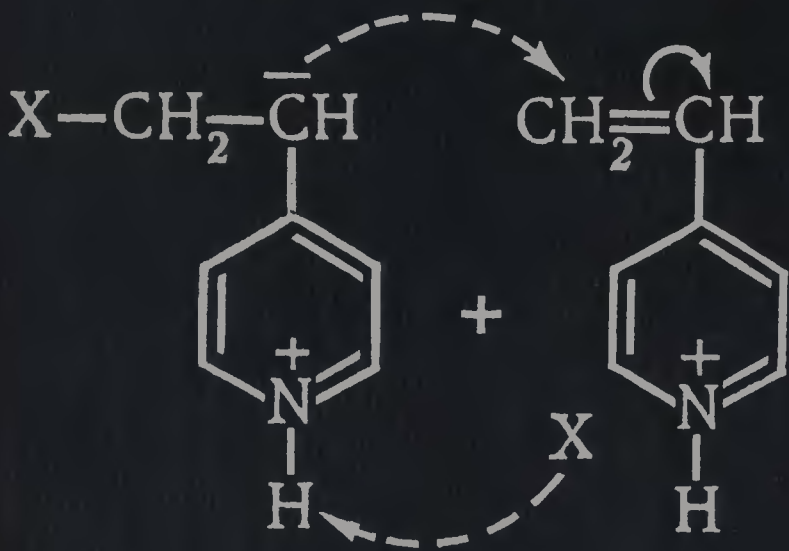


А. М. ШУР

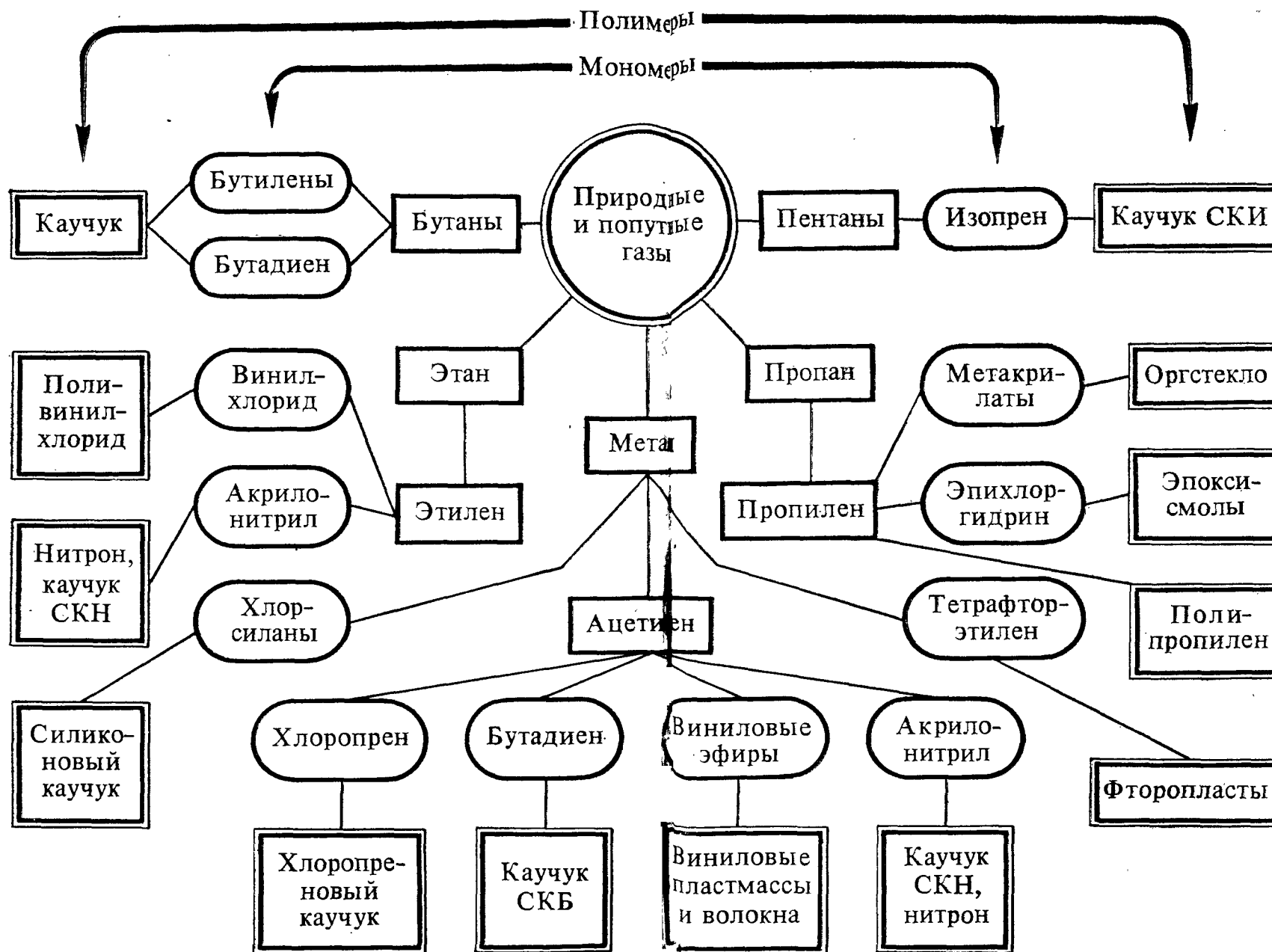
ВЫСОКО- МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



М. А.

У. А.

СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРЫ



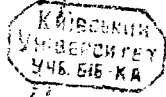
54
Шур

А. М. ШУР

ВЫСОКО- МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника
для студентов химических факультетов
университетов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1981

ББК 24.7
Ш95
УДК 541.6

Рецензент: акад. В. В. Коршак
(зав. лабораторией ИНЭОС АН СССР)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник по высокомолекулярным соединениям для студентов химических факультетов университетов охватывает все разделы программы, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР, и рассматривает прежде всего общие вопросы науки о высокомолекулярных соединениях. В этом отношении он отличается от аналогичных учебников, предназначенных для технологов, где основное внимание обращено на отдельные полимеры, их производство и применение, а также от курсов по физической химии и механике высокомолекулярных соединений, в которых очень мало места отводится вопросам синтеза.

В настоящем учебнике сделана попытка охватить в одной книге все стороны науки о полимерах: получение исходных мономеров, закономерности полимеризации и поликонденсации, синтез и применение олигомеров, физико-химические, механические и электрические свойства полимеров, растворы высокомолекулярных соединений, методы исследования полимеров и оценки их свойств и т. д. Такое построение книги диктуется тем, что в университетах курс «Высокомолекулярные соединения» является единственным общим курсом, специально посвященным полимерам.

В предлагаемом читателям учебнике значительное внимание уделено работам Г. Штаудингера, В. А. Каргина, Г. Марка, П. П. Шорыгина, К. А. Андрианова, В. В. Коршака, В. Карозерса, А. П. Александрова, П. Флори, С. С. Медведева, Е. Гута, П. П. Кобеко и многих других химиков и физиков, чьи исследования сыграли важную роль в развитии современных представлений о высокомолекулярных соединениях.

Третье издание книги дополнено новыми данными, отражающими современное состояние науки. Значительно расширены и переработаны разделы, посвященные растворам и механическим свойствам высокомолекулярных соединений, более детально рассмотрены стереорегулярные полимеры, новые методы синтеза и исследования полимеров.

Автор

Шур А. М.
Ш95 Высокомолекулярные соединения: Учебник для ун-тов.—
3-е изд., перераб. и доп.— Высш. школа, 1981.— 656 с., ил.

В пер.: 1 р. 80 к.

Учебник представляет собой фундаментальный труд, который охватывает все разделы существующей программы для университетов по курсу основ химии высокомолекулярных соединений. Для книги характерны глубина и полнота изложения химии и физики полимеров, хороший литературный язык. Третье издание значительно переработано по сравнению с предыдущими изданиями (второе вышло в 1971 г.). Включены новые данные, появившиеся за последние годы.

Предназначается для студентов химических и биологических факультетов университетов.

547

Ш 20505—073

49—80

1807000000

ББК 24.7

Ш 001(01)—81

© Издательство «Высшая школа», 1981

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — вириальный коэффициент
- C — концентрация, константа переноса
- D — коэффициент диффузии, податливость
- E — модуль упругости, энергия, электрическое напряжение
- F — доля мономерных остатков в полимере
- f — функциональность мономера, эффективность иницирования
- H — энтальпия
- h — расстояние между концами макромолекулы
- K — константа равновесия
- k — константа скорости реакции
- M — молекулярная масса
- \bar{M}_m — среднemasсовая молекулярная масса
- \bar{M}_n — среднечисловая молекулярная масса
- P — давление
- Q — теплота реакции
- r — константа сополимеризации
- T — температура
- t — время
- Θ — коэффициент эквивалентности
- x — степень полимеризации
- U — внутренняя энергия, высота потенциального барьера
- v — скорость реакции
- V — объем, общая скорость реакции
- α — коэффициент тактичности, степень набухания, степень электролитической диссоциации, вероятность
- γ — относительная деформация
- δ — угол диэлектрических потерь
- ϵ — диэлектрическая проницаемость
- η — вязкость
- λ — степень растяжения
- μ — химический потенциал
- Φ — объемная доля
- ϕ — электрический потенциал
- ρ — плотность
- τ — время релаксации
- θ — температура Флори
- σ — механическое напряжение

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Среди многочисленных веществ, встречающихся в природе, резко выделяется группа соединений, отличающихся от других особыми физическими свойствами, высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокна, пленки и т. д. К этим веществам относятся целлюлоза, лигнин, пентозаны, крахмал, белки и нуклеиновые кислоты, широко распространенные в растительном и животном мире, где они образуются в результате жизнедеятельности организмов.

Перечисленные вещества составляют главную часть сухой массы растительных и животных организмов. По расчетам геохимиков, сухая масса всех животных и растительных организмов, обитающих в океане, на суше и в атмосфере, составляет приблизительно 10^{17} т, что в 2,5 раза больше всего запаса в земной коре никеля, хрома, меди, цинка, свинца, серебра и золота, вместе взятых. Поэтому легко понять, какое исключительное значение имеют указанные вещества для жизни и деятельности человека. Но несмотря на столь тесную связь их с жизнью человека, на их распространенность и доступность, строение и природа этих соединений были выяснены сравнительно недавно. Не без основания один из крупнейших химиков XX в. Г. Штаудингер отнес подобные вещества к «миру обойденных молекул».

После длительной ожесточенной научной полемики было, наконец, установлено, что белки, целлюлоза, крахмал, лигнин и некоторые другие важные вещества, например каучук и природные смолы, состоят из молекул-гигантов, из макромолекул. Эти вещества получили общее название *высокомолекулярных соединений*.

Как выяснилось в настоящее время, только макромолекулы обладают комплексом свойств, необходимых для существования и функционирования живых организмов; более того, имеются веские основания считать, что без предварительного образования высокомолекулярных соединений вообще невозможно было возникновение жизни на Земле.

В результате многочисленных исследований, осуществленных огромной армией химиков, физиков и технологов, было установлено не только строение некоторых природных высокомолекулярных соединений, но и найдены пути синтеза заменителей их из доступных видов сырья. Возникли новые отрасли промышленности, началось производство синтетического каучука, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, лаков и красок, заменителей кожи и т. д.

На первых порах синтетические материалы носили характер заменителей природных материалов. Впоследствии были разработаны методы синтеза принципиально новых типов высокомолекулярных соединений, мало похожих на природные, например соединений, совмещающих в себе свойства органических и неорганических веществ и содержащих наряду с углеродом атомы кремния, алюминия, титана, бора, германия и др. (элементорганические высокомолекулярные соединения). Создаются стеклопластики и углеродные волокна, не уступающие по прочности стали, и т. д. В результате успехов химии и физики высокомолекулярных соединений и усовершенствования технологии их производства, благодаря принципиальной возможности сочетать в одном веществе любые желаемые свойства синтетические высокомолекулярные соединения постепенно проникают во все области промышленности, где становятся совершенно незаменимыми конструкционными и антикоррозийными материалами.

До сих пор речь шла об органических и элементорганических высокомолекулярных соединениях. В настоящее время установлено, что окислы кремния и алюминия — основные компоненты земной коры — также относятся к классу высокомолекулярных соединений. Многие вещества минерального происхождения (слюда, асбест, глины) состоят, вероятно, из макромолекул. Неорганические высокомолекулярные соединения значительно менее изучены, чем органические, что связано с трудностью их исследования.

ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ

Особые свойства высокомолекулярных соединений являются прежде всего следствием большой величины их макромолекул, которая обуславливает все остальные отличия этих веществ от низкомолекулярных соединений.

С точки зрения химической классификации нет принципиального различия между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями. Существуют высокомолекулярные углеводороды (каучук), галогенопроизводные (поливинилхлорид), углеводы (целлюлоза, крахмал), спирты, кислоты, сложные эфиры и т. д., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие низкомолекулярные представители этих классов. Наиболее резко отличаются высокомолекулярные соединения от низкомолекулярных своими физическими свойствами, что дало основание выделить химию высокомолекулярных соединений в самостоятельную область науки. Такая необходимость возникла еще и потому, что методы исследования высокомолекулярных соединений во многом не похожи на те, которые применяются при изучении низкомолекулярных.

Такие хорошо известные способы выделения и очистки химических соединений, как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к высокомолекулярным веществам, которые разлагаются при перегонке даже в самом глубоком вакууме и способны давать четко ограниченные кристаллы только в особых, трудно осуществимых условиях. Вместе с тем без предварительного отделения высокомолекулярных соединений от всегда сопутствующих им примесей невозможно приступить к изучению состава и строения макромолекулы. Само понятие «химически чистое» в применении к высоко- и низкомолекулярным веществам несколько различно (с. 23).

Следует отметить, что даже разбавленные растворы высокомолекулярных соединений обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. Высокомолекулярные вещества растворяются гораздо медленнее, чем низкомолекулярные, кроме того, их растворению предшествует набухание. Некоторые высокомолекулярные соединения не растворяются ни в каких растворителях. Обычно при удалении растворителя из растворов высокомолекулярных веществ образуются не кристаллы, как это происходит с низкомолекулярными соединениями, а пленки. Выдавливая вязкий раствор через мельчайшие отверстия (фильеры), можно получить волокна. Подобные пленки и волокна могут быть приготовлены также из расплавленных высокомолекулярных соединений. Все природные волокнистые вещества (целлюлоза, шерсть, лен, шелк и т. д.) — высокомолекулярные соединения, некоторые из них (целлюлоза) могут быть переработаны в пленки или снова в волокна, если их предварительно перевести в жидкое состояние.

Пленки, волокна и другие изделия из высокомолекулярных веществ отличаются особыми механическими свойствами, которые зависят от величины, гибкости, формы, строения и характера взаимного расположения макромолекул, а также от температуры. При приложении нагрузки полная деформация образцов происходит не сразу, как у обычных материалов, а в течение некоторого промежутка времени; это время тем меньше, чем выше температура. У некоторых высокомолекулярных веществ (каучук и другие эластомеры) наблюдаются большие обратимые деформации, во много раз превосходящие упругую деформацию низкомолекулярных материалов.

Несмотря на то что у высокомолекулярных соединений встречаются такие же классы химических соединений и функциональные группы, как у низкомолекулярных веществ, в характере течения реакций этих двух типов соединений имеются существенные отличия.

Прежде всего высокомолекулярные соединения нередко реагируют значительно медленнее или значительно быстрее низкомолекулярных веществ аналогичного строения; часто процессы присоединения, замещения и отщепления протекают не до конца. Иногда наряду с основной реакцией идут побочные, изменяющие

характер функциональных групп и препятствующие тем самым основному процессу. Наконец, важной особенностью высокомолекулярных соединений является их способность резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов (с. 617).

БОЛЬШИЕ ЦЕПНЫЕ МОЛЕКУЛЫ И ИХ СТРОЕНИЕ

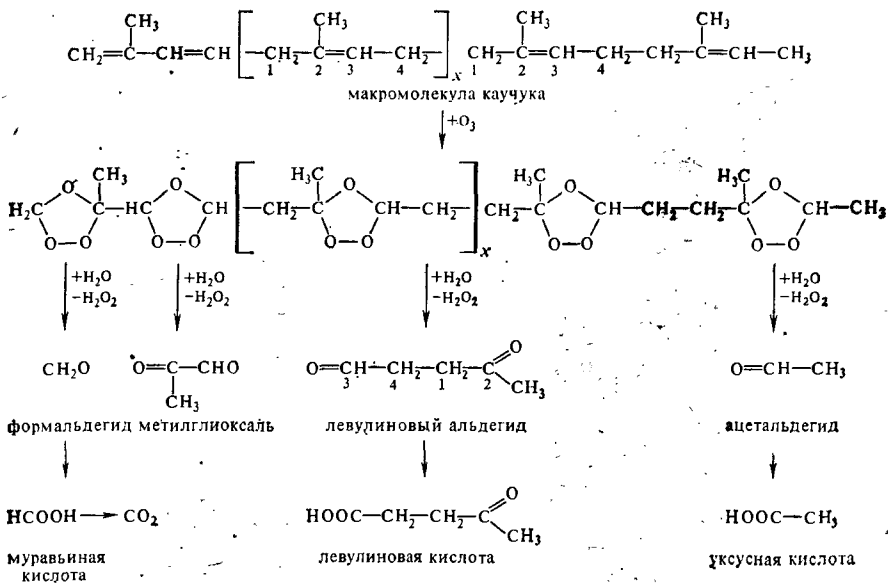
Исторически задача установления строения высокомолекулярных соединений была тесно связана с выяснением природы разбавленных растворов этих веществ. В результате работ Г. Штаудингера, В. А. Каргина, С. М. Липатова и других было доказано, что эти системы, вопреки господствовавшей ранее точке зрения о коллоидной природе их, являются *истинными растворами*. Следовательно, макромолекулы находятся в разбавленных растворах в виде кинетически самостоятельных частиц, и определение их величины дает не размеры мицеллы, а размеры самой макромолекулы, молекулярную массу. Измерение молекулярной массы при помощи ряда независимых способов показало, что все высокомолекулярные соединения действительно состоят из очень больших молекул — *макромолекул*, содержащих десятки и даже сотни тысяч атомов.

Хотя свойства, типичные для высокомолекулярных соединений, наблюдаются и у соединений со значительно меньшими молекулярными массами, в настоящее время принято относить к высокомолекулярным соединениям все вещества, молекулярная масса которых превышает 5000, а к низкомолекулярным — вещества, обладающие молекулярной массой меньше 500. Хотя соединения с промежуточными значениями молекулярной массы, так называемые *олигомеры* (см. с. 21), как правило, не обладают свойствами высокомолекулярных, они в то же время отличаются от низкомолекулярных соединений.

Для установления химического состава высокомолекулярных соединений используются обычные приемы элементарного анализа [1, 2]. Что касается выяснения их строения, то задача оказалась настолько сложной, что до сих пор на страницах научных журналов не прекращается полемика по этому вопросу, несмотря на широкое привлечение для его разрешения новейших химических, физико-химических и физических методов исследования. Хотя подобные методы и сходны с теми, которые применяются при исследовании низкомолекулярных веществ, они все же отличаются некоторым своеобразием, связанным с особыми свойствами макромолекул, со сложной структурой их. Поэтому при попытке установить строение высокомолекулярных соединений нередко приходят к противоречивым результатам.

Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании высокомолекулярных соединений, является *деструкция*, или

Их образование объясняется, по-видимому, следующими превращениями:



Образование именно этих продуктов и такой большой выход их свидетельствуют о том, что макромолекула каучука имеет линейное строение.

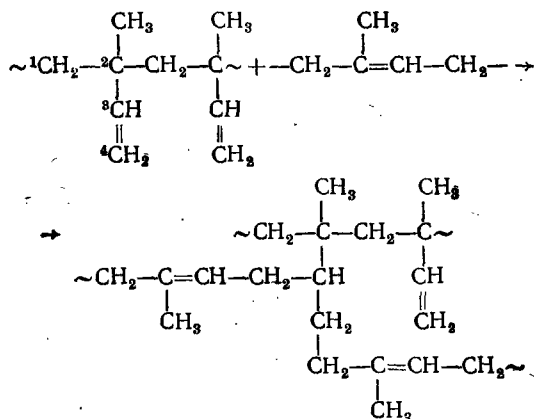
Из-за наличия сильного окислителя (H_2O_2) альдегиды частично превращаются в соответствующие кислоты, а муравьиная кислота — в CO_2 . Левулиновые альдегид и кислота — основные продукты деструкции — соответствуют главной части скелета макромолекулы, и их образование указывает на то, что макромолекула каучука состоит почти исключительно из остатков изопрена, соединенных между собой в положении 1,4 («головой к хвосту»). Несмотря на очень небольшое содержание в продуктах деструкции ацетальдегида, уксусной кислоты, метилглиоксаля, муравьиной кислоты и CO_2 , выделение их имело решающее значение для доказательства нециклического строения макромолекулы, так как они соответствуют конечным группам $=\text{CH}-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-$ (концевые



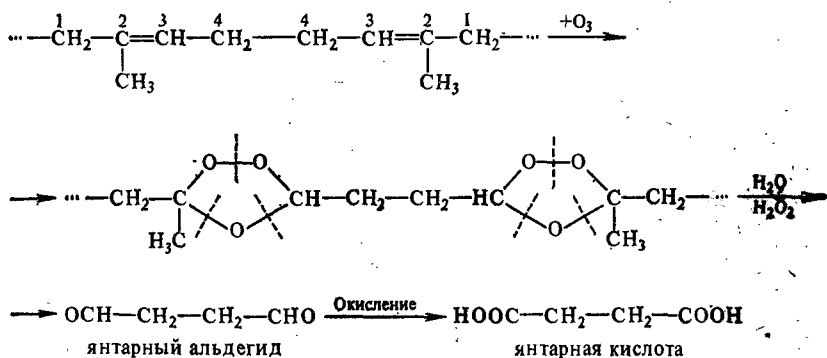
группы могут находиться только в молекулах с открытой цепью).

Результаты работ по озонированию также практически исключают возможность существования разветвленных структур, которые могут возникнуть в результате присоединения остатков изопрена в положение 1,2. Если доля таких структур в макромолекуле кау-

чука значительна, количество левулиновой кислоты и альдегида в продуктах деструкции должно быть намного меньше, чем фактически наблюдается, а содержание веществ более сложного строения — выше. Это вытекает из того, что в подобных разветвленных структурах расстояние между двойными связями, где происходит разрыв цепи макромолекулы, несколько больше:

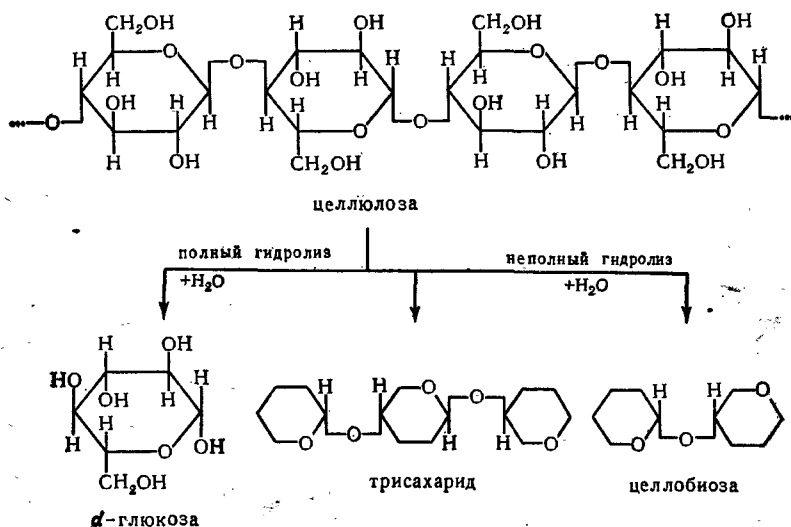


Присутствие незначительных количеств янтарной кислоты в продуктах деструкции показывает, что небольшая часть изопреновых остатков связана между собой в положении 4,4 («хвост к хвосту»):

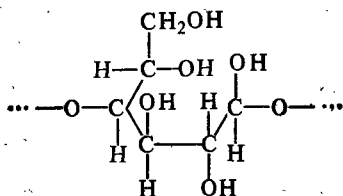


Из сказанного видно, что макромолекула каучука имеет в основном линейное или цепное строение и состоит из одних и тех же повторяющихся остатков изопрена (элементарных звеньев), соединенных между собой почти исключительно в положении 1,4. Другими словами, в макромолекуле происходит правильное чередование структурных элементов, она имеет регулярное строение.

Решающую роль в установлении строения целлюлозы и ряда других высокомолекулярных углеводов сыграл метод *гидролитической деструкции*, т. е. нагревание исследуемого вещества с водными растворами кислот (обычно минеральных). Превращение целлюлозы на 98% в *d*-глюкозу при полном гидролизе и образование дисахарида (целлобиозы) и некоторого количества три-, тетра- и пентасахаридов при неполном гидролизе показывают, что макромолекула построена в основном из остатков *d*-глюкозы, соединенных между собой при помощи β -глюкозидной связи:



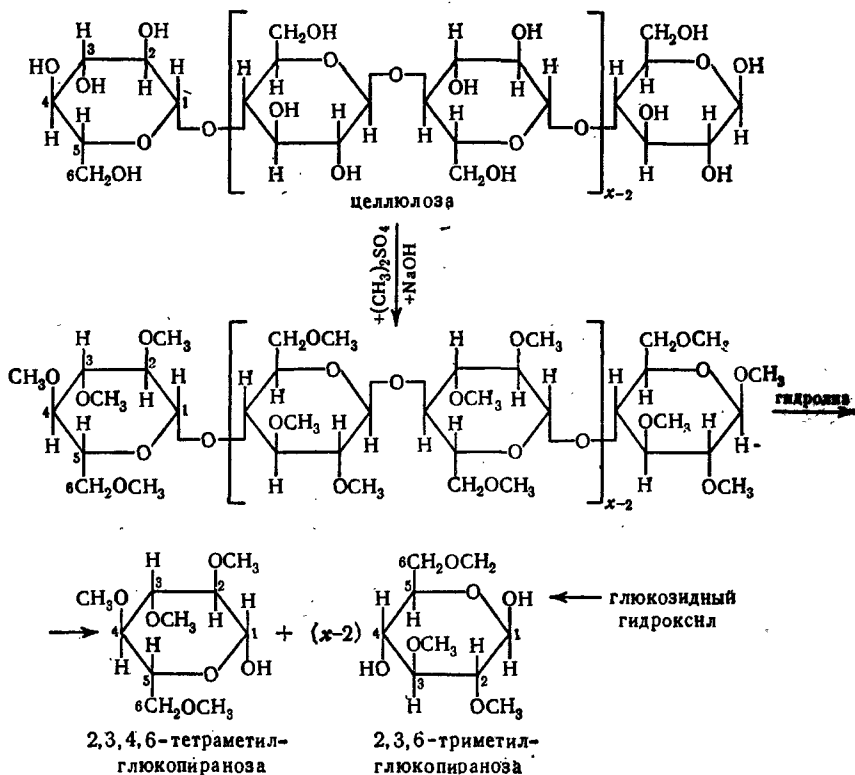
При полной этерификации целлюлозы всегда получается триэфир (расчет на один остаток глюкозы). Следовательно, каждый остаток глюкозы содержит три гидроксильные группы и находится в циклической форме; при открытой структуре



число таких групп было бы больше.

При гидролизе полностью метилированной целлюлозы образуются главным образом 2,3,6-триметилглюкопираноза и незначительное количество 2,3,4,6-тетраметилглюкопиранозы, что соответствует не-

разветвленной цепи остатков глюкозы, связанных между собой в положении 1,4:



Таким образом, группы OH в продуктах деструкции оказываются незамещенными только в том случае, если до гидролиза они принимали участие в образовании глюкозидной связи. Наличие одной свободной группы OH свидетельствует о связи остатка этого соединения с остальными элементарными звеньями макромолекулы только с одной стороны, т. е. о том, что этот остаток является концевым; точно так же соединения с двумя свободными группами OH отвечают двусторонней связи, т. е. средним звеньям. Тот факт, что продукты гидролиза содержат в основном 2, 3, 6-триметилглюкопиранозу с двумя свободными группами OH и небольшие количества 2, 3, 4, 6-тетраметилглюкопиранозы с одной такой группой, доказывает, что макромолекула целлюлозы не замыкается в кольцо, а представляет собой длинную цепь, линейную молекулу. Наконец, отсутствие в продуктах гидролиза метилцеллюлозы производных глюкозы с тремя свободными группами OH свидетельствует о том, что в исходной макромолекуле целлюлозы отсутствуют звенья, соединенные с соседними при помощи трех

глюкозидных связей, т. е. цепная молекула не содержит разветвлений.

Исследование других природных высокомолекулярных соединений аналогичными методами показало, что чаще всего макромолекула этих веществ имеет форму неразветвленной цепи. Однако отсюда не следует, что цепи не могут обладать маленькими разветвлениями (боковая группа CH_3 у каучука) или небольшими кольцами (пирановые кольца целлюлозы). Макромолекулы многих синтетических высокомолекулярных соединений, особенно полученных методом радикальной полимеризации, имеют разветвленную структуру*.

Метод деструкции, сводящий исследование высокомолекулярных соединений преимущественно к изучению продуктов их распада и дающий зачастую очень ценные сведения, все же отражает только одну сторону поведения макромолекулы и не может привести к однозначным выводам о ее строении даже в тех случаях, когда достаточно хорошо известен механизм расщепления. Не говоря уже о том, что сущность этого механизма далеко не всегда ясна, нередко при деструкции высокомолекулярных соединений протекают побочные реакции, неправильная оценка которых может привести к ошибочным выводам.

В случае каучука и целлюлозы задача значительно упрощалась тем, что в результате деструкции получалось небольшое число сравнительно легко разделяемых соединений. Относительно просто было также установлено положение связей, соединяющих элементарные звенья. При изучении структуры таких сложных высокомолекулярных соединений, как белки (с. 329), продукты деструкции которых содержат более двух десятков различных аминокислот, к тому же трудно разделяемых, ценность обычных методов деструкции значительно меньше. Поэтому наряду с исследованием продуктов деструкции необходимо изучать свойства и поведение самих макромолекул. При этом используются преимущественно не химические, а физические и физико-химические методы [5—8]. Проблема настолько сложна, что достаточно надежные сведения о структуре высокомолекулярных соединений могут быть получены только в результате совместного применения всех этих методов.

Наиболее широкое распространение получили методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса, которые играют в настоящее время главную роль при изучении строения полимеров; большое значение имеют также электронография, рентгенография и электронная микроскопия.

В тех случаях, когда полимеры содержат атомы галогена, бора,

* Существенную помощь в установлении строения макромолекул синтетических высокомолекулярных соединений оказывают сведения о механизме их образования и о свойствах исходных веществ.

азота и т. д. (органические или неорганические полимеры) и применение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) затруднительно или невозможно, его заменяют методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [9], который отличается от метода ЯМР тем, что поглощение электромагнитной энергии при определенных резонансных частотах переменного поля обусловлено наличием у

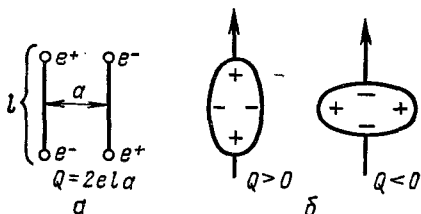


Рис. 1. Схематическое изображение квадрупольного ядра и как совокупности диполей (а) и в виде вытянутых сфероидов (б) (стрелками показано направление ядерного спина)

соответствующих ядер квадрупольного момента Q (величина, характеризующая отклонение формы распределения заряда ядра от сферической), а не магнитным моментом; квадрупольные ядра можно рассматривать как совокупность двух одинаковых диполей, расположенных на некотором расстоянии друг от друга, или как вытянутые сфероиды (рис. 1).

Перечисленные методы дают сведения не только о строении макромолекулы (взаимное расположение атомов, строение мономерных звеньев и характер их чередования в цепи, наличие разветвлений и т. д.), но также о типе химической связи между ее атомами, о физической структуре полимера (взаимное расположение и конформация цепей, упорядоченность их укладки, кристалличность), о характере теплового движения частиц (подвижность макромолекул и их фрагментов, процессы диффузии), о механизме синтеза полимеров и их химических превращениях, о процессах, протекающих вблизи фазовых границ (например, адгезия полимера к твердой подложке), о природе взаимодействия макромолекул с растворителями и т. д.

Например, линейное строение макромолекулы каучука подтверждается близостью спектров комбинационного рассеяния каучука и триметилэтилена $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_3$, строение которого сходно со структурой элементарного звена каучука. Такие же выводы сделаны для ряда других высокомолекулярных веществ при сопоставлении их инфракрасных спектров со спектрами соответствующих низкомолекулярных соединений.

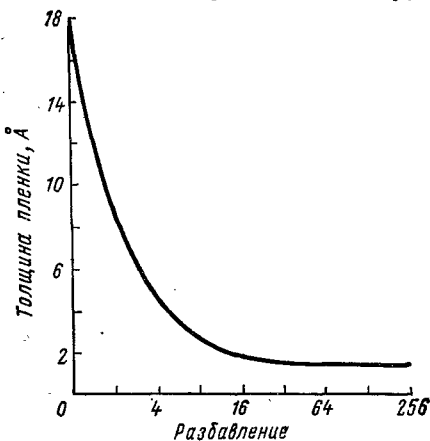


Рис. 2. Зависимость толщины пленки натурального каучука от концентрации исходного эфирного раствора

К физическим методам исследования относится также измерение предельной толщины пленок [10], образующихся при растекании раствора высокомолекулярного соединения на поверхности ртути. При этом последовательно уменьшают концентрацию раствора до тех пор, пока толщина пленки не перестанет уменьшаться от дальнейшего разбавления (рис. 2). Предельная толщина пленки натурального каучука, вычисляемая по величине ее поверхности и массе, составляет $1,5 \text{ \AA}$, что соответствует размерам метильной группы боковой цепи макромолекулы каучука. Следовательно, указанная толщина не превышает поперечного сечения этой частицы. Такой результат объясняется плоским расположением цепных молекул на поверхности ртути. При кольчатом или сильно разветвленном строении такая тонкая пленка может образоваться только при нахождении всего макрокольца или всех разветвлений в одной плоскости. Ввиду того что такое идеальное расположение маловероятно, макромолекула натурального каучука должна иметь линейный характер. Аналогичные опыты с эфирами целлюлозы привели к подобным выводам.

Не менее убедительные доказательства были получены при сопоставлении физических свойств высокомолекулярных членов гомологического ряда и более низкомолекулярных представителей того же ряда, обладающих заведомо цепным строением. При этом по мере снижения молекулярных масс первых и увеличения длины молекулы вторых наблюдалось сближение их свойств без резких переходов; при существенных изменениях в форме молекулы плавность перехода должна была непременно нарушиться. Другими словами, высоко-, средне- и низкомолекулярные представители составляют единый гомологический ряд, члены которого имеют одинаковое цепное строение.

Цепное строение макромолекул вытекает непосредственно из самих методов получения их при помощи реакций полимеризации и поликонденсации (гл. II). Только цепным строением может быть объяснена такая важнейшая физико-химическая особенность высокомолекулярных веществ, как резкое различие их свойств в продольном (вдоль цепи) и поперечном направлениях после ориентации*.

Следовательно, характерной особенностью высокомолекулярных соединений является наличие длинных цепных молекул; утрата цепного строения влечет за собой исчезновение всего комплекса специфических для этих веществ свойств.

Выяснением строения основной цепи далеко не исчерпывается вопрос определения структуры макромолекулы. Необходимо еще установить природу и количество функциональных групп, их взаимное расположение в пространстве, наличие «аномальных» звеньев и некоторых других деталей строения, оказывающих существенное влияние на свойства высокомолекулярных веществ.

* Ориентация достигается, например, растягиванием образца высокомолекулярного вещества; цепные молекулы располагаются при этом преимущественно вдоль направления действия силы.

Функциональные группы определяют классическими методами органической химии, за исключением тех случаев, когда содержание их настолько мало (концевые группы или такие, которые возникли вследствие изменения небольшой части основных функциональных групп), что не может быть определено обычными методами анализа. Иногда выход из этих затруднений находится в

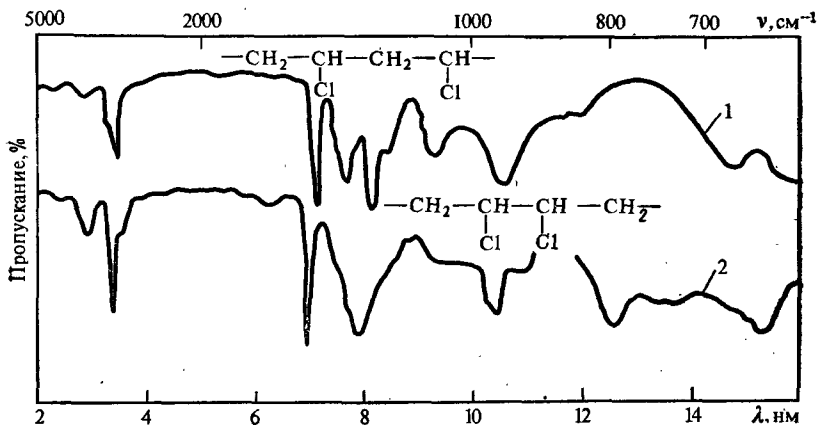
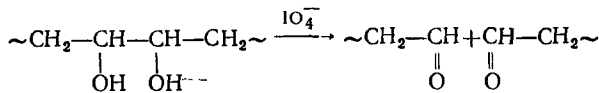


Рис. 3. Инфракрасные спектры поливинилхлорида (1) и продукта присоединения хлора к 1,4-полибутadiену (2)

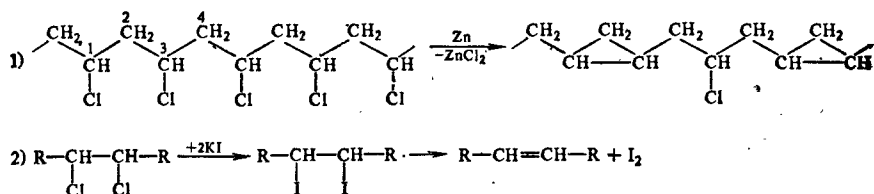
применении специальных физико-химических методов, например метода меченых атомов.

Важным вопросом является установление взаимного расположения функциональных групп, от которого зависит гибкость макромолекул и способность их к кристаллизации. В некоторых случаях такие сведения могут быть получены при исследовании продуктов деструкции, однако чаще всего эта задача решается изучением отношения самой макромолекулы к специальным реактивам или при помощи спектральных методов. Например, известно, что периодатные ионы не окисляют $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\sim$, хотя такая реакция успешно протекает в случае $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\sim$, являющегося 1, 2-гликолем:

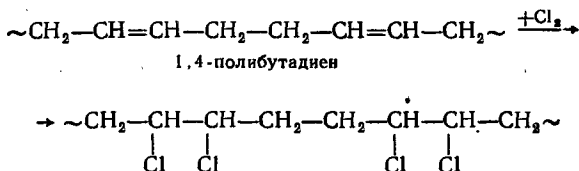


Использование этого различия позволило установить присутствие 1—2% звеньев, соединенных между собой в положении 1,2, в поливинилацетате после гидролиза его до поливинилового спирта. 1,3-Положение атомов хлора в поливинилхлориде вытекает из того, что он дает циклопропановые кольца при действии металлического

цинка — реакция (1), но не выделяет иод из иодистого калия — реакция (2), характерная для 1,2-дигалогенопроизводных:



Этот вывод подтверждается резким различием (особенно в области 7,5 мкм) в инфракрасных спектрах поливинилхлорида и продукта, полученного путем присоединения хлора к полибутадиену в условиях, исключающих замещение (рис. 3):



Вследствие статистического характера реакций подобного рода некоторые заместители оказываются изолированными и поэтому не участвуют в процессе циклизации.

Спектроскопические методы широко применяются также при выяснении других вопросов строения высокомолекулярных соединений; для этого обычно используются различными спектрами поглощения, такими, как спектры комбинационного рассеяния, ультрафиолетовые и инфракрасные спектры. Эти методы позволяют различать 1,2- и 1,4-присоединения, выяснять структуру сополимеров, а также устанавливать на основании характеристических частот наличие тех или иных химических групп и связей, что очень важно в том случае, когда химические методы не позволяют получить однозначный ответ или недостаточно чувствительны. Сравнивая спектры высокомолекулярных соединений и их низкомолекулярных аналогов известного строения, можно судить о характере распределения элементарных звеньев в макромолекуле, о регулярности ее строения, а также идентифицировать высокомолекулярные соединения,

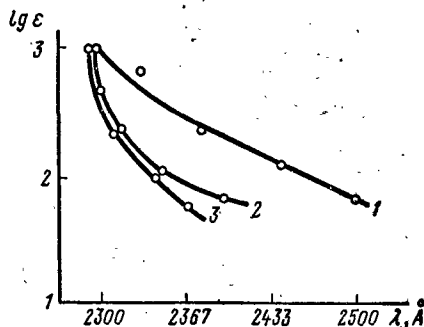


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 — 2,3-дихлорпентан; 2 — 2,4-дихлорпентан; 3 — поливинилхлорид

Например, сходство ультрафиолетовых спектров поливинилхлорида и 2,4-дихлорпентана и резкое различие спектров поливинилхлорида и 2,3-дихлорпентана (рис. 4) указывают на строение макромолекулы «голова к хвосту». В инфракрасном спектре [11] этого же полимера (см. рис. 3) обнаруживаются полосы при 693 и 635 см^{-1} , характерные для валентных колебаний C—Cl и очень чувствительные к поворотнойизомерной структуре макромолекулы. Отношение интенсивностей этих полос D_{693}/D_{635} может служить мерой упорядоченности строения и степени кристалличности полимера. Полосы при 963 , 1250 и 1427 см^{-1} относятся соответственно к скелетным колебаниям C—C , деформационным колебаниям C—H и деформационным колебаниям CH_2 .

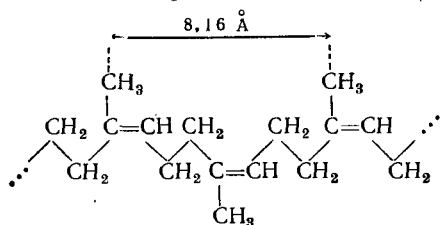
При помощи инфракрасных спектров было доказано наличие в макромолекуле поливинилхлорида двойных связей, возникших в результате частичного отщепления HCl , и разветвлений (по числу концевых метильных групп в полиэтилене, полученном при восстановлении поливинилхлорида), присутствие остатков эмульгаторов, инициаторов и т. д. Этим же методом было получено подтверждение того, что повторяющаяся структурная единица в этом полимере содержит по крайней мере два мономерных остатка.

В тех случаях когда соответствующая частота не проявляется в инфракрасном спектре, важным дополнением к нему является спектр комбинационного рассеяния. Большую помощь при идентификации частот оказывает сопоставление инфракрасного спектра обычного полимера со спектром полимера аналогичного строения, в котором атомы водорода заменены дейтерием. Применяя метод инфракрасного дихроизма (см. с. 461), можно судить о степени ориентации макромолекул.

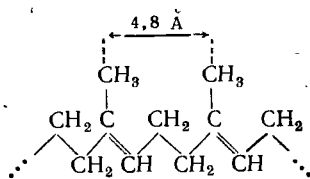
Особый интерес для установления взаимного расположения заместителей в макромолекуле представляет метод ЯМР высокого разрешения, так как положение пиков в спектрах ЯМР в большой степени зависит от ближайшего окружения атомов в цепи. Этим методом, в частности, доказано, что в некоторых случаях заметная часть мономерных звеньев соединена между собой в положении 1,2: в продуктах полимеризации $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CHF}$ она составляет соответственно около 10 и 30%. Метод ЯМР ^{13}C , который применяется для исследования соединений по естественному содержанию тяжелого изотопа углерода ^{13}C , оказывает существенную помощь при установлении строения разветвленных высокомолекулярных соединений [5].

При помощи рентгеновских диаграмм можно найти периоды идентичности, т. е. расстояние между двумя одинаково расположенными в пространстве группами или атомами, что позволяет делать выводы о регулярности строения макромолекулы и наличии изомеров. Например, период идентичности на рентгенограмме натурального каучука (растянутого) составляет в направлении растяжения $8,16\text{ \AA}$; у гуттаперчи — изомера каучука — соответствующий период равен всего $4,8\text{ \AA}$. Эти данные дали основание приписать натураль-

ному каучуку *цис*-строение, а гуттаперче — *транс*-строение (по расположению групп CH_3):



натуральный каучук (*цис*-изомер)



гуттаперча (*транс*-изомер)

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ

Анализ строения двух типичных высокомолекулярных соединений — каучука и целлюлозы — показал, что их макромолекулы, несмотря на сложность структуры, состоят в основном из одинаковых участков — элементарных звеньев. У натурального каучука такими звеньями являются остатки изопрена, а у целлюлозы — остатки глюкозы. Такие высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых построены из большого числа одинаковых остатков, были названы, по предложению Штаудингера, *высокополимерными соединениями*. В настоящее время их называют просто *полимерами**.

К полимерам относятся многие природные и синтетические высокомолекулярные соединения. К полимерам нередко причисляют и синтетические высокомолекулярные соединения, содержащие два или три типа элементарных звеньев, хотя такие вещества было бы более правильно называть *сополимерами* или совместными полимерами (см. с. 129).

Важной характеристикой полимера является *степень полимеризации*, которая равняется числу элементарных звеньев в макромолекуле. Между молекулярной массой M полимера и степенью его полимеризации x существует следующее соотношение:

$$x = \frac{M}{m},$$

где m — «молекулярная масса» элементарного звена.

Молекула полимера состоит из одинаковых элементарных звеньев, так как получают ее из значительного количества небольших мономерных молекул ($\mu\acute{o}\nu\omicron\varsigma$ — одна). У натурального каучука таким мономером является изопрен.

* Полимеры с низкой степенью полимеризации называют *олигомерами* (от греч. $o\lambda\iota\gamma\omicron\varsigma$ — немного, $\mu\acute{\epsilon}\rho\omicron\varsigma$ — часть). Занимая промежуточное положение между полимерами и мономерами, они иногда настолько отличаются друг от друга по физическим свойствам, что могут быть разделены на индивидуальные химические соединения. Подробнее об олигомерах и их применении см. с. 263.

В соответствии с законами статистической физики при образовании большого числа макромолекул из мономерных единиц количество последних (в общем случае) неодинаково для всех макромолекул, т. е. полимеры *полидисперсны**, они почти всегда представляют собой смесь макромолекул, отличающихся друг от друга степенью полимеризации. *Полидисперсность* (полимолекулярность) — одно из важнейших свойств, отличающих полимеры от низкомолекулярных веществ, которые *монодисперсны* (все молекулы одинаковы).

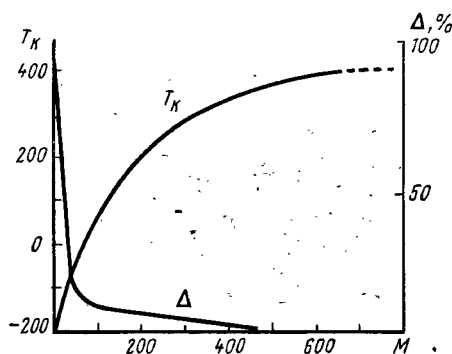


Рис. 5. Зависимость температуры кипения T_k и относительной гомологической разности Δ нормальных парафинов от их молекулярной массы

Проводя аналогию с обычными гомологическими рядами, Г. Штаудингер предложил называть ряд макромолекул, у которого все члены построены из одних и тех же элементарных звеньев, *полимергомологическим рядом*, а отдельные представители ряда — *полимергомологами*. В таком ряду гомологическая разность равняется «молекулярной массе» элементарного звена.

На рис. 5 показана зависимость температуры кипения нормальных парафинов и относительной гомологической разности Δ^{**} от молекулярной массы: Δ быстро убывает с ростом молекулярной массы, а так как в пределах одного гомологического ряда физические свойства вещества определяются только размерами молекулы, то уменьшается также и разница в температуре кипения. Разделение смеси химически близких веществ основывается на различии физических свойств ее составных компонентов. Однако с повышением молекулярной массы это различие для соседних членов гомологического ряда становится все меньше, поэтому их разделение будет тем труднее, чем больше молекула. У полимергомологического ряда высокомолекулярных соединений, где относительное значение гомологической разности составляет уже долю процента, физические свойства соседних членов ряда настолько сближаются, что разделение таких полимергомологов невозможно (по крайней мере, в настоящее время неизвестны методы, пригодные для этой цели). В лучшем случае полимергомологическая смесь может быть

* Хотя некоторые природные полимеры, по-видимому, монодисперсны, в процессе очистки и выделения возможна частичная деструкция их, т. е. они становятся полидисперсными.

** Молекулярная масса полнэтилена $(C_2H_4)_{200}$ отличается от молекулярной массы $(C_2H_4)_{201}$ на 28 единиц. Следовательно, относительное значение гомологической разности будет

$$\frac{28 \cdot 100}{5600} = 0,5\%$$

разделена на узкие фракции, более однородные по степени полимеризации, чем исходная смесь.

Таким образом, даже тщательно очищенные полимеры почти всегда представляют собой смесь веществ. В связи с этим понятие «химически чистое» в химии высокомолекулярных соединений приобретает другой смысл, отличный от толкования, которое придает-ся этому выражению при рассмотрении низкомолекулярных веществ. Необходимо, однако, подчеркнуть, что речь идет не о любой смеси, а только о смеси полимергомологов одного и того же ряда.

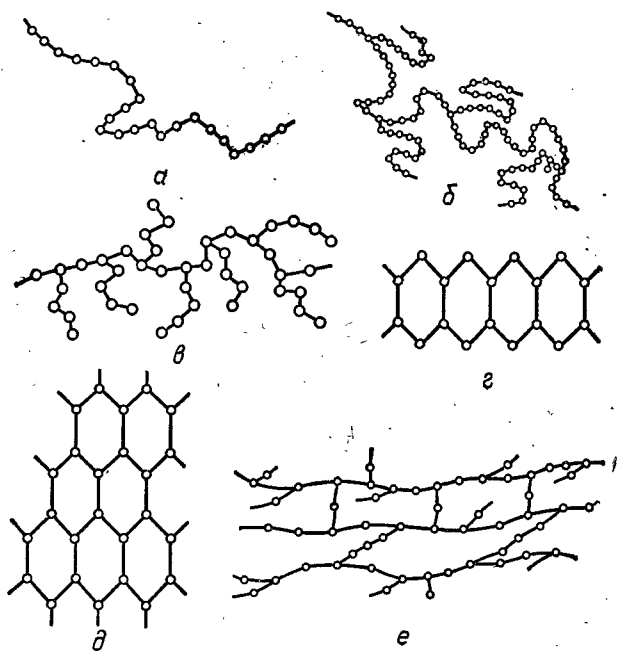


Рис. 6. Схематическое изображение различных видов полимеров:

а — линейный; б — разветвленный; в — «гребнеобразный»; г — «лепестичный»; д — «паркетный»; е — пространственный

Поскольку высокомолекулярное соединение представляет собой смесь, теряет свой смысл в применении к нему также и привычное понятие «молекулярная масса»; ее заменяют выражением «средняя молекулярная масса» или «средняя степень полимеризации», которые являются уже не константами, однозначно определяющими индивидуальные свойства данного соединения, а среднестатистической величиной. Более полную характеристику полимера представляет собой кривая распределения по молекулярным массам (с. 553) или молекулярномассовое распределение (ММР); часто их заменяют менее полной характеристикой — *степенью полидисперсности* (с. 31), которая тем больше, чем шире кривая распределения и ММР.

При одинаковой средней молекулярной массе полимера соотношение между равными по величине молекулами полимергомологов может быть различным, и, поскольку короткие цепи ведут себя иначе, чем длинные, полимеры с одинаковыми средними молекулярными массами иногда отличаются по свойствам даже при одной и той же структуре. Однако вопрос о том, какое ММР обеспечивает оптимальное сочетание технологических параметров, до сих пор не решен; сужение ММР, оказывая благоприятное влияние на ударную и разрывную прочность некоторых полимеров, практически не отражается на их деформационных характеристиках.

До сих пор нами были рассмотрены только линейные полимеры, состоящие из практически неразветвленных цепей макромолекул. Встречаются также *разветвленные* и *пространственные*, или *трехмерные, полимеры* (рис. 6). Макромолекулы разветвленных полимеров имеют вид длинных цепей с боковыми ответвлениями, число, длина и взаимное расположение которых могут меняться в широких пределах, оказывая существенное влияние на свойства полимеров. К полимерам этого типа относятся амилопектин крахмала, некоторые синтетические высокомолекулярные соединения и так называемые привитые сополимеры. Особой разновидностью разветвленных высокомолекулярных соединений являются «гребнеобразные» полимеры, где у каждого мономерного звена имеются длинные алифатические ответвления; в этом случае макромолекулу можно рассматривать как некоторое число длинноцепных молекул сравнительно небольшой величины, химически связанных друг с другом при помощи основной цепи.

Пространственные полимеры обычно состоят из макромолекулярных цепей, соединенных между собой либо непосредственно при помощи поперечных (мостиковых) химических связей, либо при помощи «мостиков», представляющих собой отдельные атомы или группы атомов.

В образце пространственного полимера невозможно различить отдельные молекулы, так как все атомы его соединены между собой в единую трехмерную сетку, или частицу, «молекулярная масса» которой совпадает с массой образца. У этих полимеров, которые часто называют сетчатыми, понятие «молекула» теряет свой обычный смысл и приобретает известную условность.

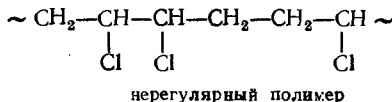
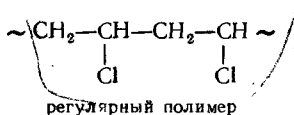
Вследствие наличия прочной химической связи между цепями, исключаяющей их взаимное перемещение, сетчатые полимеры не могут быть переведены в жидкое состояние без разрушения их структуры.

К сетчатым полимерам относятся шерсть, алмаз, кварц и, по видимому, многие неорганические полимеры; известно также большое число синтетических полимеров этого типа.

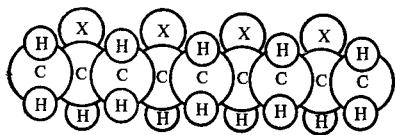
Наряду с перечисленными основными типами полимеров встречаются «лестничные» (циклокаучук, некоторые полисилоксаны и др.) и «паркетные» (рис. 6), например графит, занимающие промежуточное место между линейными и пространственными высокомолекулярными соединениями.

Необходимо отметить, что по мере накопления боковых ответвлений, мостиков и т. д. полимер постепенно теряет специфические для высокомолекулярных соединений свойства, обусловленные различием в прочности связи между цепями и между атомами макромолекул в цепи.

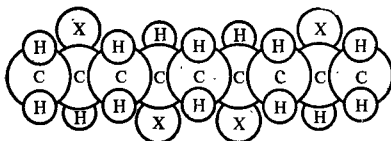
В зависимости от характера размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи различают *регулярные* и *нерегулярные полимеры*. Типичным примером регулярного полимера служит натуральный каучук, в макромолекуле которого все изопреновые остатки практически соединены между собой в положении 1, 4 («головой к хвосту»). Регулярность строения проявляется и в том, что каждая четвертая связь — двойная, а боковые метильные группы расположены через каждый пятый атом углерода цепи. Если размещение элементарных звеньев в макромолекуле носит беспорядочный характер (то «головой к хвосту», то «головой к голове») либо расстояние между боковыми или функциональными группами неодинаково на различных участках полимерной цепи и т. д., то такой полимер будет нерегулярным. Степень нарушения регулярности может оказаться и очень небольшой, и значительной:



Известны еще *стереорегулярные полимеры*, у которых мономерные звенья и функциональные группы расположены в определенном порядке не только на плоскости, но и в пространстве; как это видно на моделях



стереорегулярный полимер



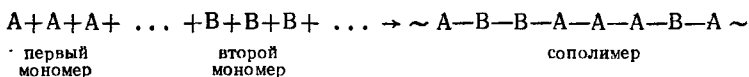
нестереорегулярный полимер

где в обоих случаях соблюдается принцип «головой к хвосту», только у первого (стереорегулярного) полимера везде одинаковы пространственное положение заместителей X и стереохимическая конфигурация третичных атомов углерода.

В связи с изложенным следует отметить, что практически все реальные полимеры «разнозвенны», т. е. содержат «аномальные» мономерные звенья, отличающиеся от других по строению или по характеру их расположения в цепи и возникающие в процессе синтеза или эксплуатации. Такая «разнозвенность», нарушающая регулярность строения макромолекулы, может оказать существенное влияние на ее поведение даже при незначительном числе «аномальных» звеньев.

Регулярность строения отражается на механических, физических и других свойствах полимеров, так как при регулярном строении гораздо легче достигаются плотная упаковка макромолекул и максимальное сближение цепей; тем самым обеспечивается наиболее эффективное действие межмолекулярных сил. Следует отметить, что только при правильном размещении вдоль цепи подвижных атомов водорода и полярных групп последние всегда оказываются достаточно близко друг к другу для полного проявления межмолекулярного действия водородных связей и взаимодействия положительно заряженных участков одних макромолекул с отрицательно заряженными участками других. Наконец, только при наличии регулярного строения возможно взаимное расположение макромолекул, достаточно правильное для того, чтобы произошла кристаллизация.

На практике очень широко используются *сополимеры*, *блок-сополимеры* и *привитые сополимеры* (последние иногда называют *графт-сополимерами*), совмещающие свойства различных полимеров. У обычных сополимеров это совмещение достигается тем, что при самом синтезе высокомолекулярного соединения применяются вместо одного вида мономера два, три и т. д. Полученная таким образом макромолекула состоит из элементарных звеньев нескольких видов:



В большинстве случаев не удается добиться правильного чередования элементарных звеньев в таких сополимерах, и поэтому они, как правило, имеют нерегулярное строение. Подобные сополимеры, у которых взаимное расположение мономерных остатков А и В носит случайный характер и эти остатки размещены вдоль макромолекулярной цепи беспорядочно, согласно законам статистики, называются *статистическими*. При определенных условиях можно получить правильно чередующиеся — *альтернатные сополимеры* со строгим чередованием элементарных звеньев.

Блок-сополимеры и привитые сополимеры синтезируются из готовых полимеров, в том числе природных, при помощи специальных реакций (см. гл. II). В то время как макромолекулярная цепь блок-сополимеров составлена из отдельных «блоков» различных полимеров, цепь привитых сополимеров состоит из одинаковых элементарных звеньев, но к ней «привиты» в виде боковых ответвлений цепи другого полимера. «Ствол» макромолекулы привитого сополимера построен из мономерных остатков одного полимера, а «ветки» из остатков другого.

Блок-сополимер:

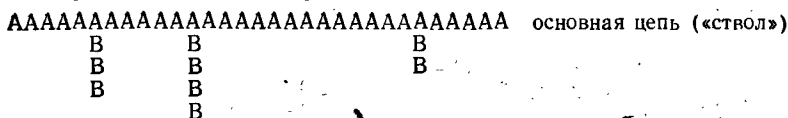


блок А

блок В

блок А

Привитой сополимер:



привитые цепи («ветки»)

Свойства различных видов сополимеров зависят от соотношения, природы и характера чередования мономерных остатков в макромолекуле, от длины и числа разветвлений и т. д.

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Молекулы высокомолекулярных соединений никогда не бывают изолированными, а всегда находятся во взаимодействии с другими молекулами. Поэтому для оценки свойств таких веществ необходимо иметь сведения не только о характере валентных связей, но также о природе межмолекулярных взаимодействий.

Межмолекулярные силы, так же как обычные валентные, имеют электрическую природу, но в отличие от последних не обладают свойством насыщаемости и не связаны с переходом или значительными смещениями электронов. Межмолекулярные силы полярных молекул обусловлены взаимодействием жестких диполей соседних молекул, приводящим к взаимной ориентации их — *ориентационный эффект*, они тем больше, чем больше электрический момент диполя молекул. Молекула, обладающая постоянным дипольным моментом, может также притягивать неполярные молекулы в результате поляризации и возникновения в связи с этим индуцированных диполей — *индукционный эффект*. Индукционный эффект, как правило, невелик.

К межмолекулярным силам относится также квантовомеханический эффект притяжения, вызванный взаимодействием мгновенных диполей, возникающих в любых молекулах вследствие того, что электрон находится на некотором расстоянии от ядра, — *дисперсионный эффект*.

Межмолекулярные силы слабее, чем обычные (валентные), примерно в сто раз. Действие их быстро уменьшается по мере удаления молекул друг от друга. Тем не менее при возрастании молекулярной массы вещества суммарный эффект межмолекулярных сил может стать весьма ощутимым, так как каждый атом является их источником. У высокомолекулярных соединений, где размеры молекул и число атомов очень велики, суммарный эффект межмолекулярных сил может даже превосходить величину валентных сил.

На свойства некоторых высокомолекулярных веществ сильное влияние оказывает водородная связь, которая, будучи значительно слабее валентных сил (величина энергии водородной связи около

20—40 кДж/моль), прочнее обычных межмолекулярных и легко обнаруживается спектроскопически. Особое влияние она оказывает на свойства целлюлозы, белков и ряда синтетических высокомолекулярных соединений.

Многие свойства высокомолекулярных соединений (высокая вязкость растворов, механические свойства, растворение с предварительным набуханием, способность образовывать нити и т. д.) тесно связаны с большой энергией межмолекулярного взаимодействия. Именно резко возрастающая роль межмолекулярных сил является одной из важнейших особенностей высокомолекулярных веществ, качественно отличающей их от низкомолекулярных соединений.

О величине этих сил можно судить по энергии когезии, представляющей собой полную энергию, необходимую для удаления молекулы из жидкого или твердого агрегата; она приблизительно равна теплоте испарения или сублимации при постоянном объеме и может быть определена на основе термодинамических данных. По мере возрастания молекулярной массы энергия когезии увеличивается, когда она превышает энергию химической связи, вещество при нагревании разлагается без испарения. Этим и объясняется отсутствие у высокомолекулярных соединений способности переходить в парообразное состояние.

Для оценки интенсивности межмолекулярного взаимодействия* удобно пользоваться понятием *плотности энергии когезии* (P_k), которая численно равна потенциальной энергии единицы объема вещества, но с противоположным знаком. О величине P_k можно судить по параметру растворимости $\delta = P_k^{1/2}$, который характеризует способность веществ к взаимному растворению и рассчитывается по соответствующим теплотам испарения. В случае высокомолекулярных соединений, которые нелетучи, параметр растворимости их δ_v обычно принимают равным δ жидкости, являющейся лучшим растворителем для данного соединения.

Параметр δ_v , представляющий самостоятельный интерес как важная физико-химическая и технологическая характеристика лакокрасочных материалов, тесно связан и с другим практически важным свойством высокомолекулярных тел: со смачиваемостью их поверхностями низкомолекулярными жидкостями.

Из вышеизложенного вытекает, что величина энергии когезии (табл. 1) зависит не только от молекулярной массы, но также от химического строения макромолекулы и наличия в ней тех или иных функциональных групп. Наиболее прочная связь между молекулами достигается в тех случаях, когда они содержат группы, способные образовать водородную связь или обладающие высокой полярностью.

Кислород, хлор и азот, благоприятствующие возникновению ориентационного эффекта вследствие их высокой электроотрицательности, а также наличие легко поляризуемых кратных связей (группы $C=N_2=$, C_6H_4 и C_6H_5) усиливают межмолекулярное сцепление.

* Такая оценка может быть получена на основе спектральных данных [12].

Оно еще более усиливается, когда к энергии взаимодействия диполей добавляется энергия водородной связи (группы OH, COOH, CONH). Если исключить образование этой связи, заменив водород на алкильную группу, то энергия когезии снова падает. На практике подобные реакции замещения используются для регулирования межмолекулярного взаимодействия и изменения свойств высокомолекулярных веществ — для увеличения растворимости и пластичности,

Таблица 1

Значение энергии когезии для некоторых групп*

Группа	Энергия когезии	
	кДж/моль	кал/моль
—CH ₂ —	2,8	680
—CH ₂	7,46	1780
—CHCl—	9,88	2360
—C ₆ H ₄ —	16,3	3900
—C ₆ H ₅	22,6	5400
—COOCH ₃	14,7	3500
—COOH	23,4	5600
—OH	24,3	5800
NH ₂	13,0—14,7	3100—3500
—CO—NH—	35,6	8500

* Более обширная таблица приводится в кн. Энциклопедия полимеров. 1972, т. I, с. 1045.

снижения температуры плавления, усиления способности к большим обратимым деформациям и набуханию и т. д.

По Г. Марку, при плотной упаковке макромолекул энергия межмолекулярного взаимодействия, в расчете на 5 Å (0,5 нм) длины цепи, выше всего (более 20 кДж/моль или 5 ккал/моль) у сравнительно трудно деформируемых высокомолекулярных веществ типа волокнообразующих, а ниже всего (4—8 кДж/моль или 1—2 ккал/моль) у каучукоподобных веществ, которые легко деформируются под действием небольших нагрузок.

Межмолекулярное взаимодействие максимально проявляется, когда макромолекулы расположены упорядоченно, ориентированы почти параллельно друг другу, так как в этом случае все действующие между ними силы имеют приблизительно одно и то же направление; при этом существенную роль может играть зависимость расположения одних участков цепи от ориентации соседних — *кооперативный эффект*. Не меньшее значение имеет плотность упаковки макромолекул*, так как действие межмолекулярных сил очень

* Оценивается с помощью коэффициента упаковки $K = \frac{V_M}{V_T}$, где V_M — собственный объем молекул, находящихся в 1 моле вещества, а V_T — молекулярный объем, измеренный при температуре T [14].

быстро убывает с расстоянием. Поэтому любые факторы, ухудшающие эту упаковку, вызывающие разрыхление молекулярного агрегата (боковые цепи, сворачивание макромолекулы в клубок, наличие низкомолекулярных веществ и т. д.), резко уменьшают энергию когезии. В некоторых случаях, когда отдельные участки изогнутой макромолекулы достаточно сближаются, силы когезии действуют внутримолекулярно, приводя к образованию своего рода петли, препятствуя тем самым межмолекулярному сцеплению. Наконец, большое значение имеет регулярность строения макромолекулы, так как при правильном расположении функциональных групп создаются наиболее благоприятные условия для встречи положительно заряженных участков одних макромолекул с отрицательно заряженными участками других.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение размеров макромолекул тем или иным методом приводит к некоторой средней величине, к средней молекулярной массе \bar{M} , которая складывается из суммы произведений молекулярных масс каждого компонента (M_1, M_2, M_3 и т. д.) на его долю (a_1, a_2, a_3) в смеси полимергомологов:

$$\bar{M} = M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + \dots + M_x a_x.$$

Если усреднение производится по массе компонентов, то молекулярную массу каждого компонента необходимо умножить на массовую долю:

$$f = \frac{\text{масса молекул с мол. м. } M_x}{\text{общая масса всех молекул}} = \frac{M_x N_x}{\sum_1^x M_i N_i}$$

(здесь $N_1, N_2, \dots, N_x, N_i$ — число молекул с массой $M_1, M_2, \dots, M_x, M_i$).

При этом получается среднемассовая молекулярная масса:

$$\begin{aligned} \bar{M}_m &= M_1 f_1 + M_2 f_2 + \dots + M_x f_x = \\ &= M_1 \frac{M_1 N_1}{\sum_1^x M_i N_i} + M_2 \frac{M_2 N_2}{\sum_1^x M_i N_i} + \dots + M_x \frac{M_x N_x}{\sum_1^x M_i N_i}; \\ \bar{M}_m &= \frac{\sum_1^x M_i^2 N_i}{\sum_1^x M_i N_i} \end{aligned} \quad (1.1)$$

При определении среднечисловой молекулярной массы \bar{M}_c усреднение производится по числу молекул, т. е. каждая молекулярная масса умножается на отношение количества молекул с молекулярной массой M_1, M_2, \dots, M_x к общему количеству молекул смеси:

$$\begin{aligned} \bar{M}_c &= M_1 \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + M_2 \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + \dots \\ &\dots + M_x \frac{N_x}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} = \frac{\sum_1^x M_i N_i}{\sum_1^x N_i} = \frac{1}{\frac{\sum_1^x N_i}{\sum_1^x M_i N_i}} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\frac{M_1}{M_1} \cdot \frac{N_1}{\sum_1^x M_i N_i} + \frac{M_2}{M_2} \cdot \frac{N_2}{\sum_1^x M_i N_i} + \dots + \frac{M_x}{M_x} \cdot \frac{N_x}{\sum_1^x M_i N_i}} = \frac{1}{\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} + \dots + \frac{f_x}{M_x}}$$

откуда

$$\bar{M}_q = \frac{1}{\sum_1^x \frac{f_i}{M_i}} \quad (1.2)$$

Для того чтобы убедиться в том, что \bar{M}_M полимерогомологической смеси не совпадает с \bar{M}_q , рассмотрим гипотетический полимер, состоящий из десяти равных по массе фракций с молекулярными массами 10 000, 20 000, 30 000, ..., 100 000:

$$\bar{M}_M = \frac{(10\,000 + 20\,000 + 30\,000 + \dots + 100\,000)}{10} = 0,1 \cdot 550\,000 = 55\,000;$$

$$\bar{M}_q = \frac{1}{0,1(1/10\,000 + 1/20\,000 + \dots + 1/100\,000)} = \frac{1}{0,1(0,0001 + 0,00005 + \dots + 0,00001)} = 34\,000.$$

Из приведенного числового примера видно, что $\bar{M}_M > \bar{M}_q$, однако если все макромолекулы одинакового размера, т.е. если $M_1 = M_2 = \dots = M_x = M$ и $f=1$, то

$$\bar{M}_M = \sum_1^x f_i M_i = 1M = M \text{ и } \bar{M}_q = \frac{1}{1/M} = M.$$

Таким образом, в случае монодисперсных полимеров, когда все макромолекулы одинаковы, \bar{M}_M совпадает с \bar{M}_q и $\bar{M}_M/\bar{M}_q = 1$.

В тех случаях, когда отношение $\bar{M}_M/\bar{M}_q > 1$, полимер полидисперсен и состоит из смеси полимергомологов. Следовательно, зная величину \bar{M}_M/\bar{M}_q (степень полидисперсности), можно судить о полидисперсности высокомолекулярного вещества и о ширине кривой его молекулярномассового распределения.

При иных способах усреднения получают другие виды средних молекулярных масс, например средневязкостную:

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum f_i M_i^a \right]^{1/a}, \quad (1.3)$$

совпадающую с \bar{M}_M , когда $a=1$; так называемую z -среднюю:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum f_i M_i^2}{\sum f_i M_i} \text{ и т. д.} \quad (1.4)$$

При этом необходимо учесть, что способ усреднения устанавливается не по желанию экспериментатора, а характером проводимых измерений, т.е. применяемым методом определения молекулярной массы.

Для нахождения среднечисловой и среднемассовой степени полимеризации, \bar{x}_n и \bar{x}_m , необходимо в соответствующих выражениях для \bar{M}_n и \bar{M}_m везде разделить M_1, M_2, \dots, M_x на массу мономерного звена. Тогда

$$\bar{x}_n = \bar{x}_1 \frac{N_1}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + x_2 \frac{N_2}{N_1 + N_2 + \dots + N_x} + \dots = \sum x_i \frac{N_i}{N}; \quad (1.5)$$

где N — общее число всех молекул в полимере. Аналогично получаем

$$\bar{x}_m = \sum x_i f_i \quad (1.6)$$

Величина \bar{x}_m/\bar{x}_n , так же как и \bar{M}_m/\bar{M}_n , является характеристикой ширины молекулярно-массового распределения высокомолекулярного соединения.

МОНОМЕРЫ — ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез того или иного полимера состоит из двух этапов: получения мономера и превращения его в полимер.

Мономеры [15—17] представляют собой низкомолекулярные вещества, молекулы которых, взаимодействуя между собой, образуют макромолекулы. Для успешного протекания реакции молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или реакционноспособные функциональные группы (не менее двух). Нередко для синтеза полимеров большой молекулярной массы используются олигомеры (см. раздел, посвященный блок-сополимерам).

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров являются нефть, попутные и природный газы, дающие наиболее чистые соединения (см. форзацы книги); несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Этилен, пропилен и бутилены получают непосредственно из тех или иных фракций нефти или попутного газа при помощи крекинга (400—500°C) или каталитического дегидрирования (340—450°C).

Этилен, пропилен и изобутилен могут быть использованы непосредственно для получения полимеров или переработаны в другие мономеры [18—20] (схемы 1 и 2). Несомненный интерес представляет синтез метакриловой кислоты и ее производных на основе изобутилена:

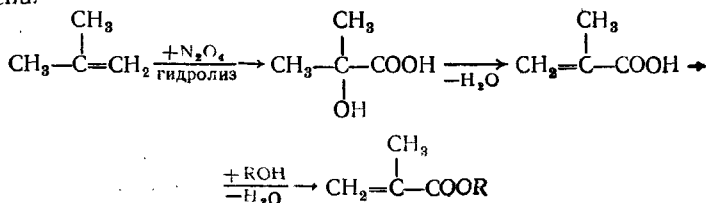


СХЕМА 1

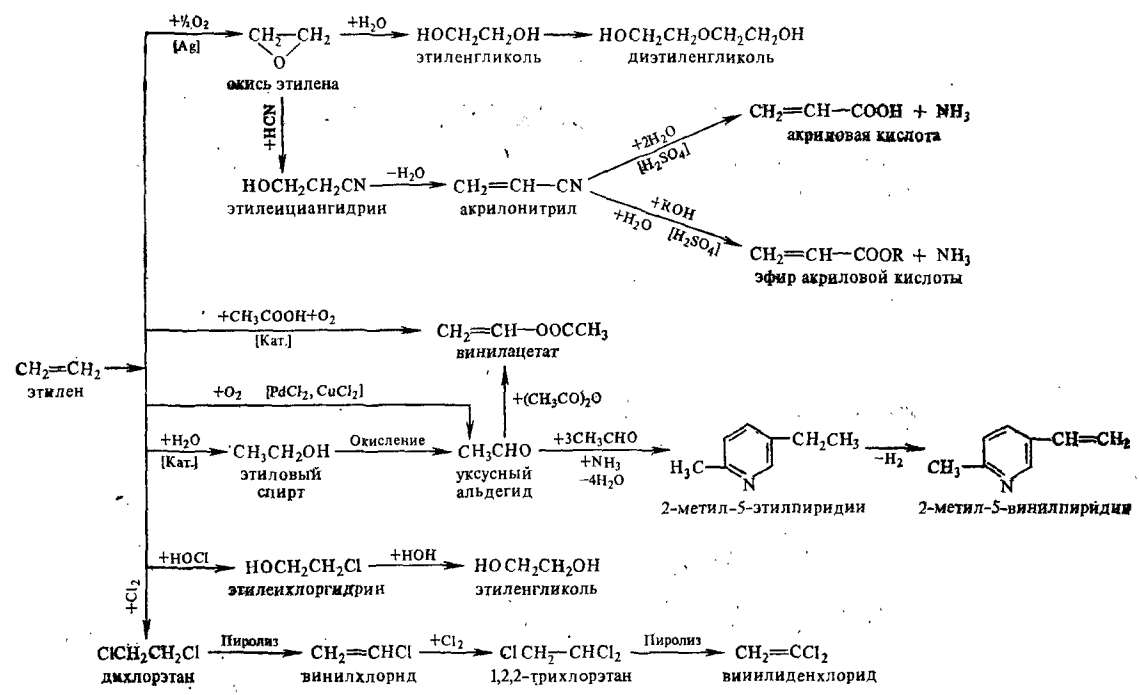
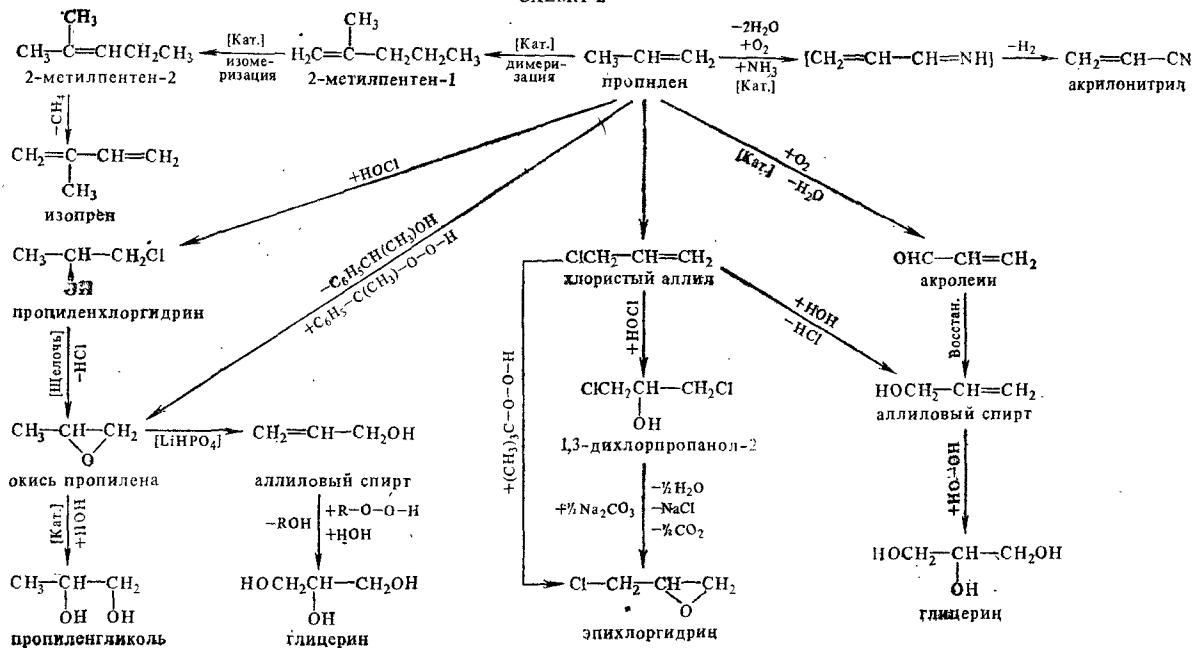
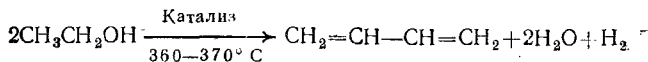
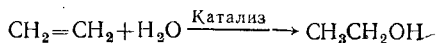
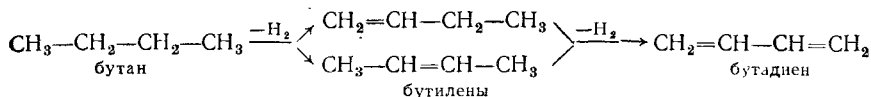


СХЕМА 2



Синтез бутадиена в промышленности проводится методом каталитического дегидрирования бутана или бутиленов при температуре порядка 500—700°С; используют также этиловый спирт, полученный гидратацией этилена:

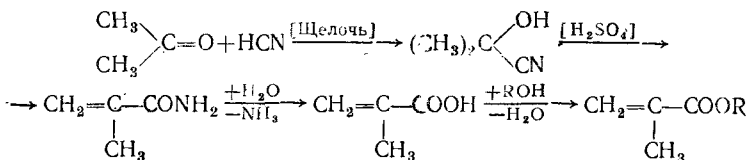


Аналогичными методами производят изопрен* из изопентана. Переработку нефтяных фракций в ароматические углеводороды можно осуществлять при помощи крекинга (450—650°С), пиролиза (650—800°С), каталитической дегидрогенизации нафтенов и циклизации парафиновых углеводородов.

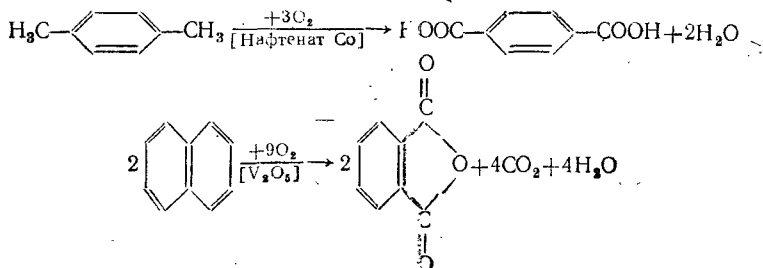
Некоторые нефти, например бакинские, уже содержат циклогексан и 1,4-диметилциклогексан, которые перерабатываются в ароматические углеводороды при помощи платформинг-процесса (платиновый катализатор, 250—275°С).

Бензол (полученный ароматизацией или из каменноугольного дегтя) применяется для синтеза многих мономеров ароматического ряда (см. схему 3).

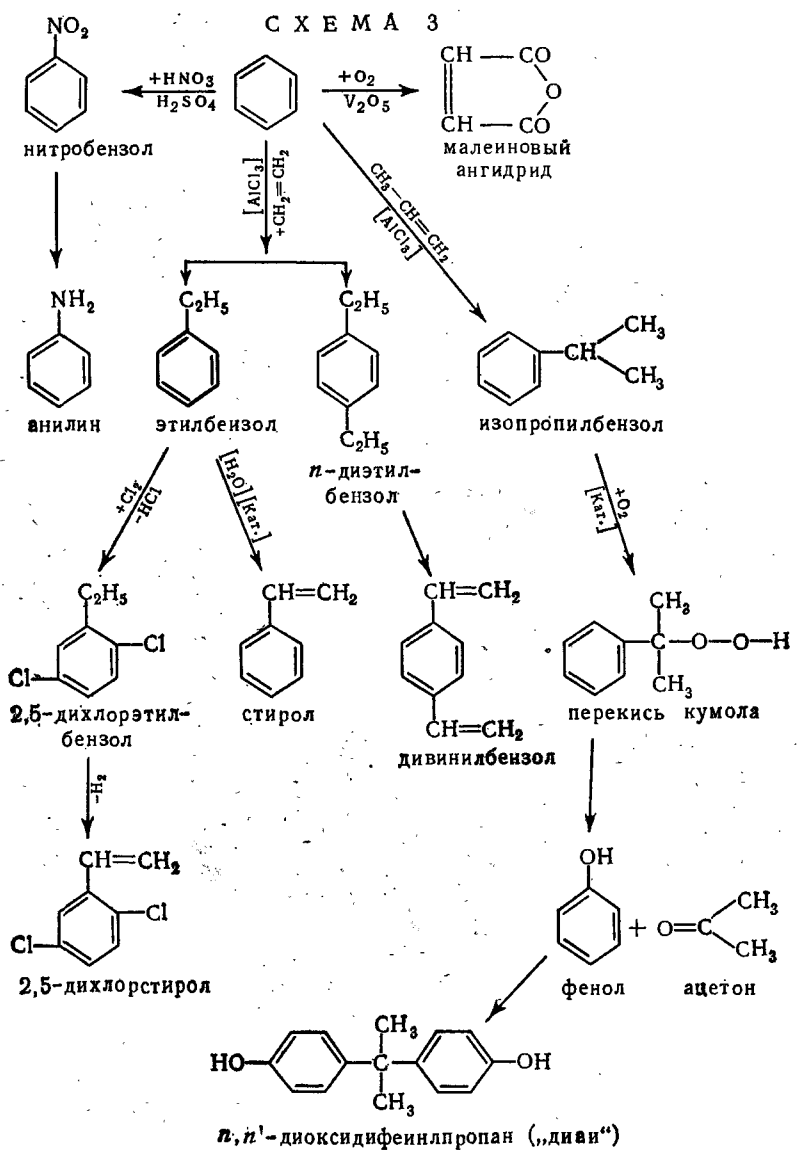
Синтезированный из кумола адипен перерабатывается в метакриловую кислоту и ее производные:

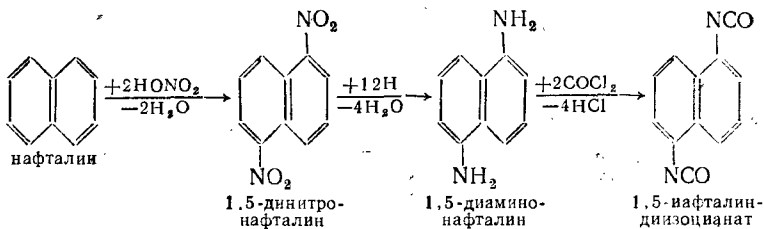


При окислении нефтяного или каменноугольного *n*-ксилола получают терефталевую кислоту, а из нафталина тем же путем — фталевый ангидрид:

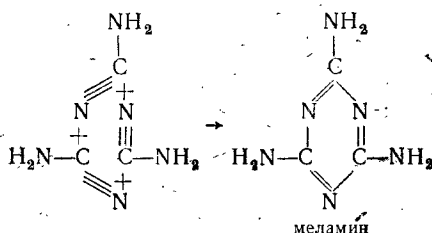
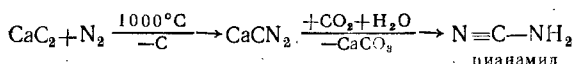


* Огородников С. Х., Идлис Г. С. Производство изопрена. Химия, 1973.



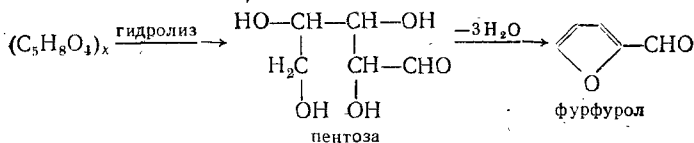


Карбид кальция, который производится из извести и кокса, является исходным продуктом для получения меламина:

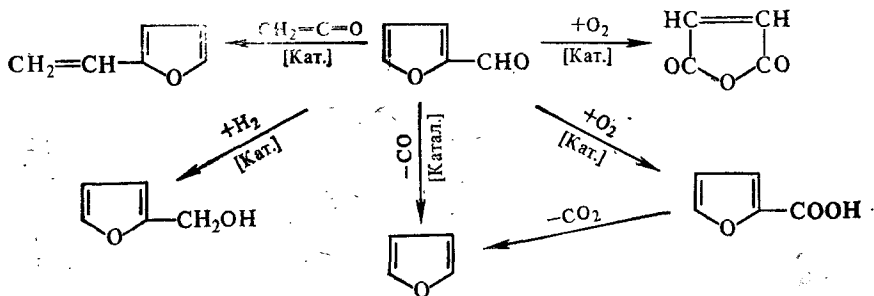


Особое место среди винильных мономеров занимают такие, которые содержат активные функциональные группы (карбоксильную, эпоксидную, альдегидную, хлорметильную, аминогруппы и т. д.). Подобные мономеры [23—25], к которым относятся непредельные кислоты, аминостиролы, акролеин, глицидиловые и аминоалкиловые эфиры акриловых кислот, хлорметилстирол и другие аналогичные соединения, были названы, по предложению И. Ивакура, реактивными (reactive monomers). Реактивные мономеры способны образовать полимеры высокой химической активности (с. 609).

Наряду с нефтью, газами и углем для синтеза мономеров используется растительное сырье. К нему относятся, в первую очередь, пентозаны древесины и различные отходы сельского хозяйства, из которых получают фурфурол, обрабатывая их разбавленными кислотами:



Фурфурол [26, 27] заменяет другие альдегиды при производстве некоторых синтетических полимеров, окисляется в малеиновый ангидрид, восстанавливается до фурфурилового спирта, декарбонируется в фуран, дает с кетеном винилфуран и т. д.



При молочнокислом брожении глюкозы, полученной, например, при гидролизе того же растительного сырья, образуется молочная кислота, которая перерабатывается в акрилаты. Некоторые растительные масла служат для синтеза двухосновных кислот и аминокислот. Так, из касторового масла получают 11-аминоундекановую кислоту $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$.

✓ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для синтеза высокомолекулярных соединений из мономеров применяются два метода — полимеризация и поликонденсация.

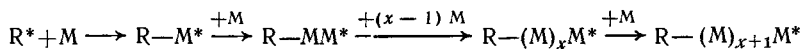
Полимеризация является, по существу, частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементный состав.

Поликонденсация, которую можно рассматривать как реакцию замещения, представляет собой процесс образования высокомолекулярного соединения, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп (OH , COOH , Cl , NH_2 и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации высокомолекулярные соединения, полученные поликонденсацией, имеют иной элементный состав по сравнению с исходными мономерами, что объясняется выделением побочных продуктов во время реакции.

Приведенные определения полимеризации и поликонденсации отражают в основном различия в составе и строении мономеров и полимеров. Кроме того, за последние годы все большее значение приобретают так называемые *реакции полиприсоединения* (см. с. 206), напоминающие поликонденсацию, но не сопровождающиеся выделением низкомолекулярных побочных продуктов, и процессы полимеризации, при которых образуются существенные количества побочных продуктов (например, полимеризация ангидридов Лейкса —

см. с. 221). Поэтому в настоящее время намечается тенденция к делению процессов образования полимеров не на основании структурных признаков или состава, а по механизму реакции.

Характерная особенность полимеризационных процессов состоит в том, что присоединение мономера M осуществляется с участием активных центров R^* , причем после каждого акта присоединения возникает новый активный центр:



Реакция продолжается до тех пор, пока концевое звено не утратит своей активности, или до полного исчерпания мономера. В самом общем виде процесс может быть представлен схемой $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$, откуда видно, что к растущей цепи присоединяются только молекулы мономера.

При поликонденсации рост цепи протекает за счет функциональных групп, присутствующих не только в мономерных молекулах, но и в продуктах их взаимодействия, т. е. по схеме $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$, где x и y могут быть единицей или любым другим целым числом. Иначе говоря, в процессе роста цепи участвуют наряду с молекулами мономера, как в случае полимеризации, еще более крупные частицы, накапливающиеся в ходе реакции.

Характерные особенности механизмов полимеризации и поликонденсации могут быть сведены к следующим признакам:

Полимеризация

1. Схема реакции: $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

2. Высокомолекулярное соединение образуется почти сразу после начала реакции и вплоть до завершения ее в реакционной смеси находятся мономер и полимер большой молекулярной массы. Промежуточные продукты, как правило, не могут быть выделены

3. До достижения сравнительно большой глубины реакции увеличение продолжительности ее практически не влияет на молекулярную массу полимера, растет в основном его количество (выход)

Поликонденсация

1. Схема реакции: $M_x + M_y \rightarrow M_{x+y}$
и также $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$

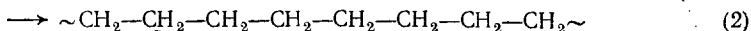
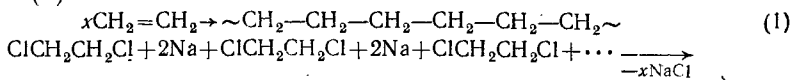
2. Высокомолекулярное соединение образуется, как правило, только при практически полном завершении реакции. Почти сразу исчезает мономер вследствие образования небольших полимерных молекул, которые затем реагируют между собой, превращаясь в более крупные частицы. Промежуточные продукты можно в принципе выделить

3. Молекулярная масса непрерывно растет в ходе реакции, и лишь при практическом завершении ее образуется высокомолекулярный полимер

Иногда различают поликонденсацию и полимеризацию по признаку обратимости. В настоящее время, когда установлено, что каждый из этих процессов может протекать обратимо или необратимо в зависимости от условий реакции и природы мономеров, применение такого критерия вряд ли целесообразно.

В принципе один и тот же полимер может быть синтезирован при помощи как полимеризации, так и поликонденсации; однако,

как показывает практика, в одних случаях целесообразнее применять полимеризацию*, а в других поликонденсацию. Например, теоретически полиэтилен может быть получен при полимеризации этилена (1) или поликонденсации дихлорэтана с металлическим натрием (2):



Однако практическое значение имеет только первый метод.

Так как реакции полимеризации и поликонденсации резко отличаются друг от друга, каждая из этих реакций рассматривается отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

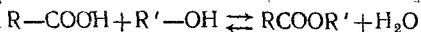
1. Хаслам Дж., Виллис Г. Идентификация и анализ полимеров.— М.— Л.: Химия, 1971.
2. Калинин Л. С. Качественный анализ полимеров.— М.— Л.: Химия, 1975.
3. Догадкин Б. А. Химия эластомеров.— М.— Л.: Химия, 1972.
4. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М.— Л.: Химия, 1972.
5. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков.— М.: Мир, 1975.
6. Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров.— М.— Л.: Химия, 1976.
7. Бэзи Ф. ЯМР высокого разрешения макромолекул.— М.— Л.: Химия, 1977.
8. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров.— М.— Л.: Химия, 1972.
9. Семин Г. К., Бабушкина Т. Н., Якобсон Г. Г. Примененне ядерного квадрупольного резонанса в химии.— М.— Л.: Химия, 1972, гл. 8.
10. Береджик Н.— В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. Под ред. Б. Ки — М.: Мир, 1966, гл. 16.
11. Шнелл Г.— Хим. и технол. полим., 1967, № 5, 82.
12. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкости. Изд-во БГУ, 1978.
13. Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, т. 1, с. 1045.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978, с. 118.
15. Вацулик П. Химия мономеров. ИЛ, 1960.
16. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. Госоптехиздат, 1960.
17. Мономеры для поликонденсации.— М.: Мир, 1976.
18. Этилен. Физико-химические свойства. Под ред. Миллера С. А.— М.— Л.: Химия, 1977.
19. Андреас Ф., Греббе К. Химия и технология пропилена.— М.— Л.: Химия, 1973.
20. Далин М. А. и др. Нитрил акриловой кислоты. Баку, 1968.
21. Томилов А. П., Смирнов С. К. Адипонитрил и гексаметилендиамин.— М.— Л.: Химия, 1974.
22. Бардиан и др. Производство капролактама.— М.— Л.: Химия, 1977.
23. Iwakura Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1223.
24. Шур А. М., Барба Н. А.— ЖОХ, 1966, 2, вып. 10, 1819.
25. Шостаковский М. Ф., Трофимов Б. А., Атавин А. С., Лавров В. И.— Усп. хим., 1968, 37, вып. 11, 2070.
26. Шур А. М. Фурфурол и его народнохозяйственное значение. Госиздат Молдавии, 1958.
27. Маматов Ю. А. Полимерные материалы на основе фурановых смол, 1975.

* В настоящее время около $\frac{3}{4}$ общего мирового выпуска полимеров производится методом полимеризации.

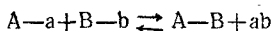
Поликонденсация, так же как обычная конденсация, протекает за счет реакции между функциональными группами (ОН, подвижный водород, СООН, NH₂, галоген и т. д.) и приводит к образованию нового вещества. Это вещество состоит из остатков, которые ранее были соединены с указанными группами. Одновременно при этом обычно выделяются такие низкомолекулярные продукты, как вода, HCl, аммиак, спирты и т. д. По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают равновесную и неравновесную поликонденсацию.

РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ [2]

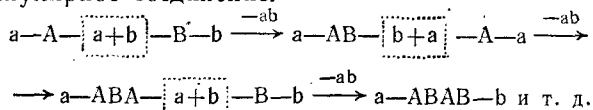
Примером обычной, равновесной, конденсации может служить реакция этерификации



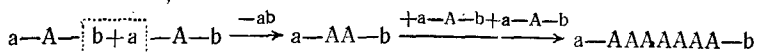
или в общем виде



Здесь А и В — остатки реагирующих молекул; а и b — функциональные группы; ab — низкомолекулярный побочный продукт. В этом случае не образуется высокомолекулярное соединение, так как в продукте реакции отсутствуют группы СООН и ОН, необходимые для дальнейшего связывания остатков между собой. Однако если молекулы каждого из исходных мономеров содержат не менее двух функциональных групп, реакция конденсации может повторяться сколько угодно раз, и в каждом случае в молекуле продукта реакции останутся неиспользованные функциональные группы. В результате многократной конденсации, или *поликонденсации*, образуется высокомолекулярное соединение:

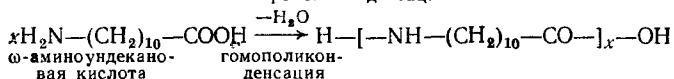
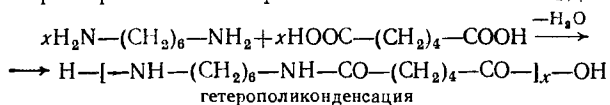


Приведенный вид поликонденсации, когда в реакции участвует два или больше различных типов мономеров, причем функциональные группы одного из них реагируют только с функциональными группами другого, называется *гетерополиконденсацией*. Если в каждой мономерной молекуле находятся различные* функциональные группы, способные реагировать между собой, возможна самоконденсация с участием одного лишь типа мономера, т. е. происходит *гомополиконденсация*:

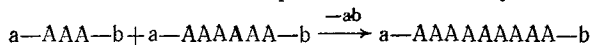


* Реакция между одинаковыми функциональными группами, если она вообще имеет место, как правило, носит характер побочного процесса, не приводящего в условиях обычной поликонденсации к образованию высокомолекулярных соединений.

В качестве примеров можно привести синтез полиамидов:



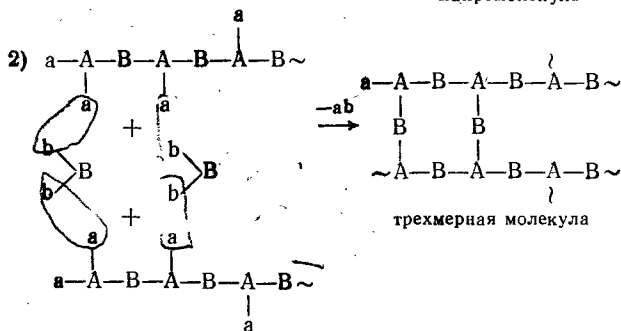
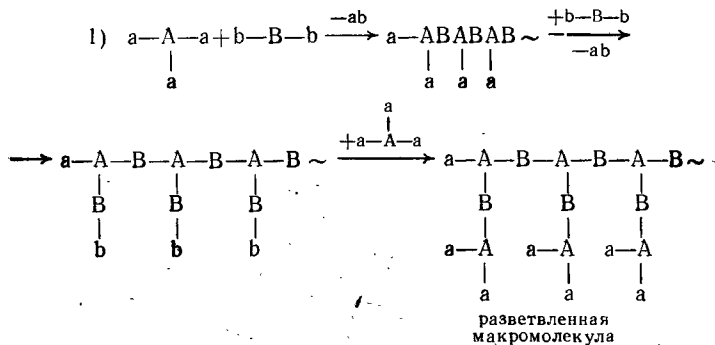
Растущие цепи благодаря своим функциональным группам могут реагировать не только с мономерами, но и между собой:



При поликонденсации можно в принципе остановить реакцию на любой стадии путем охлаждения и выделить промежуточные продукты.

Поликонденсация, в которой участвует два или больше мономеров одного типа, называется *совместной* или *сополиконденсацией* (см. с. 67).

В рассмотренных примерах образовывались линейные макромолекулы, так как рост цепи происходил только в одном направлении. Если исходные момеры содержат больше в двух функциональных групп, макромолекула может расти в нескольких направлениях, что приведет к образованию, в зависимости от условий реакции и природы мономеров, разветвленной или трехмерной частицы:



Теоретически рост макромолекулы при поликонденсации прекращается только тогда, когда прореагируют все функциональные группы всех мономеров и промежуточных продуктов реакции, когда образуется одна громадная макромолекула. Практически же поликонденсат состоит из достаточно большого числа молекул, отличающихся друг от друга по степени полимеризации (молекулярная полидисперсность). Это объясняется течением некоторых побочных процессов, а также и тем, что обычная поликонденсация является обратимой реакцией. Кроме того, по мере увеличения молекулярной массы возрастают пространственные затруднения. Поэтому поликонденсация останавливается, не доходя до конца.

Степень исчерпания функциональных групп, называемая *полнотой* или *глубиной поликонденсации*, зависит прежде всего от тщательности удаления из реакционной среды низкомолекулярных продуктов, препятствующих смещению равновесия в сторону образования полимера.

Как видно из вышеизложенного, характер получаемых полимеров зависит от числа и природы функциональных групп* (см. табл. 2). Количество таких групп в мономере называется его *функциональностью*; различают бифункциональные, трифункциональные, полифункциональные мономеры.

Между степенью полимеризации x и глубиной реакции p существует математическая зависимость, которая была выведена В Карозерсом в 1936 г.; она справедлива только при эквивалентном соотношении реагирующих функциональных групп**. Пусть \bar{f} — количество функциональных групп, приходящееся на одну молекулу мономера (средняя функциональность), которое вычисляется по

формуле $\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$ (где n_i — число молекул мономера с функциональностью f_i), а N_0 и N — соответственно начальное и конечное число молекул в реакционной смеси. Общее количество функциональных групп в исходной смеси равно $\bar{f}N_0$. При каждой реакции конденсации исчезают две функциональные группы и одна молекула мономера, а всего за время поликонденсации расходуются $N_0 - N$ молекул, отсюда число прореагировавших групп равно $2(N_0 - N)$ ***.

* В ароматическом ряду активность мономеров зависит от взаимного расположения функциональных групп и может быть оценена при помощи уравнения Гаммета — Тафта (см. с. 201).

** При гомополиконденсации такая эквивалентность соблюдается всегда; в случае гетерополиконденсации она может резко нарушаться (например, при взаимодействии трехатомного спирта с большим избытком дикарбоновой кислоты) и реакция закончится раньше, чем прореагирует основная часть карбоксильных групп (см. с. 55). Вследствие этого истинное значение f будет отличаться от заданного в исходной мономерной смеси и уравнение Карозерса даст неверный результат (\bar{f} относится к начальному соотношению мономеров).

*** Могут реагировать между собой и свободные функциональные группы полимерных молекул, но общее число прореагировавших групп останется прежним $2(N_0 - N)$.

Наиболее важные синтетические конденсационные полимеры

Тип полимера	Функциональные группы, обуславливающие реакцию	Связь между звеньями	Строение исходных мономеров и полимеров (в схематическом виде)
Полиэфир	$\begin{array}{c} -\text{COOH} + \text{HO}- \\ \text{или} \\ -\text{COCl} + \text{HO}- \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	<p>1) $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}-[-(\text{CH}_2)_x\text{COO}-]_y-\text{H}$ оксикислота</p> <p>2) $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_y\text{COOH} \rightarrow$ гликоль двухосновная кислота $\rightarrow \text{HO}-[-(\text{CH}_2)_x\text{OCO}(\text{CH}_2)_y\text{COO}-]_m-\text{H}$</p> <p>3) $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH} + \text{COCl}_2 \rightarrow$ двухатомный фенол фосген $\rightarrow \dots -\text{OCO}-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar}-\dots$ поликарбонат</p>
Мочевинноальдегидный полимер	$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 + -\text{O}- \\ \\ -\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CHR} \\ \\ \text{NH}- \end{array}$	$\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{RCHO} \rightarrow$ мочевина альдегид $\rightarrow \sim \text{NHCONH}-\text{CHR}-\text{NHCONH} \rightarrow -\text{CHR} \sim$ линейный полимер
Полисульфид	$-\text{Cl} + \text{Na}-$	$\begin{array}{c} -\text{S}- \text{ или} \\ -\text{S}-\text{S}- \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{Cl} \begin{cases} +\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Cl}-[-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-]_y-\text{Cl} \\ +\text{Na}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Cl}-[-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-]_y-\text{Cl} \end{cases}$ дигалогенопроизводные
Полиамиды	$-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	<p>1) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{H}-[-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-]_y-\text{OH}$ аминокислота</p> <p>2) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{NH}_2 \rightarrow$ двухосновная кислота диамины $\rightarrow \text{H}-[-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHOC}(\text{CH}_2)_y\text{CO}-]_n-\text{OH}$</p>

Тип полимера	Функциональные группы, обуславливающие реакцию	Связь между звеньями	Строение исходных мономеров и полимеров (в схематическом виде)
Полисилоксаны	$\begin{array}{c} \\ \text{—Si—OH} + \text{HO—Si—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{—Si—O—Si—} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \\ \qquad \\ \text{HO—Si—OH} + \text{HO—Si—OH} \longrightarrow \text{Сетчатый полимер} \\ \qquad \\ \text{OH} \qquad \text{CH}_3 \\ \text{метилсилантриол} \end{array}$ <p>(см. с. 321)</p>
Полиазины	$\text{—C=O} + \text{H}_2\text{N—}$	—C=N—	$\begin{array}{c} \text{ОНС—CHO} + \text{H}_2\text{N—NH}_2 \xrightarrow{\text{—H}_2\text{O}} \\ \text{глюкозаль} \qquad \text{гидразин} \\ \downarrow \\ \text{O=CH—[—CH=N—N=CH—]}_x\text{—CHO} \end{array}$

Глубина реакции p представляет собой долю прореагировавших функциональных групп. Следовательно,

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2N_0}{N_0 \bar{f}} - \frac{2N}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (\text{II.1})$$

Если в образовании одной полимерной молекулы участвует \bar{x} мономерных, то для получения N макромолекул потребуется в N раз больше молекул мономера:

$$N_0 = \bar{x}N, \text{ или } \frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{x}}.$$

Подставляя значение \bar{x} в (II.1), получаем уравнение Карозерса в окончательном виде:

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{x}\bar{f}} \quad (\text{II.2})$$

Величину \bar{x} следует рассматривать как среднюю степень полимеризации, так как поликонденсат является смесью полимергомологов. Приведем уравнение Карозерса к форме

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - p\bar{f}}, \quad (\text{II.3})$$

видим, что степень полимеризации тем больше, чем полнее прошла поликонденсация. Поскольку глубина реакции определяется ее продолжительностью, длина макромолекулы закономерно возрастает с увеличением времени поликонденсации.

В этом отношении поликонденсация отличается от цепной полимеризации, где такая связь между глубиной реакции и степенью полимеризации обычно отсутствует. Наблюдающееся повышение степени полимеризации при больших глубинах цепной полимеризации обусловле-

но другими причинами (с. 102) и имеет мало общего с непрерывным увеличением \bar{x} в ходе поликонденсации. Кроме того, если в случае полимеризации образуется высокомолекулярный продукт с самого начала реакции, то при поликонденсации это наблюдается только на самых последних этапах ее.

Величина p не только характеризует степень завершенности поликонденсации. Как отношение количества прореагировавших функциональных групп к их общему числу она также представляет собой долю удавшихся случаев, когда группы прореагировали, от всех возможных, и, следовательно, указывает на вероятность возникновения связи между молекулами мономера.

Рассмотрим применение уравнения Карозерса на ряде примеров.

1. Исходные мономеры содержат по одной функциональной группе и реакция прошла полностью ($\bar{f}=1$ и $p=1$). Подставляя в преобразованную формулу уравнения Карозерса значения \bar{f} и p , получаем

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 1 \cdot 1} = 2.$$

Таким образом, при наличии в мономере только одной функциональной группы высокомолекулярное соединение не образуется, даже если реакция прошла на 100%. Этот вывод был сделан нами раньше на основе чисто химических соображений.

2. Реакция между эквимолекулярными количествами бифункциональных мономеров (линейная поликонденсация):



Так как

$$\bar{f} = \frac{2+2}{2} = 2$$

и

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{x\bar{f}} = 1 - \frac{1}{x} \quad \text{или} \quad \bar{x} = \frac{1}{1-p},$$

то для получения продукта со степенью полимеризации, равной 10, необходимо, чтобы реакция прошла на 90% ($p=0,9$). Только при завершении реакции на 99,8% ($p=1 - \frac{1}{500}$) \bar{x} достигает 500 (рис. 7).

Это означает, что образование высокомолекулярного соединения возможно лишь тогда, когда обратимая реакция, какой является поликонденсация, практически доведена до конца.

3. Реакция трех молей дифункционального мономера с двумя

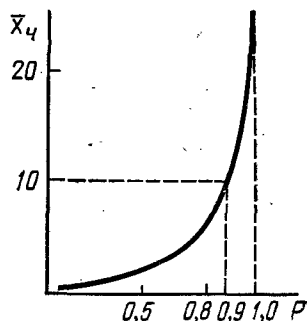


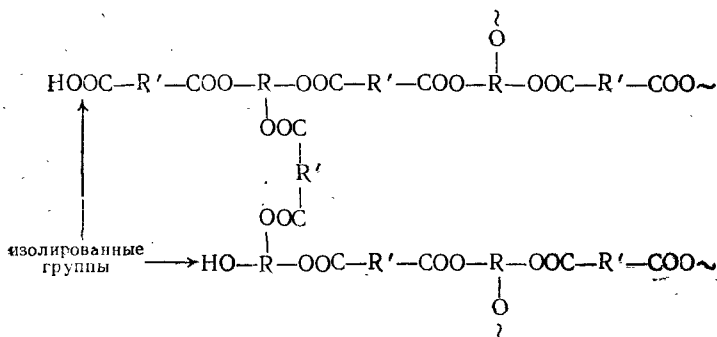
Рис. 7. Зависимость степени полимеризации \bar{x}_c от глубины реакции p для линейной поликонденсации

молями трифункционального, например поликонденсация двухосновной кислоты с глицерином. Для этого случая*

$$\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4.$$

Если $\bar{x} \rightarrow \infty$, то $p = \frac{2}{\bar{f}} = 0 = \frac{2}{2,4} = 0,83$.

Таким образом, даже если в образовании макромолекулы участвовало бы бесконечно большое число мономерных остатков, теоретически невозможно реагирование всех функциональных групп. Физический смысл такого неожиданного на первый взгляд вывода заключается в том, что при наличии более двух функциональных групп в мономере возникает трехмерная «бесконечно большая» молекула. С этой молекулой прочно связаны свободные функциональные группы, «не успевшие» прореагировать до ее возникновения и оказавшиеся после этого изолированными друг от друга своим пространственным расположением:



В практике при получении полимеров этого типа для связывания свободных групп в реакционную смесь добавляется некоторое количество монофункционального мономера, молекулы которого свободно диффундируют через макромолекулярную сетку к изолированным группам и реагируют с ними.

Формула Карозерса не учитывает ряда особенностей процесса поликонденсации, таких, как полидисперсность полимера, соотношение мономеров (при гетерополиконденсации) в исходной реакционной смеси. Эти вопросы требуют дополнительного рассмотрения.

Образование смеси полимергомологов (полидисперсность) не-

* Аналогично можно для любого значения $\bar{f} > 2$ вычислить критическую степень завершенности реакции $p_k = \frac{2}{\bar{f}}$, когда начинается образование трехмерного полимера при стехиометрическом соотношении мономеров.

посредственно вытекает из статистического анализа поликонденсации, проведенного П. Флори.

Остановимся на поликонденсации эквимолекулярной смеси двух бифункциональных мономеров, например гликоля и двухосновной кислоты. Для упрощения анализа сделаем ряд допущений:

1) все этапы поликонденсации полностью завершаются (реакция необратима), причем отсутствуют процессы, связанные с деструкцией макромолекулы, и межцепные обменные реакции (с. 60, реакция 3);

2) константа скорости для всех ступеней одна и та же, т. е. реакционнособность функциональных групп не зависит от длины цепи растущей молекулы;

3) связь между всеми мономерными молекулами возникает одновременно; с точки зрения первых двух допущений и для значения молекулярной массы конечного продукта безразлично, появятся ли эти связи последовательно или одновременно.

При столкновении групп OH и COOH или происходит реакция и между мономерными остатками возникает связь, или такая связь не образуется. Если вероятность первого процесса p , то вероятность второго будет $1-p$, так как $p+1-p=1$. Для того чтобы получался x -мер, необходимо, чтобы $x-1$ раз возникала связь, а один раз не возникала, т. е. чтобы вероятность p осуществлялась $x-1$ раз и вероятность $1-p$ только один раз. Так как все эти вероятности осуществляются одновременно, вероятность образования x -мера будет равна $p^{x-1}(1-p)$ (произведение частных вероятностей). С другой стороны, вероятность возникновения x -мера как отношение числа успешных случаев (получение x -мера) к общему количеству их (получение полимера любой степени полимеризации) представляет собой числовую долю x -мерных молекул в полимере:

$$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p), \quad (\text{II.4})$$

где N_x и N — соответствующие количества x -мерных молекул и полимеромологов любой степени полимеризации. Графическое изображение этой зависимости не имеет максимума, и в поликонденсате преобладают не вступившие в реакцию мономерные молекулы. Это понятно, так как p всегда меньше единицы, и хотя количество таких молекул очень мало по сравнению с числом молекул, участвующих в образовании полимера, оно довольно велико по отношению к количеству макромолекул. С ростом p , т. е. по мере углубления реакции (p имеет также смысл степени завершенности реакции), кривые становятся более пологими, смещаясь в сторону более высоких молекулярных масс, другими словами, растут полидисперсность и доля высокомолекулярных частиц.

Практический интерес представляет не столько числовое распределение молекулярных масс, сколько массовое, дающее массовую долю полимера той или иной степени полимеризации от об-

шего его количества. Для перехода к массовому распределению необходимо учесть, что при $f=2$ формула Карозерса приводит к

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{N_0 - N}{N_0},$$

откуда

$$N = N_0(1 - p).$$

Подставляя значение N в уравнение числового распределения и умножая обе стороны полученного равенства на x , получаем

$$\frac{xN_x}{N_0(1-p)} = xp^{x-1}(1-p),$$

или

$$\frac{xN_x}{N_0} = xp^{x-1}(1-p)^2.$$

Умножение и деление на m — среднюю молекулярную массу мономеров — дает

$$\frac{xmN_x}{mN_0} = xp^{x-1}(1-p)^2.$$

Если теперь отождествлять массу мономерных остатков в макромолекуле с m , т. е. если пренебречь малым по сравнению с массой полимера количеством низкомолекулярных побочных продуктов, тогда массовая доля x -мера W_x/W будет незначительно отличаться от $\frac{xmN_x}{mN_0}$. Таким образом, в первом приближении

$$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2, \quad (11.5)$$

где W_x — масса x -мера; W — общая масса полимера.

На кривых массового распределения (рис. 8) в отличие от кривых числового распределения имеется максимум, значение которого может быть найдено путем дифференцирования уравнения (11.5) по x и приравнивания полученного производного к нулю. Результаты таких расчетов дают

$$\left[\frac{W_x}{W} \right]_{\text{макс}} = \frac{1-p}{e}$$

и степень полимеризации, отвечающую этому максимуму: $x_{\text{макс}} = 1/\ln p$.

Кривые на рис. 8 можно рассматривать как дифференциальные (дифференциальные кривые распределения по молекулярным массам), так как соседние точки на любой из них относятся к массовым долям полимера, имеющего степень полимеризации $x-1$ и x .

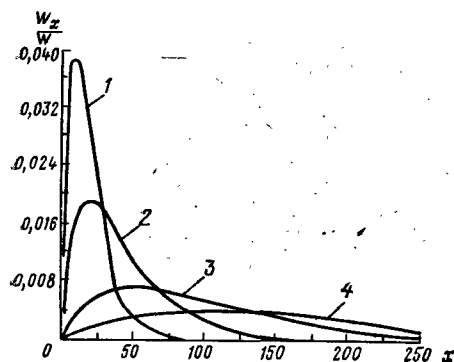


Рис. 8. Массовое распределение молекулярных масс: для разных значений глубины поликонденсации p :
1 — 0,9; 2 — 0,95; 3 — 0,98; 4 — 0,99

Суммируя все доли путем интегрирования (II.5) в соответствующих пределах, получают кумулятивную (суммарную) долю всех макромолекул, имеющих степень полимеризации до x включительно,

$$I_{W_x} = 1 - [1 + (1 - p)x] p^x. \quad (\text{II.6})$$

Графическая зависимость I_{W_x} от x представляет собой интегральную кривую распределения по молекулярным массам.

Как показало тщательно проведенное фракционирование с использованием методов центрифугирования* (см. с. 539), экспериментальные кривые для ряда полиамидов и полиэфиров находятся в удовлетворительном согласии с уравнениями (II.4) («наиболее

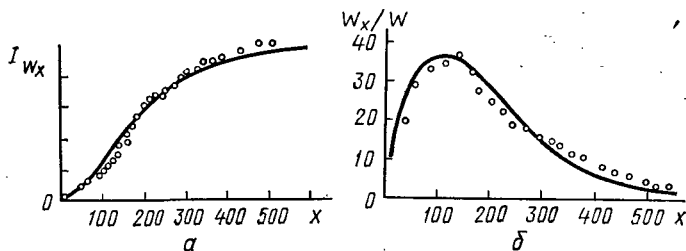


Рис. 9. Кривые распределения по молекулярным массам ($p = 0,99$); кривые отвечают теоретическим зависимостям, а точки — экспериментальным данным:

a — интегральная кривая для продукта поликонденсации гексаметиленгликоля с адипиновой кислотой; *b* — дифференциальная кривая для продукта поликонденсации декаметиленгликоля с адипиновой кислотой

вероятное» распределение по Флори) и (II.5) (рис. 9); наблюдающиеся в некоторых работах отклонения связаны с недостаточной разрешающей способностью и эффективностью использованных экспериментальных методов, а не с обменными процессами**, как предполагали некоторые исследователи. Хотя подобные реакции (см. с. 60, уравнение 3) всегда сопровождают поликонденсацию, они не оказывают существенного влияния на конечное молекулярномассовое распределение, что можно объяснить одинаковой вероятностью участия в обмене всех полиэфирных или пептидных связей, находящихся в середине любой молекулы поликонденсата; вследствие такого свободного обмена укорачивание одной частицы компенсируется удлинением другой.

В литературе предложены другие уравнения для описания молекулярномассового распределения поликонденсатов, но в случае полиамидов и полиэфиров они согласуются с экспериментальными данными хуже, чем «наиболее вероятное» распределение по Флори. Все же нередко межцепной обмен и другие факторы вызывают заметное отклонение от этого распределения. Например, при синтезе полиарилатов (с. 309), особенно на последних этапах, когда $p \approx 1$; на-

* Весьма перспективно применение для этой цели гелевой хроматографии (с. 552) и автоматических методов фракционирования.

** Обменные реакции все же играют очень важную роль при равновесной поликонденсации: примерами могут служить обменно-деструктивные и межцепные процессы (см. с. 60 и 68).

блюдается более узкое распределение с значительно более резким максимумом по сравнению с кривыми на рис. 8. Объясняется это тем, что анализ поликонденсации П. Флори, рассмотренный на с. 51, носит идеализированный характер и не учитывает влияния прореагировавших функциональных групп на активность соседних непрореагировавших (эффект «соседа», с. 602), возможности циклизации (с. 58) и различия в реакционной способности функциональных групп мономера (с. 65), влияния конформации образующихся олигомеров и других особенностей некоторых реальных систем. В настоящее время делаются попытки создать количественную теорию, более точно описывающую реальные поликонденсационные процессы*.

Исходя из уравнений (II.4) и (II.5) можно найти зависимость молекулярномассового распределения от глубины поликонденсации. Для этого необходимо сначала в выражения для \bar{x}_w и \bar{x}_n (с. 132) подставить соответствующие значения $\frac{N_x}{N} = \frac{N_i}{N}$ и $f_i = \frac{W_x}{W}$ и затем проводить суммирование. Тогда

$$\bar{x}_w = \sum x_i \frac{N_x}{N} = \sum x p^{x-1} (1-p) = \frac{1}{1-p}^{**};$$

$$\bar{x}_n = \sum x_i f_i = \sum x \frac{W_x}{W} = \sum x \cdot x p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p},$$

откуда

$$\frac{\bar{x}_n}{\bar{x}_w} = \frac{1+p}{1-p} (1-p) = 1+p. \quad (\text{II.7})$$

Как видно из полученного уравнения, ширина распределения растет в ходе поликонденсации от 1 при $p=0$ до 2, когда теоретически все функциональные группы исчерпаны ($p=1$). Подобная взаимная связь между полидисперсностью, представляющей собой свойство полимера, и особенностями процесса его образования (характеризуемого в данном случае изменением величины p в ходе реакции) наблюдается и при полимеризации. Более того, зная функцию распределения по молекулярным массам и построив соответствующие кривые по экспериментальным данным, можно получить ценные сведения о механизме поликонденсации и полимеризации; и наоборот, если известен механизм реакции, можно предсказать в основных чертах фракционный состав полимера, оказывающий большое влияние на его свойства.

Согласно уравнению Карозерса, степень полимеризации не зависит от соотношения мономеров, участвующих в реакции, а только от средней функциональности, что противоречит экспериментальным данным.

На практике чаще всего проводится гетерополиконденсация с участием двух различных мономеров, каждый из которых содер-

* Кучанов С. И., Брун Е. Б.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 2, 297; Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978, с. 70.

** К такому же результату приводит уравнение Карозерса, так как при $i=2$

$$p = 1 - \frac{1}{x_q}.$$

жит функциональные группы только одного типа. При этом далеко не безразлично соотношение мономеров, так как в обычных условиях поликонденсации при исчерпании одного мономера однопольные функциональные группы второго не будут реагировать между собой, и рост полимерной цепи прекратится. Следовательно, наиболее благоприятные условия создаются, когда на каждую группу одного типа имеется другая разноименная группа, т. е. когда момеры берутся в эквивалентных количествах. В этом случае образуются наиболее высокомолекулярные продукты (рис. 10). Как показали В. В. Коршак и В. В. Голубев, при поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином избыток одного из мономеров всего в 0,09% снижает молекулярную массу мономера в 10 раз*.

Аналогичная картина наблюдается и при других реакциях равновесной поликонденсации. Проводя детальный анализ их, В. В. Коршак нашел следующую количественную зависимость

между молекулярной массой полимера (\bar{M}) и избытком (q) одного из мономеров, выраженным в мол. % — *правило неэквивалентности функциональных групп*:

$$\bar{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{ab}] + M_B,$$

где M_B , M_A и M_{ab} — соответственно молекулярная масса компонента, взятого в избытке, второго компонента и побочного продукта реакции.

Установлено, что правило неэквивалентности, несмотря на протекание обменных процессов, определяет в конечном итоге величину макромолекулы, образующейся при равновесной поликонденсации и иногда при неравновесной (см. с. 78).

Несколько иначе подошел к этому вопросу П. Флори, вводя коэффициент эквивалентности $\mathcal{E} = \frac{N_a}{N_b}$, где N_a и N_b — соответственно число функциональных групп a и b ; при эквивалентном соотношении их $\mathcal{E} = 1$. Если умножить обе части выражения для \mathcal{E} на p , полу-

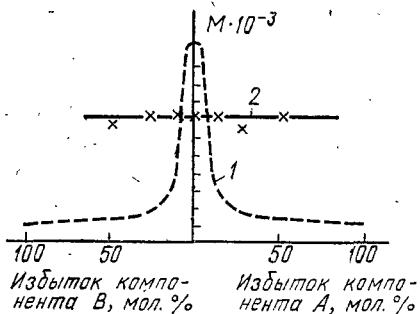


Рис. 10. Зависимость молекулярной массы поликонденсата от соотношения мономеров (В. В. Коршак):

1 — обычная поликонденсация; 2 — межфазная поликонденсация

* Роль избыточных молекул бифункционального мономера может выполнить монофункциональный мономер: $a-[A-B]_n-b+a-A \xrightarrow{-ab} a-[A-B]_n-A$. При

этом обрыв цепи произойдет тем раньше, чем больше молярная доля q монофункционального компонента, и молекулярная масса полимера будет приблизительно обратно пропорциональна q . Подобные монофункциональные вещества, блокирующие концевые группы макромолекул и тем самым препятствующие их дальнейшему росту, называются *стабилизаторами*.

чаем $p\mathcal{E} = p \frac{N_a}{N_b}$ или $p\mathcal{E}N_b = pN_a$; т. е. при доле прореагировавших групп а, равной p , доля вступающих в реакцию групп б будет $p\mathcal{E}$. Тогда доли непрореагировавших групп, находящихся на концах растущих цепей (по две на каждую), будут соответственно $1 - p$ и $1 - p\mathcal{E}$, а число их — $N_a(1 - p)$ и $N_b(1 - p\mathcal{E})$ при общем количестве $N_a(1 - p) + N_b(1 - p\mathcal{E})$. Отсюда вытекает, что суммарное число молекул, содержащих эти группы, $N = \frac{N_a(1 - p) + N_b(1 - p\mathcal{E})}{2}$, а исходное количество мономерных молекул $N_0 = \frac{N_a + N_b}{2}$. Подставляя значения N_0 и N в выражение для \bar{x}_c , получаем

$$\begin{aligned} \bar{x}_c = \frac{N_0}{N} &= \frac{N_a + N_b}{N_a(1 - p) + N_b(1 - p\mathcal{E})} = \frac{\frac{N_a}{N_b} + 1}{\frac{N_a}{N_b}(1 - p) + 1 - p\mathcal{E}} = \frac{\mathcal{E} + 1}{\mathcal{E} - p\mathcal{E} + 1 - p\mathcal{E}} = \\ &= \frac{\mathcal{E} + 1}{\mathcal{E} + 1 - 2p\mathcal{E}}. \end{aligned}$$

В частном случае, когда $\mathcal{E} = 1$,

$$\bar{x}_c = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p},$$

что совпадает с уравнением Карозерса при $\bar{f} = 2$ (с. 49). Если $p = 1$ (100%-ное превращение), то $\bar{x}_c = \frac{1 + \mathcal{E}}{1 - \mathcal{E}}$, и если к тому же $\mathcal{E} = 1$, то $x_c \rightarrow \infty$ (теоретически все функциональные группы прореагируют только в случае бесконечно большой молекулярной массы). При гомополиконденсации, когда коэффициент эквивалентности \mathcal{E} всегда равен единице, $\bar{x}_c = \frac{1}{1 - p}$.

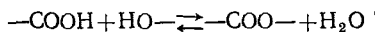
Графическая зависимость x_c от \mathcal{E} (рис. 11) напоминает кривую 1 на рис. 10. При помощи подобных зависимостей и вышеприведенных уравнений можно определить значения \mathcal{E} и p , необходимые для получения полимера заданной молекулярной массы, и рассчитать ее изменение в результате нарушения эквивалентности мономеров в исходной смеси (ошибка при дозировке, улетучивание мономеров, побочные реакции и т. д.). Как видно из формы кривых на рис. 11, по мере повышения x_c и p все сильнее сказываются такие нарушения и все строже должны контролироваться условия реакции.

Поликонденсация может сопровождаться процессами циклизации. В таких случаях при термодинамическом рассмотрении ее необходимо учитывать наличие двух видов равновесия:

а) равновесие, связанное с образованием линейных, разветвленных и трехмерных макромолекул;

б) равновесие между мономерами (или полимерами) и продуктами циклизации.

Как показали работы Н. Н. Меншуткина, П. Флори и др., равновесие первого типа принципиально не отличается от равновесия при обычной конденсации. Константа равновесия K имеет одно и то же значение на всех стадиях поликонденсации независимо от величины радикала, связанного с реагирующей функциональной группой. Полиэтерификация, например, может быть изображена в общем виде как реакция функциональных групп



с константой равновесия

$$K = \frac{C_{\text{COO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{COOH}} C_{\text{OH}}} \quad (\text{II.8})$$

При введении дополнительной порции гликоля в эквимолекулярную смесь его с двухосновной кислотой или добавлении одноатомного спирта увеличится количество групп OH , но число карбоксильных останется без изменения. В результате снизится концентрация групп COOH , т. е. доля, которую они составляют по отношению ко всем функциональным группам. Аналогично упадет концентрация групп OH при добавлении кислот. В том и другом случае это приведет к уменьшению знаменателя в выражении для константы равновесия, что вследствие постоянства K вызовет соответствующее снижение C_{COO} . Другими словами, сократится число связей, соединяющих мономерные остатки между собой, что равносильно падению степени полимеризации продукта поликонденсации. Таким образом, правило неэквивалентности функциональных групп является прямым следствием равновесного характера реакции поликонденсации.

Равновесие второго типа связано с тем, что для поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп, но также и количество атомов в молекуле, отделяющее их; если оно равно трем или четырем атомам, легко происходит циклизация в пяти- и шестичленные кольца, наиболее устойчивые с точки зрения теории напряжения Байера*. В частности, при на-

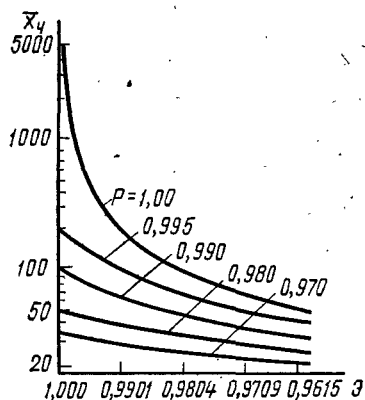
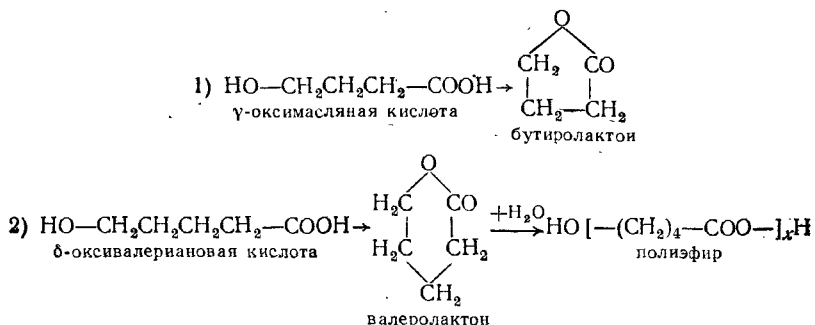


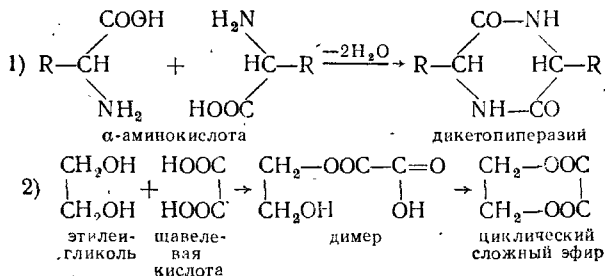
Рис. 11. Зависимость \bar{x}_4 от \bar{E} при различной глубине поликонденсации p

* В настоящее время установлено, что напряженность циклов обусловлена не только искажением валентных углов (угловое напряжение) согласно теории Байера, но и взаимным отталкиванием атомов водорода и заместителей, находящихся у соседних атомов кольца (торсионное напряжение).

гревании γ -оксимасляной кислоты образуется вместо полимера циклический бутиролактон; при циклизации δ -оксивалериановой кислоты получается лактон с шестичленным кольцом, переходящий в полиэфир при действии небольших количеств воды или кислоты:



Циклы могут возникать и в результате межмолекулярных реакций или димеризации:



Вероятность циклизации при поликонденсации зависит прежде всего от числа атомов n в кольце (рис. 12) и мала для напряженных циклов, у которых n не превышает 4; при увеличении n до 5—6 она возрастает вследствие уменьшения напряженности кольца*. Когда n достигает 8—12, склонность к циклизации снова падает из-за небольшой вероятности того, что молекула примет форму (конформацию), необходимую для сближения концевых групп молекулы. Хотя при $n > 12$ возможно образование больших ненапряженных колец неплоскостного строения, статистически более выгодна межмолекулярная реакция образования полимера, так как по мере возрастания числа атомов между функциональными группами быстро падает вероятность столкновения активных концов молекулы. Поэтому при поликонденсации такие большие кольца встречаются редко. Точно так же с углублением поликонденсации и накоплением тримеров, тетрамеров и т. д., способных давать только большие кольца, опасность циклизации уменьшается. Таким образом, если удалось в самом начале реакции избежать

* Существенное значение также могут иметь пространственные препятствия, которые затрудняют циклизацию.

циклизации, маловероятно, что она произойдет в дальнейшем. Все же в ряде случаев удалось доказать образование ненапряженных циклических олигомеров с 20—30 членами в кольце, но количество таких соединений всегда очень мало. Примером может служить следующий олигомер, экстрагированный из полиэтилентерефталата:

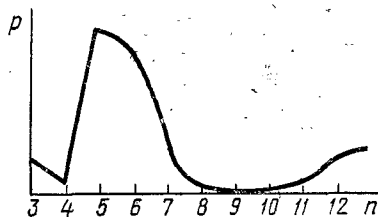
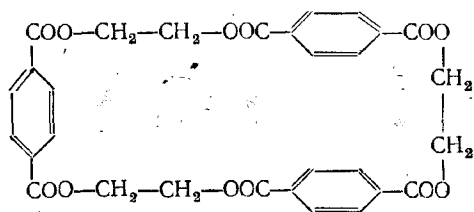
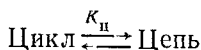


Рис. 12. Зависимость вероятности циклизации p от количества атомов в кольце (n)

При некоторых процессах поликонденсации могут получаться неорганические циклы, содержащие, например, чередующиеся атомы кремния и кислорода (см. с. 320).

С точки зрения термодинамики положение равновесия



определяется величиной $K_{\text{ц}}$, которая связана со стандартными приращениями свободной энергии ΔF^0 , энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 соотношением

$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{ц}},$$

где R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. При этом образование цикла каждого типа с тем или иным количеством членов характеризуется собственной константой равновесия, которая зависит от напряженности кольца (функция ΔH) и вероятности столкновения концов молекулы (функция ΔS).

Так как внутримолекулярная реакция циклизации одинаково вероятна в концентрированных и разбавленных растворах, скорость ее не меняется с разбавлением*; скорость же межмолекулярной реакции роста цепи повышается с увеличением концентрации. Поэтому на практике обычно проводят поликонденсацию без растворителей или в присутствии небольших количеств их. Повышение температуры благоприятствует циклизации вследствие того, что усиление внутримолекулярного движения и увеличение гибкости молекул при этом облегчает встречу концевых функциональных групп. С точки зрения кинетики это явление объясняется тем, что энергия активации циклизации $E_{\text{ц}}$ больше энергии активации роста цепи $E_{\text{р}}$ и поэтому $k_{\text{ц}}$ растет с температурой быстрее, чем $k_{\text{р}}$.

Повышенное значение $E_{\text{ц}}$ по сравнению с $E_{\text{р}}$ объясняется тем, что в случае циклизации необходимо затратить дополнительную энергию на преодоление

* При достаточно больших разбавлениях циклическое соединение становится основным продуктом реакции, чем и пользуются в органическом синтезе (правило разбавления Циглера).

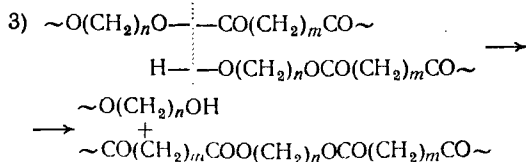
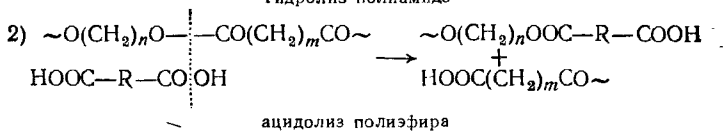
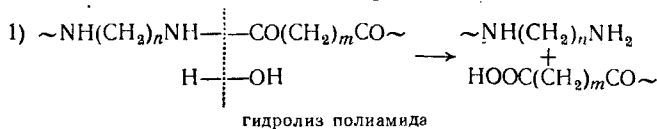
большей или меньшей напряженности образующегося цикла и на сообщение молекуле формы (конформации), благоприятствующей этому. Иногда для оценки соотношения циклизации и роста цепи пользуются константой циклизации $K_c = k_n/k_p$, которая зависит от количества членов в кольце n . Для ω -оксикислот кривые, построенные в координатах $\lg K_c - n$, напоминают приведенную на рис. 12.

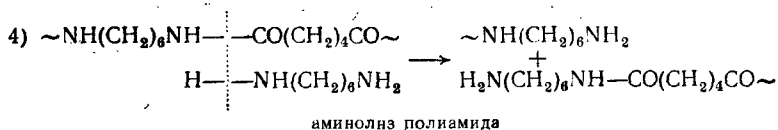
Повышение температуры и концентрации мономеров, благоприятствующее реакции поликонденсации, еще сильнее отражается на деструкции полимера. При каждой температуре между этими двумя процессами устанавливается определенное равновесие, от положения которого зависят молекулярная масса и фракционный состав его. До достижения равновесия соотношение тех или иных полимергомологов в системе непрерывно изменяется в результате течения различных реакций конденсации и деструкции, вызывающих перераспределение цепей по числу мономерных остатков. Так как в первую очередь разрушаются наиболее крупные макромолекулы, одновременно происходит нивелирование размеров растущих частиц.

Вследствие их равноценности связи между мономерными остатками разрываются с одинаковой легкостью у длинных и коротких цепей (если только молекулярная масса полимера не слишком мала — см. с. 625); поэтому общее число разрывов не зависит от того, сколько молекул находится в определенной навеске реакционной массы. Однако чем длиннее молекулы, тем меньше их в единице массы и тем больше в среднем будет количество разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, поэтому вероятность расщепления длинных цепей выше, чем коротких.

В конечном итоге этот сложный процесс взаимных превращений, открытый и подробно изученный В. В. Коршаком, приводит к состоянию равновесия, при котором смесь макромолекул имеет минимальную свободную энергию для данных полимергомологического ряда и молекулярной массы.

Реакция деструкции обусловлена взаимодействием полимерных молекул с низкомолекулярными продуктами поликонденсации, мономерами, еще не вступившими в реакцию или находящимися в избытке, и концевыми группами макромолекул:



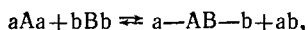


Повышение температуры ускоряет ряд нежелательных побочных реакций, приводящих к исчезновению концевых функциональных групп или изменению их химической природы и, следовательно, к прекращению роста полимерной цепи. К подобным реакциям относятся декарбоксилирование, окисление аминогрупп, отщепление аммиака или воды и т. д. Такие процессы могут играть решающую роль при поликонденсации, аналогичную той, которую играет реакция обрыва во время цепной полимеризации; скорость их зависит также от природы мономера и от того, находится ли функциональная группа в мономерной или полимерной молекуле. Например, низшие члены гомологического ряда двухосновных кислот декарбоксилируются легче высших, а кислоты с нечетным атомом углерода декарбоксилируются при более низких температурах, чем ближайшие гомологи с четным числом атомов углерода. Вместе с тем увеличение температуры играет и положительную роль, так как оно не только ускоряет реакцию в целом, но и благоприятствует удалению из реакционной среды низкомолекулярных продуктов поликонденсации, смещая тем самым равновесие в сторону образования высокомолекулярных веществ (при условии, что реакция проводится в открытой системе; в случае закрытых систем получаются только низкомолекулярные полимеры).

Пользуясь приведенным на с. 57 выражением

$$K = \frac{C_{\text{COO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{COOH}} C_{\text{OH}}}$$

найдем зависимость средней степени полимеризации \bar{x} от содержания низкомолекулярного продукта реакции в полимере. Так как объем системы практически не меняется во время поликонденсации, можно в первом приближении заменить эти концентрации количеством групп, молекул и связей. Если N_0 — исходное число мономерных молекул и N — количество молекул той или иной степени полимеризации на любой стадии поликонденсации, то количество новых связей равно $N_0 - N$. На самом деле, если из двух мономерных молекул образовалась одна молекула димера



число таких связей равняется $N_0 - N = 2 - 1 = 1$.

Далее, поскольку каждая молекула мономера, димера, тримера, полимера содержит две реакционноспособные функциональные группы (речь идет о поликонденсации эквимолекулярной смеси двух бифункциональных мономеров), общее количество свободных групп

равно $2N$, а число каждой разновидности (ОН или СООН, например) — N . Ввиду того что все межмолекулярные связи равноценны и константа равновесия одна и та же для любой стадии поликонденсации, можно записать так же, как в частном случае полиэтерификации:

$$K = \frac{(N_0 - N) N_{\text{п}}}{NN} = \frac{(N_0 - N) N_{\text{п}}}{N^2},$$

где $N_{\text{п}}$ — число молекул побочного продукта поликонденсации при равновесии. Деля числитель и знаменатель правой части равенства на N_0^2 , получаем

$$K = \frac{\frac{N_0 - N}{N_0} \cdot \frac{N_{\text{п}}}{N_0}}{(N/N_0)^2}.$$

При достаточно большой молекулярной массе N/N_0 близко к нулю, поэтому можно принять

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \approx 1.$$

Отношение $N_{\text{п}}/N_0$, представляющее собой число молей побочного продукта, приходящееся на одно мономерное звено, обозначим через $n_{\text{п}}$. Подставляя эти значения в уравнение константы равновесия и учитывая, что $N/N_0 = \frac{1}{x}$ (с. 48), получаем после преобразования

$$K = \frac{1 \cdot n_{\text{п}}}{(1/x)^2} \quad \text{или} \quad \bar{x}^2 = \frac{K}{n_{\text{п}}}, \quad \text{откуда} \quad \bar{x} = \sqrt{\frac{K}{n_{\text{п}}}}.$$

Графическое изображение этой зависимости приведено на рис. 13.

Следовательно, средняя степень полимеризации продукта поликонденсации прямо пропорциональна квадратному корню из константы равновесия и обратно пропорциональна квадратному корню из молярной доли низкомолекулярного побочного продукта реакции.

В случае полиэтерификации можно добиться величины $\bar{x}_v \geq 100$ только при наличии в полимере ничтожного остатка воды — порядка тысячных долей процента (рис. 14). При полиамидировании, где K значительно выше (305 вместо 4,9 для полиэтерификации), допустимое количество воды несколько больше, но не превышает 0,5%. От величины K также зависит фракционный состав полимера.

Повышение функциональности исходных мономеров, увеличивая общее количество реагирующих групп, способствует росту молекулярной массы полимера. Поэтому легче приготовить доста

точно высокомолекулярный продукт из фталевого ангидрида и глицерина, чем из адипиновой кислоты и гликоля.

Разбавление мономерной смеси не влияет на положение равновесия, так как одновременно меняется концентрация всех компонентов, участвующих в реакции; вместе с тем этот фактор имеет существенное значение для скорости реакции, которая пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Тепловые эффекты реакции поликонденсации обычно сравнительно невелики и имеют величину порядка 33—42 кДж/моль.

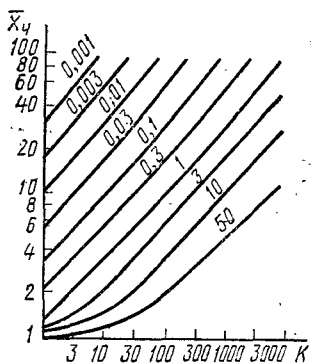


Рис. 13. Зависимость средней степени полимеризации \bar{X}_n от константы равновесия K в логарифмических координатах. Цифры на кривых относятся к остаточному количеству побочного продукта (n_p)

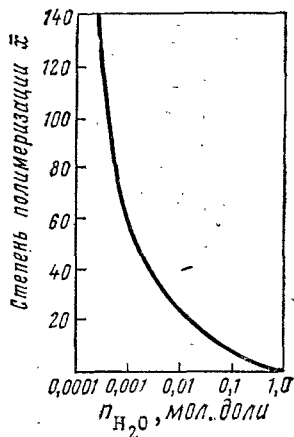


Рис. 14. Зависимость молекулярной массы от остаточного количества воды n_{H_2O}

В соответствии с этим константа равновесия и, следовательно, молекулярная масса полимера мало зависят от температуры*. Однако повышение температуры и концентрации мономеров сокращает время достижения наибольшей степени полимеризации. На практике иногда проводят поликонденсацию сначала при более высоких температурах, быстро достигая равновесия, а потом для дальнейшего увеличения молекулярной массы несколько охлаждают реакционную массу. Благодаря большей скорости поликонденсации при повышенных температурах может создаться впечатление, что степень полимеризации растет с увеличением температуры. Одна-

* Повышение температуры, облегчая удаление побочных продуктов реакции, благоприятствует смещению равновесия и росту молекулярной массы полимера, но это не является результатом специфического влияния самой температуры; такой же эффект может быть также достигнут продуванием реакционной смеси инертным газом, созданием разрежения и т. д.

ко это справедливо только тогда, когда реакция еще не дошла до конца; равновесные молекулярные массы при этом всегда снижаются.

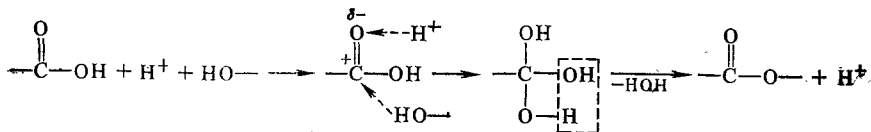
Нередко для более полного удаления побочных продуктов поликонденсации без применения чрезмерно высоких температур, усиливающих течение нежелательных процессов, прибегают к продувке реакционной массы азотом или к применению вакуума.

Зависимость молекулярной массы полиамида от условий поликонденсации

В запаянных ампулах	4 200
В открытой колбе с продуванием азота	14 400
Дополнительное нагревание в токе азота	26 100
То же, под вакуумом в 3 мм рт. ст.	32 100

Для освобождения продуктов поликонденсации от низкомолекулярных веществ можно пользоваться методом молекулярной перегонки, основанным на сближении поверхностей испарения и конденсации настолько, что расстояние между ними не превышает длины свободного пробега молекулы. Одновременно увеличивают эту длину, применяя глубокий вакуум. В таких условиях молекулы отгоняющихся низкомолекулярных веществ будут беспрепятственно и без взаимных столкновений переходить с поверхности испарения на поверхность конденсации.

Для ускорения обычной поликонденсации на практике широко пользуются катализаторами. В большинстве случаев это те же вещества, которые катализируют типичные реакции конденсации (минеральные кислоты, кислые соли, органические сульфокислоты, галогениды металлов, щелочи и т. д.) и действие их, вероятно, в основном такое же. Например, в случае полиэтерификации роль сильных кислот состоит в том, что они активируют группу COOH за счет предварительной протонизации:



Катализаторы также способствуют переходу циклических структур в полимер подобно тому, как это происходит при полимеризации циклов (с. 215). Поскольку катализатор не влияет на положение равновесия, добавление его не может отражаться на равновесной молекулярной массе полимера. Вместе с тем катализатор, благоприятствуя побочным реакциям (например, образованию неактивных солей), может влиять на размер макромолекулы.

При очень больших константах равновесия степень полимеризации может оказаться настолько большой, что нецелесообразно добиваться достижения ее. В этом случае, когда молекулярная

масса полимера будет определяться степенью приближения системы к равновесию*, добавка катализатора может повысить молекулярную массу.

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В РАСПЛАВЕ

Еще Н. Н. Меншуткин в 1877 г., исследуя реакцию конденсации, доказал, что скорость процесса не зависит от длины цепи жирной кислоты или спирта, а определяется молярной концентрацией карбоксильных и гидроксильных групп**. Так как полиэфиры любой степени полимеризации являются, по существу, кислотами или спиртами (имеют концевые карбоксильные или гидроксильные группы) с различной длиной макромолекулы, следует ожидать, что та же закономерность будет соблюдаться в реакции поликонденсации и что скорость реакции зависит от концентрации свободных функциональных групп. Из того, что на каждом этапе поликонденсации участвуют две функциональные группы, следует также, что процесс должен подчиняться кинетическому уравнению второго порядка***. При наиболее благоприятном эквивалентном соотношении мономеров, когда концентрация каждого типа функциональной группы одна и та же, это уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2, \text{ или } -\frac{dC}{C^2} = kdt,$$

а после интегрирования

$$\frac{1}{C} = kt + \text{const.}$$

Так как концентрация реагирующих веществ пропорциональна общему числу их молекул N , через время t можно записать

$$1/N = k't + \text{const}'.$$

Заменяя N его значением из выражения $N_0 = N\bar{x}$, получаем прямую линейную зависимость средней степени полимеризации \bar{x} от вре-

*. Она зависит при данной продолжительности реакции от скорости поликонденсации.

** Константы скорости этерификации кислот $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ этанолом (катализатор HCl , 25°C) при изменении n от 3 до 17 практически не зависят от n . Аналогичная картина наблюдается в случае замены групп OH и COOH на другие. В бифункционированных соединениях (например, $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$) активность первой функциональной группы зависит от наличия второй, но с возрастанием расстояния между группами эта зависимость обычно исчезает; в частности, константа ионизации кислоты $(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$ практически совпадает с величиной для монокарбоновых кислот.

Функциональные группы a и b ароматических мономеров вида $a-\text{Ar}-a$ и $a-\text{Ar}-b$ могут по активности сильно отличаться друг от друга, а также от тех же групп в монофункциональных соединениях.

*** Это справедливо только в том случае, если поликонденсация проводится в присутствии катализатора; при самокатализирующихся полиэтерификации и полиамидировании, когда карбоксильная группа самих реагирующих соединений катализирует процесс, кинетическая картина более сложная.

мени* (исходное число молекул не зависит от времени и для данного опыта является постоянной величиной):

$$\bar{x}/N_0 = k't + \text{const}'$$

(константа k включает концентрацию катализатора, которая практически не меняется в ходе реакции).

Экспериментальная проверка (рис. 15) подтверждает справедливость этого теоретического уравнения. На исследуемом участке

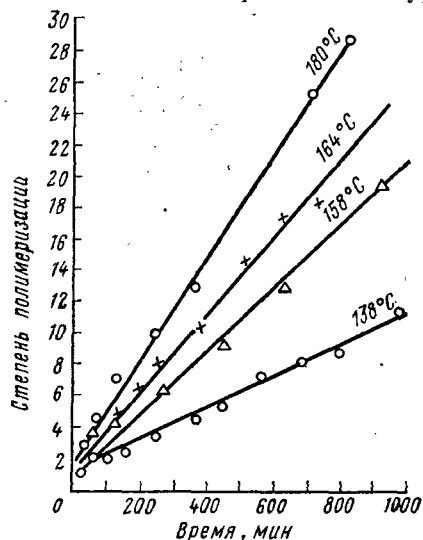


Рис. 15. Зависимость степени полимеризации от времени реакции (поликонденсация декаметиленгликоля с адипиновой кислотой)

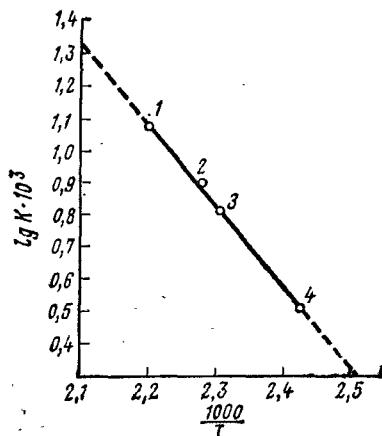


Рис. 16. Зависимость константы скорости от температуры для поликонденсации декаметиленгликоля с адипиновой кислотой ($E_a = 50$ кДж/моль)

поликонденсация действительно представляет собой реакцию второго порядка. Более того, сохранение линейности кривых до высоких степеней полимеризации (иногда до величин порядка 90) является убедительным доводом в пользу того, что размеры молекулы практически не влияют на активность функциональных групп. При этом, как видно из прямолинейной зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной величины температуры (рис. 16), соблюдается уравнение Аррениуса. Переход к гомопо-

* При выводе этого уравнения мы пренебрегали обратной реакцией гидролиза, которая в практически применяемых условиях на начальных этапах, когда количество воды очень мало, протекает значительно медленнее, чем поликонденсация. Кроме того, следует учесть, что обычно скорость отвода побочного продукта достаточно велика (выше скорости его образования), и поэтому обратимая поликонденсация будет протекать в неравновесном режиме. Когда нельзя пренебрегать обратимостью, кинетическое уравнение имеет значительно более сложный вид [3].

ликонденсации не влияет на характер кинетической картины и на выводы, сделанные по отношению к гетерополиконденсации.

Большую роль при поликонденсации в расплаве играет энтропийный (стерический) фактор. Замедление реакции на более поздних стадиях объясняется, по-видимому, снижением концентрации функциональных групп из-за побочных процессов (потеря всего 0,3% одного из мономеров при $p=0,93$ может изменить концентрацию на 5%) или испарения мономеров, усилением вклада обратной реакции или уменьшением подвижности и вероятности эффективных столкновений вследствие повышения вязкости среды. Иногда на начальных этапах наблюдается, наоборот, ускорение, что связано с большей активностью образующихся олигомеров. Нарушение линейности кинетической зависимости (см. рис. 15) может также быть обусловлено изменением полярности среды в результате превращения части групп COOH в менее полярные сложноэфирные.

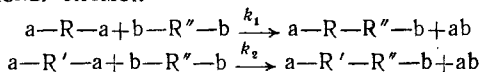
Некоторые процессы поликонденсации, такие, как полиамидирование, проводят, во избежание нежелательных побочных реакций, в отсутствие специально добавленных катализаторов. Они протекают с относительно высокой скоростью, что, возможно, объясняется предварительной ионизацией:



При поликонденсации в расплаве скорость реакции сравнительно невелика, и время полупревращения имеет величину порядка нескольких часов; при ведении реакции на поверхности раздела фаз или в эмульсии, где применяются более активные момеры, оно не более десятков секунд (см. ниже).

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ) [4—6]

При реакции сополиконденсации берут смеси диамина с двумя различными двухосновными кислотами или двухосновной кислоты с двумя гликолями и т. д. В общем виде такие процессы могут быть представлены схемой



Скорость этих реакций пропорциональна концентрации функциональных групп $R-a$, $R''-b$, $R'-a$ и определяется уравнениями

$$\begin{aligned} -\frac{d[R-a]}{dt} &= k_1 [R-a] [R''-b]; \\ -\frac{d[R'-a]}{dt} &= k_2 [R'-a] [R''-b]. \end{aligned}$$

Разделив первое выражение на второе, получаем

$$\frac{d[R-a]}{d[R'-a]} = \frac{k_1 [R-a]}{k_2 [R'-a]} = \alpha \frac{[R-a]}{[R'-a]},$$

конденсации. Известная регулярность может быть достигнута предельной поликонденсацией двух мономеров до образования сравнительно небольшой полимерной молекулы (блок) с последующим соединением блоков, полученных из разных мономерных пар, при помощи концевых функциональных групп. Также возможно «сшивание» блоков между собой при реакции этих групп с другими мономерами (подробнее см. с. 268).

Совместной поликонденсацией можно синтезировать смешанные полимеры, в которых совмещаются свойства различных типов высокомолекулярных соединений. Например, из смеси дикарбоновой кислоты, гликоля и диаминна получают полиэфирамиды, содержащие в макромолекуле эфирные и амидные звенья. Вместо гликоля и диаминна можно использовать оксаминны, такие, как аминифенолы, вместо диаминна и дикарбоновой кислоты — аминокислоты и т. д.

Некоторые продукты сополиконденсации, например сополиамиды, нашли промышленное применение.

ОСОБЕННОСТИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ [5, гл. 6], [7]

Поликонденсация мономеров, содержащих более двух функциональных групп, приводит к образованию трехмерной или разветвленной полимерной молекулы*. В предельном случае поликонденсат представляет собой, по-видимому, единую «бесконечно большую» трехмерную молекулу. Образование таких сетчатых частиц внешне выражается в том, что через определенное время после начала поликонденсации, зависящее от природы мономеров и условий реакции, происходит внезапное разделение реакционной смеси на две части: нерастворимый гель и растворимый золь, который может быть отделен от геля путем экстракции растворителями. Этот момент называется *точкой гелеобразования*, а значение p , отвечающее ей, — *критической степенью завершенности реакции* ($p_{кр}$).

Нерастворимость геля объясняется тем, что он представляет собой единую макромолекулярную сетку, в которой отдельные цепи связаны между собой химически настолько прочно, что растворитель не в состоянии разделить их друг от друга**. Такое отделение было бы равносильно деструкции полимера. Растворение возможно только в том случае, когда активность растворителя достаточна, чтобы вызвать химическое расщепление отдельных связей и химическое изменение природы полимера.

В точке гелеобразования среднечисловая молекулярная масса невелика, среднемолекулярная молекулярная масса стремится к бесконечности.

* Могут образоваться также «лестничные» полимеры.

** В случае линейных полимеров такая связь осуществляется только за счет значительно более слабых межмолекулярных сил.

После достижения точки гелеобразования количество золя начинает быстро убывать вследствие перехода его в гель; вязкая реакционная масса превращается сначала в эластичный материал, а потом в твердый неплавкий и нерастворимый продукт. При этом наряду с межмолекулярными процессами может идти реакция между функциональными группами одной сетчатой макромолекулы. Однако значительная часть указанных групп, слишком удаленных друг от друга и лишенных возможности перемещаться из-за своей связи с сеткой, остается без изменения. Поэтому процент использованных функциональных групп при трехмерной поликонденсации значительно ниже, чем при линейной. К такому же выводу мы пришли ранее, исходя из уравнения Карозерса.

При практическом применении трехмерной поликонденсации и полимеризации часто различают три стадии процесса. В первой стадии, когда $p < p_{кр}$, в реакционной массе преобладают линейные макромолекулы, полимер плавкий и растворимый. Во второй стадии уже началось образование сетки, полимер нерастворимый ($p \approx p_{кр}$), но мягкий и эластичный, а в третьей стадии ($p > p_{кр}$) — неплавкий и нерастворимый. Вторую, переходную стадию не всегда можно заметить.

Во многих случаях при надлежащем выборе условий синтеза удается прервать реакцию на промежуточном этапе, с тем чтобы возобновить ее впоследствии путем дополнительного нагревания полимера или добавления к нему новой порции мономеров или катализаторов. Осуществляя этот второй процесс непосредственно во время формования полимера, можно изготовить термостойкие изделия, хорошо сопротивляющиеся действию растворителей и агрессивных сред.

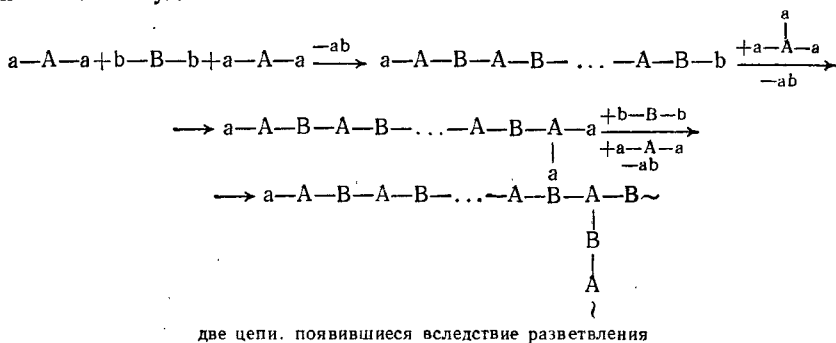
В технологии высокомолекулярных соединений делят полимеры на *термореактивные (реактопласты)*, способные переходить при нагревании в неплавкие и нерастворимые материалы, и *термопластические (термопласты)*, не обладающие таким свойством и не теряющие во время обработки своей способности формоваться (пластичности).

Если допустить, что все функциональные группы каждого мономера одностипны и обладают одинаковой реакционной способностью и что «сшивание» происходит только за счет межмолекулярных реакций, то процесс образования трехмерного полимера со статистической точки зрения значительно упрощается. Хотя во многих случаях эти допущения явно неверны, введение их позволяет получить качественную картину и не влияет на общие теоретические выводы.

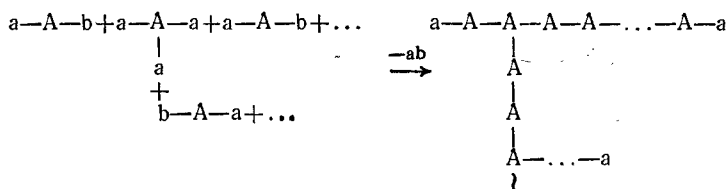
При анализе реакции трехмерной поликонденсации целесообразно пользоваться *коэффициентом разветвленности α* . Этот коэффициент представляет собой вероятность того, что данная реагирующая группа, которая входит в состав структурной единицы, вызывающей разветвление и обладающей функциональностью больше двух, образует связь с такой же структурной единицей. Для установления значения α , при котором возможно гелеобразование, рассмотрим

поликонденсацию двух бифункциональных мономеров $a-A-a$ и

$b-V-b$ с одним трифункциональным $a-A-a$. До тех пор, пока между собой реагируют лишь мономеры $a-A-a$ и $b-V-b$, образуются линейные молекулы, но как только концевая группа их вступает в реакцию с трехфункциональным мономером, на конце цепи появляются две функциональные группы, и дальнейший рост полимерной молекулы может произойти по двум направлениям (разветвление). Другими словами, после каждого такого разветвления число цепей удваивается:



При замене $a-A-a$ и $b-V-b$ одним $a-A-b$ образуются лишь разветвленные полимеры, причем каждая макромолекула имеет всего одно ответвление:



Объясняется это тем, что функциональные группы a реагируют только с группами b , отсутствующими в разветвляющем мономере. Аналогичная ситуация возникает в случае замены $a-A-a$ мономером $b-V-b$. При наличии в любом из

них большего количества групп соответственно возрастает число ответвлений у разветвляющего звена.

Если $\alpha < 0,5$, то вероятность того, что в конце любой цепи окажется остаток бифункционального мономера, больше, чем вероятность того, что там будет находиться остаток трифункционального мономера. В этом случае линейный рост будет преобладать над процессом разветвления, вследствие чего не возникает бесконечно большая сетка. Лишь в тех случаях, когда $\alpha > 0,5$ и вероятность разветвления с образованием двух цепей больше вероятности линей-

В этом случае

$$\rho_{кр} = \sqrt{\alpha_{кр}} = \sqrt{\frac{1}{\bar{f}-1}} = \frac{1}{(\bar{f}-1)^{1/2}}.$$

Часто встречающимся примером системы такого типа является смесь эквивалентных количеств глицерина и двухосновной кислоты ($f=2,4$). Определив путем титрования число свободных функциональных групп в реакционной смеси в момент потери ею текучести (точка гелеобразования), когда пузырек воздуха перестанет подниматься через продукт поликонденсации, можно найти число молекул в системе и ρ :

$$\rho = \frac{2(N - N_0)}{N_0 f} = 0,765.$$

Отсюда

$$\alpha_{кр} = \rho^2 = 0,58$$

вместо 0,5 по теории. Приблизительное совпадение теоретических вычислений с результатами эксперимента в этом и ряде подобных случаев дает качественное подтверждение того, что гелеобразование связано с возникновением «бесконечно большой» сетчатой молекулы.

Можно найти $\rho_{кр}$ из выражения $\rho_{кр} = \frac{2}{\bar{f}}$, вытекающего из уравнения Карозерса. Для рассмотренной выше системы глицерин — двухосновная кислота и более сложных типа $a-A-a+b-B-b+A_{fa}$ (при условии эквивалентности функциональных групп) было предложено уравнение

$$\rho_{кр} = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}},$$

основанное на статистическом анализе, напоминающем ранее приведенный, где ρ — отношение количества всех групп a , принадлежащих A_{fa} , как прореагировавших, так и непрореагировавших, к общему числу всех групп a . В то время как первое выражение дает завышенные значения $\rho_{кр}$ (для смеси эквивалентных количеств глицерина и двухосновной кислоты оно приводит к 0,833 вместо экспериментально найденного 0,765), второе приводит к заниженным величинам (0,709).

Эти расхождения объясняются несколькими факторами:

а) наличием макромолекул со степенью полимеризации, превышающей \bar{x}_n , которые переходят в гель раньше, чем полимерные молекулы, имеющие более низкое \bar{x}_n (завышенные расчетные величины);

б) тем, что часть функциональных групп расходуется на внутримолекулярную циклизацию и, следовательно, не участвует в образовании сетчатой структуры, поэтому гелеобразование наступает при более высоких по сравнению с расчетными значениях ρ (справедливость этой точки зрения подтверждается практическим совпадением экспериментальных величин с теоретическими в условиях, при которых можно пренебречь внутримолекулярной циклизацией);

в) неправильным допущением об одинаковой активности всех функциональных групп одного типа (в глицерине, например, вторичные группы ОН менее реакционноспособны, чем первичные); ошибку за счет этого фактора можно уменьшить, вводя соответствующую поправку.

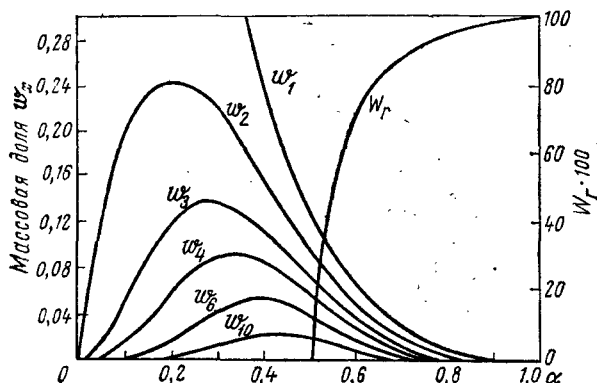


Рис. 17. Распределение по молекулярным массам при трехмерной поликонденсации ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_{10}$ — массовые доли, отвечающие степени полимеризации 1, 2, 3, \dots , 10; w_g — массовая доля геля)

Распределение по молекулярным массам при трехмерной поликонденсации более сложно, чем при линейной, и описывается функцией

$$\frac{W_x}{W} = \frac{f(fx-x)!}{(x-1)!(fx-2x+2)!} p^{x-1} (1-p)^{fx-2x+2}.$$

Если в это уравнение подставить $f=2$, легко убедиться в том, что функция распределения для линейной поликонденсации является частным случаем этого общего выражения:

$$\frac{W_x}{W} = \frac{2(x)!}{(x-1)!2 \cdot 1} p^{x-1} (1-p)^2 = xp^{x-1} (1-p)^2.$$

Так же как и при линейной поликонденсации, ширина молекулярномассового распределения в случае трехмерной поликонденсации увеличивается по мере углубления реакции; при $f=3$ величина \bar{x}_m/\bar{x}_n в точке гелеобразования ($\alpha=0,5$) становится очень большой вследствие того, что $\bar{x}_m \rightarrow \infty$, а \bar{x}_n равняется всего 4. В дальнейшем значение \bar{x}_m/\bar{x}_n для растворимого золя падает и, когда $\alpha=p=1$ и в системе остается один гель, $\bar{x}_m/\bar{x}_n=1^*$.

* В технологии полимеров период после точки гелеобразования называют отверждением.

На рис. 17 показана зависимость массовой доли золя и геля от α для поликонденсации эквивалентных количеств $a-A-a$ и $b-B-b$ ($\alpha = p$). Массовая доля золя тем больше, чем меньше сте-

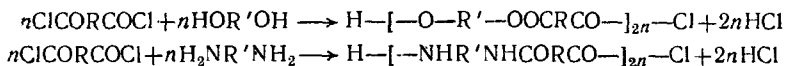
пень полимеризации; по мере возрастания молекулярной массы глубина реакции, отвечающая максимальной массовой доле, перемещается в сторону больших значений α . Ни в одном случае этот максимум не наблюдался после того, как α достигла 0,5 (точка гелеобразования). Начиная с $\alpha = 0,5$, в реакционной массе появляется гель, который сосуществует с растворимой частью полимера, состоящей из полимерных молекул, не входящих в бесконечную сетку. При дальнейшем росте α доля геля увеличивается за счет падения доли растворимой части; когда α достигает единицы, в системе остается один гель. Так как, однако, невозможно исчерпание всех функциональных групп, $\alpha = p$ никогда не доходит до единицы. Следовательно, в полимерах, полученных путем трехмерной поликонденсации, всегда присутствуют те или иные количества растворимых продуктов.

В случае более сложных систем, когда $\alpha \neq p$, картина аналогична рассмотренной, но получаемые зависимости носят более сложный характер.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ [8, 9]

Хотя некоторые процессы, которые следует отнести к неравновесной поликонденсации, протекают сравнительно медленно при высоких температурах (реакций дихлорэтана с металлическим натрием, полирекомбинация, приведенная на с. 262, реакция образования карбина и т. д.), наибольший интерес представляют низкотемпературные быстрые реакции, приводящие к образованию полимеров с очень большой молекулярной массой. Мономерами при этом служат обычно хлорангидриды (иногда ангидриды) многоосновных кислот и полифункциональные соединения с подвижными атомами водорода (гликоли, диамины и др.).

Высокая скорость и необратимость таких реакций обусловлены присутствием основания*, мгновенно нейтрализующего выделяющийся HCl:



В связи с этим поликонденсация часто протекает в диффузионной области, т. е. общая скорость реакции лимитируется диффузионными процессами, идущими медленнее самой реакции.

* В случае применения диаминов основание, кроме того, препятствует реакции их с HCl и образованию неактивных солей.

Быструю неравновесную поликонденсацию можно проводить на поверхности раздела фаз, в эмульсии, в растворе или путем барботирования паров хлорангирида вместе с газом-носителем (азот, воздух, пары органических растворителей и др.) через водный раствор второго мономера.

Поликонденсация на поверхности раздела фаз (межфазная поликонденсация). Особенность межфазной поликонденсации состоит в том, что реакция протекает на поверхности, точнее вблизи поверхности, разделяющей раствор хлорангирида в несмешивающемся с водой органическом растворителе и водный раствор второго мономера, к которому добавлено основание.

На поверхности раздела двух фаз практически моментально, даже при комнатной температуре, возникает пленка полимера, после чего реакция протекает очень медленно. При этом в зависимости от растворимости мономеров рост макромолекулы может начинаться со стороны органической фазы (полиамиды) или со стороны водной фазы (полиэфиры)*. Гидролиз обычно применяемых хлорангиридов, которые очень плохо растворимы в воде, почти исключен, так как скорость поликонденсации намного больше скорости диффузии хлорангирида через поверхность, отделяющую растворитель от водной фазы. Наилучшие результаты дают растворители, растворяющие низкомолекулярный полимер, но не высокомолекулярный, если реакция начинается со стороны органической фазы. При этом цепи низкомолекулярного полимера растут до достижения достаточно большой степени полимеризации, после чего образовавшееся высокомолекулярное соединение выпадает в осадок**.

Если непрерывно удалять пленку, изолирующую хлорангирид от второго мономера (рис. 18), реакция будет продолжаться до исчерпания мономера. Аналогично при взаимодействии одной из фаз, содержащей мелкодисперсные твердые, жидкие или газообразные вещества, со второй фазой можно

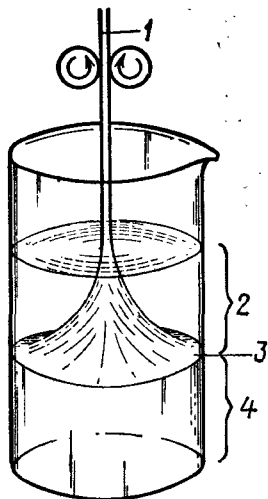


Рис. 18. Непрерывное удаление с поверхности раздела фаз образовавшейся полиамидной пленки:

1 — сплюснутая пленка; 2 — раствор днамина в воде вместе с основанием; 3 — возникающая на поверхности раздела фаз пленка; 4 — раствор дихлорангирида в органическом растворителе

* Место начала роста цепи можно установить, если предварительно ввести окрашенный порошок на границу раздела фаз и наблюдать за направлением утолщения пленки во время дальнейшей реакции.

** Скорость собственно поликонденсации настолько велика, что мономерные цепи успевают диффундировать через пленку и реагировать друг с другом; происходит реакция их с концевыми функциональными группами ранее образовавшихся макромолекул без образования новых цепей. Этим поликонденсация на поверхности раздела фаз отличается от обычной поликонденсации, а также объясняется более высокая молекулярная масса полимера.

заклЮчить эти вещества в чрезвычайно тонкую оболочку (капсулу) и придавать им вид сыпучего порошка — *микрокапсулирование*.

Микрокапсулирование, которое осуществляется и другими методами, позволяет длительное время хранить быстропортящиеся вещества (вакцины, ферменты, сыворотки), изготовлять применяющиеся космонавтами ленточные сухие батареи, дающие электрический ток при сжатии, получать клеи, проявляющие липкость только в момент использования, сыпучий беизин и т. д. При необходимости оболочку микрокапсул разрушают растворителями, плавлением или механическим воздействием (раздавливание, истирание и т. д.) [10].

Если межфазную поликонденсацию проводить при перемешивании, то полимер получается в виде порошка, а в случае подачи струи раствора одного компонента в раствор второго — в виде волокна.

Подобный процесс синтеза полимера с одновременным формированием в нить является в какой-то степени подражанием природе, где образование волокнистых веществ и придание им структуры и формы происходят параллельно, как составные части единого процесса — «химическое формование».

Метод межфазной поликонденсации позволяет синтезировать ряд полимеров, которые трудно или невозможно приготовить обычными методами, например теплостойкие волокнистые материалы.

В этом методе особенно велика роль диффузии, так как скорость ее через поверхность раздела еще меньше, чем в объеме. Согласно закону Фика, скорость диффузионного переноса мономеров А и В из объема в зону реакции при стационарном режиме равна

$$\frac{dN_A}{dt} = -D_A \frac{S}{\delta_A} (C'_A - C_A) \quad \text{и} \quad \frac{dN_B}{dt} = -D_B \frac{S}{\delta_B} (C'_B - C_B),$$

где N_A и N_B — число диффундирующих молекул; D_A и D_B — соответствующие коэффициенты диффузии; δ_A и δ_B — толщины диффузионного слоя; S — величина поверхности раздела фаз; C_A и C_B — концентрации А и В в зоне реакции; C'_A и C'_B — концентрации их в объеме.

Учитывая, что $C'_A - C_A \approx C'_A$ и $C'_B - C_B \approx C'_B$ (вследствие большой скорости самой реакции C_A и C_B очень малы по сравнению с C'_A и C'_B), и разделив первое уравнение на второе, получаем

$$\frac{dN_A}{dN_B} = \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A} \cdot \frac{C'_A}{C'_B}.$$

Для небольшого промежутка времени можно отождествлять $\frac{dN_A}{dN_B}$ с $\frac{N_A}{N_B}$ и считать, что

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A} \cdot \frac{C'_A}{C'_B} = \beta \frac{C'_A}{C'_B}, \quad \text{где } \beta = \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A}.$$

При обычной равновесной поликонденсации в расплаве скорость массопередачи настолько велика, что D_A/δ_A практически не отличается от D_B/δ_B ; вследствие этого

$$\beta = \frac{D_A \delta_B}{D_B \delta_A} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{C'_A}{C'_B} = \frac{N_A}{N_B},$$

т. е. соотношение мономеров в объеме и в зоне реакции совпадает.

С другой стороны, известно, что для получения полимера с наибольшей молекулярной массой необходимо эквивалентное соотношение мономеров в зоне реакции. Поэтому в случае поликонденсации на поверхности раздела фаз, когда равенство $C'_A/C'_B = N_A/N_B$ нарушается, полимер с максимальной молекулярной массой образуется не при $C'_A/C'_B = 1$, а при избытке одного из мономеров в объеме. В связи с этим не требуется столь строгого соблюдения эквивалентности мономеров для получения высокомолекулярного полимера; описаны случаи, когда молекулярная масса в известных пределах практически вообще не зависит от соотношения реагирующих веществ* (см. рис. 10, кривая 2).

В случае межфазной поликонденсации чистота мономеров не так существенна, как при обычной поликонденсации, так как вследствие низкой температуры реакции побочные процессы, вызываемые примесями, протекают менее интенсивно.

Важную роль при межфазной поликонденсации играют скорость обновления поверхности путем перемешивания и наличие эмульгаторов (в этих условиях зависимость молекулярной массы полимера от соотношения мономеров и чувствительность реакции к режиму ее ведения выражены значительно слабее), гидролиз хлорангидридов, ускоряющийся с повышением температуры и рН водной фазы, природа растворителя, от которой зависит набухаемость полимера и распределение реагирующих веществ между фазами, межфазное натяжение и т. д.

Высокая скорость межфазной поликонденсации, сближающая ее с обычными радикальными и ионными реакциями, связана с особой ориентацией мономеров на поверхности раздела фаз, выполняющей, по-видимому, роль матрицы, где реагирующие молекулы «заготавливаются» для синтеза.

Большая молекулярная масса получаемых полимеров, вероятно, обусловлена тем, что макромолекулы, пока они сравнительно невелики, остаются в растворе и продолжают расти; только после достижения достаточно больших размеров они переходят в осадок.

Простота и высокие скорости межфазной поликонденсации позволяют легко осуществить ее непрерывными методами. Несмотря на это и на ряд других достоинств этого метода он применяется

* Тем не менее в ряде случаев неравновесной поликонденсации (медленно протекающие реакции, некоторые процессы поликонденсации в растворе и др.) правило неэквивалентности функциональных групп (с. 55) полностью сохраняет свое значение, и максимальной молекулярной массе отвечает эквивалентное соотношение мономеров.

ся в промышленности ограничено, что связано с высокой стоимостью хлорангидридов и большим расходом растворителей, требующих регенерации.

Эмульсионная поликонденсация. При эмульсионной поликонденсации реакция также проводится в двухфазной системе, однако в этом случае основная реакция протекает в органической фазе эмульсии и в кинетической области; так как акцептор HCl обычно находится в водном растворе, перемешивание обязательно.

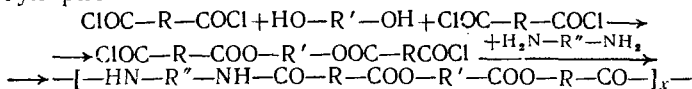
Основные закономерности этого метода во многом сходны с теми, которые наблюдаются при поликонденсации в растворе (см. ниже). В отличие от межфазной поликонденсации высокомолекулярные продукты получаются только при достаточно большой глубине реакции. Метод поликонденсации в эмульсии целесообразно применять тогда, когда оба мономера нерастворимы в воде и хлорангидрид очень легко гидролизуеться.

Поликонденсация в растворе. При поликонденсации в растворе существенное влияние на скорость реакции и молекулярную массу оказывают концентрация реагирующих веществ и природа растворителя; особенно эффективны как среда диметилформамид, диметилсульфоксид, диметиланилин, пиридин и др., которые способны образовывать реакционноспособные комплексы с ангидридами многоосновных кислот или нейтрализовать HCl, выделяющийся во время реакции. Добавляя один из мономеров к раствору второго или смешивая отдельные растворы их в одинаковых или различных растворителях, можно в зависимости от дозировки регулировать молекулярную массу полимера.

Иногда применяют растворители, не смешивающиеся с исходными мономерами, при условии образования в дальнейшем гомогенной системы. В этих случаях выпавшие в осадок полимеры, сохранив свои концевые функциональные группы, длительное время не теряют активности и могут поэтому быть использованы для синтеза блок-сополимеров (см. с. 268). Этот метод позволяет проводить поликонденсацию в жидкой фазе и добиться высоких молекулярных масс без нагревания до температур, вызывающих деградацию высокоплавких мономеров и полимеров, что очень важно для производства теплостойких материалов типа полиимидов.

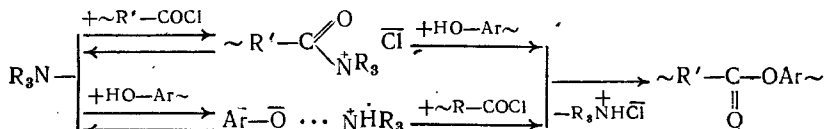
Поликонденсация в растворе представляет определенный интерес для тех производств, где исходный полимер находится в растворе (лаки, краски, прядильные растворы, пленки и т. д.).

Рассмотренные низкотемпературные неравновесные методы поликонденсации могут быть использованы для проведения сополиконденсации. Особый интерес они представляют при синтезе регулярно чередующихся сополимеров вследствие мягких условий реакции, практически исключающих обменные процессы, нарушающие регулярность:



полиамидоэфир с регулярно чередующимися полнэфирными и полнамидными остатками

Акцепторно-каталитическая (низкотемпературная) поликонденсация [11] имеет большое значение для получения стереорегулярных полимеров. Она проводится в среде органических растворителей (ацетон, дихлорэтан и др.) при температуре от -20 до 50°C в присутствии третичных аминов (акцептор). Роль последних могут выполнять некоторые растворители, например пиридин, диметилацетамид. Каталитическое действие аминов заключается в том, что они реагируют с одним или обоими мономерами, превращая их в более активные продукты:

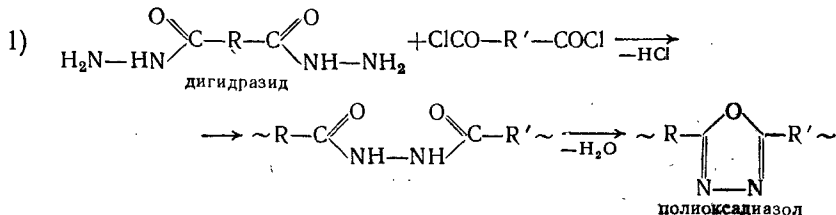


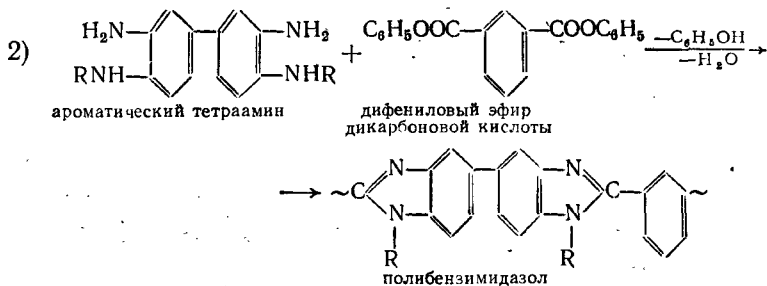
При этом в зависимости от природы растворителя могут получаться те или иные стереорегулярные полимеры.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ [12]

Этот вид поликонденсации имеет много общего с твердофазной полимеризацией (см. с. 257), отличаясь от нее главным образом отсутствием цепного механизма, и тесно связан с процессами сшивания макромолекул и образования теплостойких полимеров, не плавящихся в условиях реакции. Перспективный вариант его основан на применении метода псевдожидкого слоя [13], когда тонкодисперсные твердые мономеры или олигомеры находятся в соприкосновении с горячим инертным газом.

Поликонденсация и сополиконденсация в твердой фазе представляют интерес для получения полимеров из мономеров, разлагающихся в процессе плавления; при этом введение сомономеров или следов растворителей позволяет значительно снизить температуру реакции. В качестве катализаторов применяют такие соединения, как борная кислота, окись магния и мочевины, которые одновременно являются регуляторами молекулярной массы полимера. Метод твердофазной поликонденсации может быть использован для синтеза полиамидов из солей диаминов и дикарбоновых кислот, полимеров, содержащих гетероатомы в основной цепи, неорганических высокомолекулярных соединений и т. д. Среди них следует особо отметить термостойкие полиимиды (с. 325), полиоксадиазолы и полибензимидазолы, которые получают с помощью реакции полициклоконденсации:





ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров.— М.— Л.: Химия, 1966.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация.— М.: Наука, 1968.
3. Stevenson R., Nettleton H.—J. polym. Sci. 1968, A1 (6), 889.
4. Турска Э., Борынец С., Суловски В.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 1, 51.
5. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978, гл. 5.
6. Васнев В. А., Кучанов С. И.— Усп. хим., 1973, 42, вып. 12, 2195.
7. Flory P. Principles of polymer Science. N. Y. 1953.
8. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров.— М.— Л.: Химия, 1970.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация.— М.: Наука, 1972.
10. Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 247.
11. Васнев В. А., Виноградова С. В.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 1, 30.
12. Баграмянц Б. А. и др.— Высокомогл. соед., 1967, А9, № 1, 183.
13. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза.— М.— Л.: Химия, 1968, с. 176.

ракетр реакции подтверждается тем, что она ускоряется веществами, легко распадающимися на свободные радикалы, — инициаторами, и тормозится соединениями, быстро реагирующими с радикалами, — ингибиторами. Анализ показывает, что свободные радикалы присутствуют в реакционной среде от начала до конца процесса полимеризации. Это, в свою очередь, дает основание утверждать, что сущность радикальной полимеризации состоит в возникновении свободных радикалов, которые растут до образования

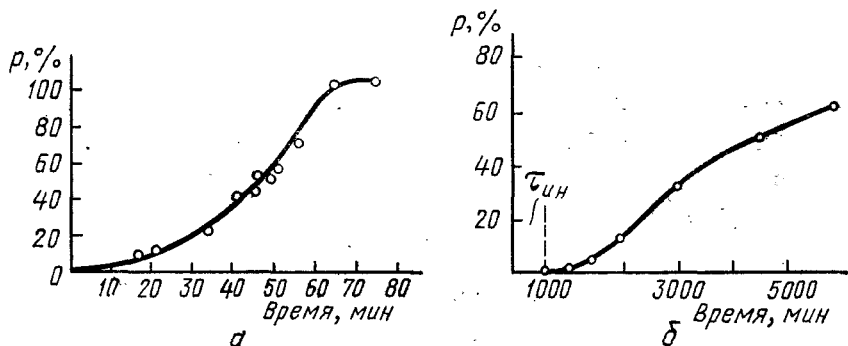
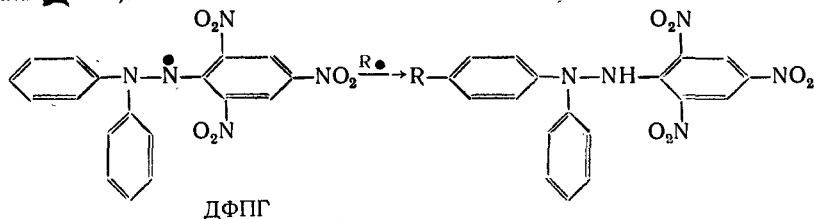


Рис. 19. Кривые полимеризации хлоропрена в присутствии инициатора (а) и стирола в присутствии ингибитора (б)

макромолекулы в результате последовательного присоединения к ним молекул мономера, превращаясь после каждого акта присоединения снова в свободный радикал.

Можно обнаружить и количественно определить эти радикалы с помощью реакции их со стабильными радикалами [4] типа дифенилпикрилгидразила (ДФПГ):



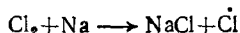
Изменение окраски от темно-фиолетовой (ДФПГ) до светло желтой или бесцветной позволяет следить за ходом реакции (например, спектральными методами). Количество радикалов может быть также определено методом электронного парамагнитного резонанса.

Так же, как в случае других цепных реакций, один акт инициирования, состоящий в возникновении начального свободного радикала, вызывает (инициирует) протекание тысяч и десятков тысяч последующих элементарных реакций роста цепи вследствие активации новых молекул мономера энергией, выделяющейся при каждой такой реакции. Вместе с тем между классической цепной реакцией водорода с хлором, инициированной парами металлического

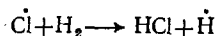
натрия, и радикальной полимеризацией имеется существенное различие.

Классическая цепная реакция:

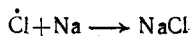
1) иницирование



2) рост цепи

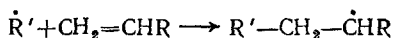


3) обрыв цепи

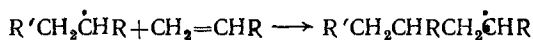


Радикальная полимеризация:

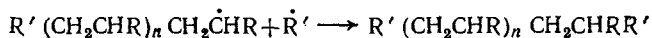
1) иницирование



2) рост цепи



3) обрыв цепи (взаимодействие радикалов)

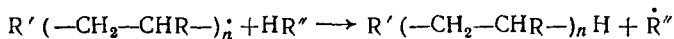


В то время как в классической цепной реакции каждый элементарный акт процесса роста состоит в замещении хлора на водород или водорода на хлор и образовании низкомолекулярного соединения HCl, при радикальной полимеризации происходит присоединение радикала к молекуле мономера с появлением нового радикала, удлиненного на один остаток мономера по сравнению с исходным радикалом. Следовательно, при радикальной полимеризации наблюдается не только передача энергии одного элементарного акта, необходимой для осуществления следующего, но также увеличение длины самого радикала, рост его при последовательном присоединении к нему новых мономерных молекул. Растущая полимерная частица остается свободным радикалом (макрорадикалом) вплоть до обрыва цепи вследствие столкновения со вторым радикалом или других каких-либо причин.

Сам факт образования длинных цепей показывает, что рост цепи является гораздо более вероятным процессом, чем обрыв или иницирование ее. При большой скорости иницирования, сравнимой со скоростью роста, получалось бы вместо длинной цепи большое число коротких, так как количество мономерных молекул, приходящихся на один радикал, было бы сравнительно невелико. Концентрация свободных радикалов определяется соотношением между скоростью иницирования, приводящего к возникновению радикалов, и скоростью обрыва, обуславливающего их исчезновение. По мере возрастания количества иницированных радикалов

увеличивается вероятность обрыва цепи, которая пропорциональна квадрату концентрации радикалов, участвующих в этом процессе. Поэтому очень скоро после начала инициирования достигается стационарное состояние*, при котором свободные радикалы возникают и исчезают с одной и той же скоростью, а концентрация их не превышает $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. В дальнейшем, вплоть до накопления в реакционной среде значительного количества полимера, концентрация свободных радикалов остается без изменения. Общая скорость радикальной полимеризации** определяется наиболее медленной стадией — иницированием.

Важная особенность радикальной полимеризации состоит в том, что прекращение роста макрорадикала не обязательно означает, что цепная реакция окончена. Иногда свободная валентность растущего макрорадикала насыщается при его столкновении активным концом с подвижными атомами или функциональными группами молекул мономеров, растворителей и т. д. Хотя при этом и обрывается материальная цепь, но кинетическая продолжается, так как переход указанных подвижных атомов (групп) к макрорадикалу приводит к возникновению нового радикала, который иницирует новую цепь — происходит передача цепи (реиницирование):



Чем больше скорость обрыва и передачи цепи по сравнению со скоростью роста, тем раньше растущий макрорадикал превратится в неактивную макромолекулу и тем ниже будет молекулярная масса полимера.

Для того чтобы выявить влияние различных факторов на процесс радикальной полимеризации, рассмотрим каждую стадию его в отдельности.

Иницирование. Образование первичных радикалов (иницирование) может быть вызвано действием тепла (термическая полимеризация), света (фотополимеризация), радиоактивного облучения (радиационная полимеризация), электрического тока (электрохимическая полимеризация), специальными инициаторами (иницированная полимеризация) и т. п.

В чистом виде термическая полимеризация наблюдается крайне редко, так как даже ничтожные примеси кислорода и некоторых других веществ могут выполнять роль инициаторов, ингибито-

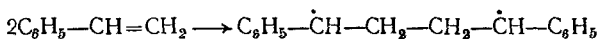
* В действительности истинное стационарное состояние, при котором

$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 0$, никогда не достигается и поэтому правильнее его называть квазистационарным. Тем не менее, если скорость изменения концентрации свободных радикалов значительно ниже скорости их образования или гибели, можно в пер-

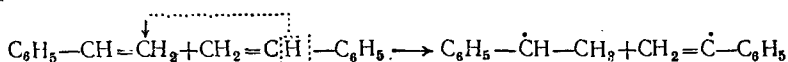
вом приближении допустить, что $\frac{d[\dot{R}]}{dt} \approx 0$. Такое приближение во многих случаях достаточно для описания начальных этапов полимеризации.

** Имеется в виду скорость образования полимера.

ров и т. д., особенно при повышенных температурах, искажая тем самым «чисто термический» характер реакции. В большинстве случаев свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, образуются в результате термического разложения подобных примесей; убедительно доказано наличие чисто термической полимеризации только для стирола и метилметакрилата, дающих достаточно стабилизированные радикалы. Общая скорость термической полимеризации пропорциональна квадрату концентрации мономера*. Поэтому некоторые исследователи считают, что термическое инициирование является бимолекулярной реакцией, состоящей в первоначальном образовании бирадикала в результате разрыва связей при столкновении двух мономерных молекул:



Хотя такой механизм энергетически возможен (энергия, необходимая для разрыва двух π-связей, в значительной степени компенсируется за счет образования новой σ-связи), он маловероятен, так как подобные бирадикалы, даже если они возникли, должны немедленно циклизироваться или вступать в другие внутримолекулярные реакции. Как показывают статистические расчеты, вероятность выростания длинных цепей при этом ничтожна. Этот взгляд подтверждается безуспешностью попыток инициировать полимеризацию бирадикалами, которые действительно образуются при фотоллизе циклических перекисей, дисульфидов, а также диазосоединений. Более вероятна схема бимолекулярного инициирования, предложенная Ч. Уоллингом:



Благодаря высокой энергии активации термического инициирования термическая полимеризация обычно протекает очень медленно, а скорость ее сильно зависит от температуры. Например, при термической полимеризации метилметакрилата при 70°С образуется только 0,0081% полимера в 1 ч, а при 130°С — 0,125%. Хотя повышение температуры и позволяет ускорить процесс, тем не менее при этом уменьшается молекулярная масса и нарушается регулярность строения макромолекулы.

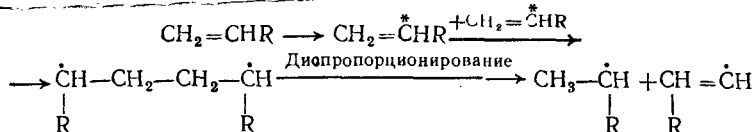
Тем не менее термическая полимеризация широко используется для промышленного производства полистирола непрерывным методом. Это объясняется прежде всего тем, что скорость термической полимеризации стирола приблизительно в 100 раз больше, чем у метилметакрилата, достигая при 127°С 14% в 1 ч.

• *Фотополимеризация* [5], значение которой заметно возросло за последние годы в связи с применением ее для записи информации [6], инициируется освещением мономера, помещенного в кварцевый сосуд, ртутной лампой, снабженной светофильтром; обычно пользуются светом с длиной волны порядка 3000 Å. Реакция про-

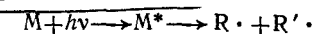
* Иногда соблюдается первый порядок реакции по мономеру.

водится в атмосфере азота. Благодаря тому что степень освещения легко дозировать и регулировать, этот метод нашел широкое применение при изучении полимеризации. При наличии двух различных типов двойной связи в молекуле мономера можно, применяя соответствующие длины волн, вызвать полимеризацию за счет одной такой связи, не затрагивая второй. Эта селективность позволяет при фотополимеризации аллилового эфира метакриловой кислоты направлять реакцию по одним метакрилатным двойным связям без участия аллильных.

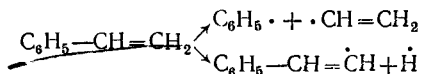
Механизм фотохимического иницирования в отсутствие инициаторов или фотосенсибилизаторов (см. ниже) точно не установлен и не находит единого толкования у различных исследователей. Некоторые из них, руководствуясь тем, что энергия кванта света с длиной волны 366 нм (326 кДж/моль), вызывающая полимеризацию стирола, недостаточна для расщепления молекулы мономера, считают, что эта молекула, поглотив квант, сначала возбуждается; при соударении возбужденной частицы со второй молекулой мономера может произойти дезактивация возбужденной молекулы с рассеянием избыточной энергии или образование бирадикала, который диспропорционируется в монарадикалы:



Другие исследователи, отвергая иницирование бирадикалами из тех же соображений, которые были высказаны при рассмотрении термической полимеризации, допускают возможность гомолитического расщепления возбужденной мономерной частицы M* в какой-то момент на свободные радикалы:



В случае стирола, имеющего основную полосу поглощения при 250 нм (0,25 мкм), они предлагают следующие пути разрыва связи:



Вследствие возможности дезактивации не все поглощенные кванты вызывают иницирование. Степень использования световой энергии характеризуется коэффициентом эффективности, квантовым выходом фотоиницирования β (с. 82), определяемым из соотношения $v_{\text{и}} = \beta I_a$ (здесь $v_{\text{и}}$ — скорость иницирования, I_a — интенсивность поглощенного света, т. е. число квантов, поглощенных в единицу времени на единицу объема; β зависит от длины волны и природы мономера).

Скорость фотополимеризации пропорциональна квадратному корню из интенсивности облучения (с. 117); такая пропорциональность вытекает из того, что обрыв цепи обусловлен соединением двух макрорадикалов. Из-за низкой энергии активации фотоини-

пирования скорость ее не зависит от температуры (энергию активации рассчитывают по величине наклона графической зависимости логарифма константы скорости от температуры; при небольшой энергии активации этот наклон мал и скорость почти не зависит от температуры).

Во время фотополимеризации часто наряду со «световой» реакцией удается наблюдать и реакцию в темноте, скорость которой постепенно уменьшается после удаления источника света (рис. 20).

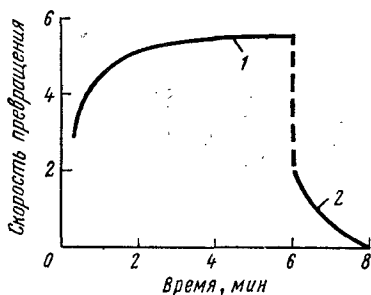


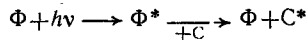
Рис. 20. Скорость полимеризации бутадиена при освещении (1) и после прекращения освещения (2)

Наличие такой реакции объясняется малой подвижностью макрорадикалов в вязкой среде (раствор полимера в мономере), затрудняющей их столкновение и, следовательно, обрыв цепи. Существование макрорадикалов в реакционной среде после выключения света подтверждается тем, что продукты реакции, освобожденные от мономера, способны инициировать полимеризацию вновь добавленных мономеров.

Так как молекулярная масса полимеров, полученных при цепной полимеризации, прямо пропорциональна скорости роста цепи и обратна пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования, то повышение температуры, ускоряющее рост цепи и почти не влияющее на скорость инициирования, приводит к увеличению молекулярной массы. В этом отношении фотополимеризация резко отличается от других методов полимеризации.

Значительно ускоряет фотополимеризацию и расширяет возможности ее использования применение фотосенсибилизаторов, являющихся своеобразными передатчиками световой энергии, и фотоинициаторов, распадающихся при освещении на свободные радикалы.

Фотосенсибилизатор (Ф), поглощая свет в области спектра, в которой соединение С (мономер или фотоинициатор) не возбуждается, передает ему энергию возбуждения:



В результате происходит расщепление молекулы мономера или инициатора на свободные радикалы: $C^* \rightarrow R \cdot + R' \cdot$, которые иницируют полимеризацию со скоростью, пропорциональной концентрации соединения С.

Чаще всего сенсибилизатором служит бензофенон $C_6H_5-CO-C_6H_5$, но пригодны для этой цели и такие красители, как флуоресцеин, эозин и др. Хлорофилл и некоторые кубовые красители позволяют инициировать фотополимеризацию видимым светом.

За последние годы значительно возросло практическое значение некоторых видов фотополимеризации [7, 8], используемых для ускорения отверждения лакокрасочных покрытий, получения

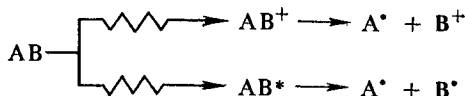
линз, дифракционных решеток, объемных и плоскостных изображений, для фиксирования лазерами голограмм и т. д. Вследствие простоты и экономичности, возможности регулирования и дозировки освещения подобные методы нашли значительное распространение в полиграфической промышленности для изготовления печатных форм различных видов, получения фотографических изображений и др.

Несомненный перспективный интерес, например для получения объемных изображений методами голографии, представляет иницирование фотополимеризации с помощью лазерного излучения [9], позволяющего создать направленные световые потоки огромной мощности в очень узких спектральных интервалах.

Скорость фотополимеризации зависит от природы мономеров и достигает значительной величины у винилиденхлорида, винилметилкетона, метилметакрилата, хлоропрена и некоторых других мономеров; стирол и α -метилстирол полимеризуются под влиянием света медленнее.

Радиационная полимеризация [10, 11], или иницирование ионизирующим облучением, во многом напоминает фотополимеризацию. Скорость реакции пропорциональна квадратному корню из интенсивности облучения (при интенсивности не более 100 рентген в 1 мин), скорость иницирования не зависит от температуры, и молекулярная масса образующегося полимера растет с повышением температуры. Облучение проводится α -, β - и γ -лучами, ускоренными электронами, протонами, нейтронами и т. д., а возникающие при этом свободные радикалы иницируют полимеризацию.

Вместе с тем можно было ожидать достаточно существенных отличий, так как вследствие более высокой энергии ионизирующего излучения по сравнению с ультрафиолетовым расщепление возбужденных частиц (AB^+ или AB^*) должно было привести не только к возникновению свободных радикалов, но и катионов с одновременным выбросом электронов:



Кроме того, выброшенные электроны, растратившие большую часть своей кинетической энергии на возбуждение и ионизацию других молекул, могут быть захвачены нейтральными молекулами или ионами B^+ с образованием радикалов или анионов:

- 1) $B^+ + e^- \longrightarrow B^\bullet$
- 2) $AB + e^- \longrightarrow AB^- \longrightarrow \dot{A} + B^-$
- 3) $B^- \longrightarrow \dot{B} + e^-$

Отсутствие ионной полимеризации несмотря на наличие таких ионов объясняли небольшим периодом жизни их по сравнению с

временем роста полимерной цепи. Однако дальнейшие исследования показали, что в условиях, обеспечивающих достаточную стабильность ионов (низкая температура, подходящий растворитель и т. д.), особенно при высоких дозах облучения, возможна ионная полимеризация, которая к тому же протекает с большой скоростью и с образованием полимеров высокой молекулярной массы*.

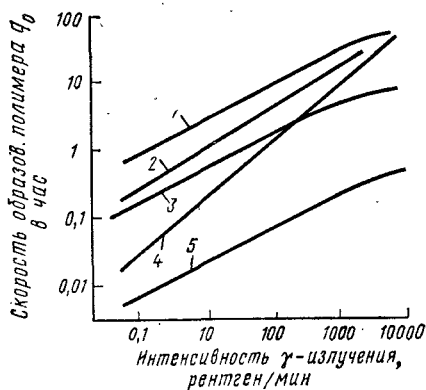
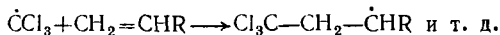
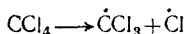


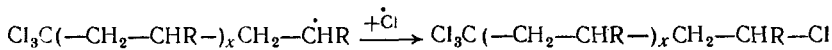
Рис. 21. Скорость радиационной полимеризации различных мономеров: 1 — винилацетат; 2 — винилхлорид; 3 — метилметакрилат; 4 — акрилонитрил; 5 — стирол (по оси ординат откладывается скорость образования полимера, % в 1 ч)

Отличительной особенностью радиационной полимеризации является ее универсальность: широкий круг охватываемых объектов, возможность проведения полимеризации при любых фазовых состояниях мономера и самых различных условиях в большом температурном интервале по радикальному, анионному или катионному механизму.

Влияние интенсивности γ -излучения на скорость полимеризации различных мономеров показано на рис. 21. Максимальная скорость полимеризации наблюдается у винилацетата, а минимальная — у стирола. В тех случаях когда молекулы растворителя при облучении легко расщепляются на свободные радикалы, полимеризация в растворе протекает быстрее, чем в отсутствие растворителя:



Однако при увеличении количества растворителя резко возрастает число свободных радикалов, обрывающих цепь, что ведет к снижению молекулярной массы полимера:

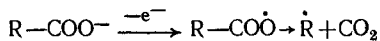


Радиационная полимеризация сопровождается деструкцией образовавшихся макромолекул и отщеплением от полимерной цепи подвижных атомов и групп. Радиационным методом можно получить полимеры из мономеров, мало склонных к полимеризации (например, аллиловый спирт и его производные), полимеризовать карбонильные соединения, нитрилы, изоцианаты, элементарноорганические и неорганические мономеры; приготовленные таким путем продукты не содержат следов инициаторов и поэтому пригодны для применения в медицине и электронике.

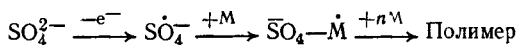
* В некоторых случаях наложенное на систему сильное электрическое поле порядка 1 кВ/см, увеличивающее выход ионов, ускоряет полимеризацию, не влияя, однако, на степень полимеризации [12].

При электрохимическом иницировании [13] активные центры, вызывающие полимеризацию (свободные радикалы, катионы, анионы, ион-радикалы) возникают под действием электрического тока. По типу электродного процесса различают анодное окисление или катодное восстановление; в иницировании могут участвовать электрохимические инициаторы (часто это ионы, добавляемые для повышения электропроводности системы).

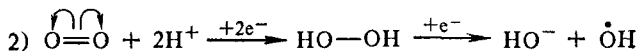
Примером применения анодного окисления является известная реакция Кольбе, где в роли инициатора, источника свободных радикалов, выступают анионы алифатических карбоновых кислот:



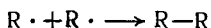
Полученные таким путем радикалы \dot{R} способны иницировать радикальную полимеризацию таких мономеров, как стирол, бутадиев, изопрен, винилацетат, метилметакрилат, винилхлорид. При аналогичном окислении иона SO_4^{2-} активными центрами полимеризации являются уже не радикалы, а анион-радикалы:



В случае катодного восстановления электрохимическими инициаторами могут служить ионы водорода, протонированные мономеры, кислород и т. д.:



Подобные методы радикального иницирования обычно приводят к низким выходам полимера, так как радикалы вследствие наличия непарного электрона легко адсорбируются на электроде, не проникая в глубь раствора, где находится основная масса мономера; вместо этого они димеризуются (рекомбинируют) на поверхности электрода:



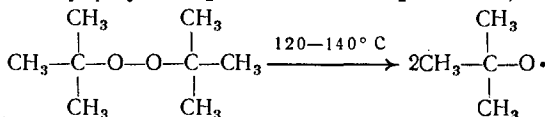
Эти затруднения не возникают при электрохимической ионной полимеризации (с. 147), когда иницирующие частицы, заряженные одноименно с электродом (катионные образуются на аноде, а анионные и анион-радикальные — на катоде), отталкиваются от его поверхности и друг от друга.

Рассмотренные до сих пор способы возбуждения радикальной полимеризации не нашли, как правило, широкого применения вследствие малой скорости иницирования, низкого выхода и протекания таких побочных процессов, как деструкция. Поэтому на практике полимеризацию чаще всего проводят в присутствии специально добавленных веществ — *инициаторов* [14], легко распадающихся на свободные радикалы в условиях полимеризации (в большинстве случаев

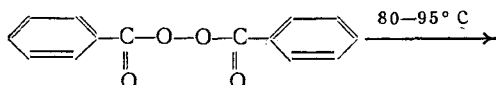
за счет термического гомолитического расщепления слабых химических связей). Среди инициаторов наибольшее распространение получили соединения перекисной природы (перекись водорода, перекись бензоила, гидроперекиси бутила и изопропилбензола, перекись третичного бутила, перэферы вида $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O-R'$, персульфаты и др.)



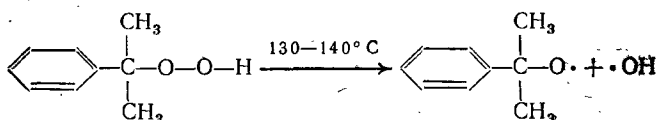
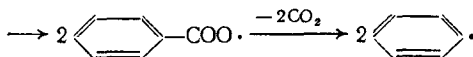
и азо- и диазосоединения (динитрил азоднизомаэляной кислоты, тетраэны общей формулы $R_2N-N=N-NR_2$ и т. д.):



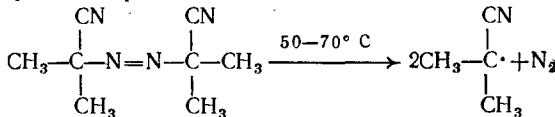
перекись *трет*-бутила



перекись бензоила



гидроперекись изопропилбензола



динитрил азоднизомаэляной кислоты
(«азонитрил», «динииз»)

Для большинства применяющихся в практике инициаторов энергия активации гомолитического разложения близка к энергии разрываемой связи и находится в пределах 125,6—146,5 кДж/моль (30—35 ккал/моль). В случае азосоединений, где прочность связи $C-N$ достаточно велика (293 кДж/моль или 70 ккал/моль), легкость расщепления обусловлена высокой устойчивостью образующихся при этом молекул азота.

При экспериментальных исследованиях целесообразно подбирать инициаторы и условия таким образом, чтобы период полураспада инициатора (логарифм его снижается линейно с возрастанием температуры — см. рис. 22) был того же порядка, что предполагаемое время реакции*. В производственных условиях инициатор должен расщепляться при температуре полимеризации достаточно быстро (соответствующая константа скорости реакции

* Особенно удобны азосоединения типа «азонитрила», у которых скорость распада не зависит от природы растворителя и строго подчиняется кинетическому закону первого порядка.

находится, как правило, в диапазоне 10^{-4} — 10^{-6} с $^{-1}$) и быть доступным соединением, устойчивым при комнатной температуре. Например, при 50—70°С обычно применяется азонитрил, при 80—90°С — перекись бензоила, а при 120—140°С — перекись трет-бутила. Иногда, когда необходимо повышать температуру для завершения полимеризации, целесообразно пользоваться несколькими инициаторами, вводя их в реакцию на различных этапах ее, как это делается в производстве полимеров на основе олигоэфиракрилатов (см. с. 269).

Расщепление инициаторов можно вызвать не только нагреванием (термоинициаторы), но и действием света (фотохимические инициаторы), электрического тока (электрохимические инициаторы, см. с. 91) и ионизирующего излучения (радиохимические инициаторы).

В качестве фотохимических инициаторов применяют кроме перекисей, азосоединений и других обычных инициаторов еще карбонильные соединения, галогеналкилы, металлорганические соединения, а также соединения других классов;

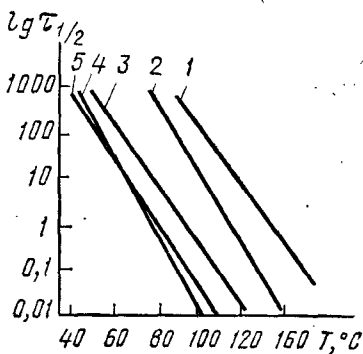
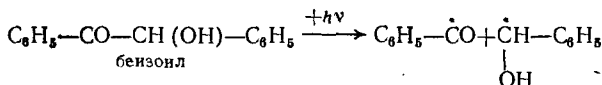
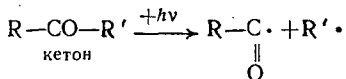


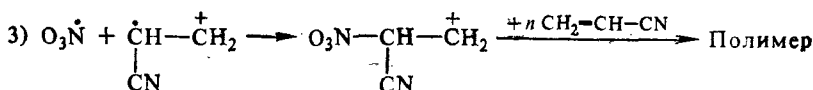
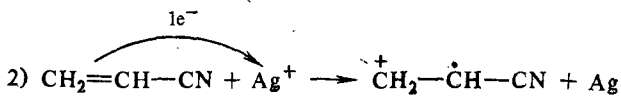
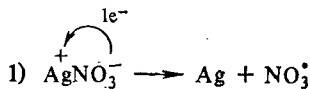
Рис. 22. Зависимость периода полураспада ($\tau_{1/2}$) некоторых инициаторов от температуры:

1 — перекись трет-бутила; 2 — пербензоат трет-бутила; 3 — перекись бензоила; 4 — азонитрил; 5 — персульфаты



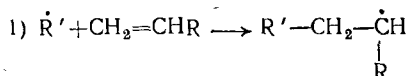
Радиохимическими инициаторами могут служить некоторые растворители, такие, как CCl_4 (см. с. 90).

Хотя азотнокислое серебро способно расщепляться на свободные радикалы под действием света, оно, по-видимому, благоприятствует фотополимеризации по катионному механизму [15]:

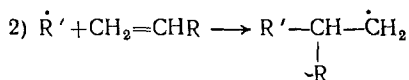


Вероятно, сначала образуется комплекс, в котором ион Ag^+ координирован с двойной связью или группой CN мономера; вследствие этого акрилонитрил, обычно являющийся акцептором электронов, выступает как донор.

Первичные свободные радикалы, полученные в результате распада инициатора, присоединяют молекулу мономера с образованием новых радикалов и т. д.:



или



В большинстве случаев строение начального радикала отвечает схеме 1, так как она требует меньшей энергии активации, чем схема 2; кроме того, при реакциях по схеме 2 имеются стерические препятствия, которые могут быть достаточно велики при значительном объеме радикала R' или R .

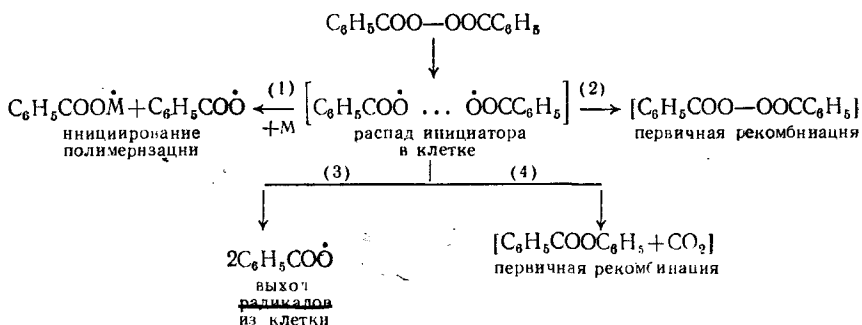
В соответствии с приведенным механизмом действия инициатора он расходуется во время реакции, и макромолекула должна содержать осколки его, что было неоднократно подтверждено экспериментально. В этом отношении иницированная полимеризация принципиально отличается от каталитических реакций.

Как показали исследования, проведенные для сравнения количества распавшегося инициатора с числом его осколков, вошедших в состав полимера, не все радикалы, образовавшиеся из инициатора (первичные свободные радикалы), инициируют полимеризацию. В связи с этим возникло понятие *эффективности иницирования*, представляющее собой долю полученных при распаде инициатора свободных радикалов, участвующих в иницировании. Эффективность иницирования f обычно колеблется в пределах 0,3—0,8, иногда достигая единицы.

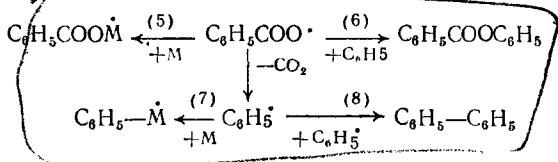
При диссоциации инициатора в жидкой среде образовавшаяся пара радикалов оказывается в «клетке», состоящей из молекул мономера и окружающей пару со всех сторон. Приняв минимальное расстояние r , необходимое для диссоциации, равным ван-дер-ваальсову диаметру радикалов ($\sim 4 \cdot 10^{-8}$ см), и коэффициент диффузии $D = 10^{-5}$ см²/с, можно рассчитать среднюю продолжительность жизни этих частиц по формуле Эйнштейна $\tau = \frac{1}{6} \frac{\bar{r}^2}{D}$ (где \bar{r}^2 — среднее квадратичное расстояние); τ оказывается равной приблизительно 10^{-10} с. В течение этого времени радикалы находятся в непосредственной близости друг к другу и могут рекомбинировать. Подобное явление называется *первичной рекомбинацией* или *клеточным эффектом* (эффект Франка — Рабиновича) и может приводить к образованию исходной молекулы инициатора или других продуктов нерадикальной природы.

В дальнейшем вследствие беспорядочного диффузионного движения молекул увеличивается расстояние между первичными радикалами и уменьшается возможность их вторичного столкновения. Тем не менее вероятность рекомбинации, как показывают расчеты, остается намного больше вероятности присоединения радикалов к менее реакционноспособным мономерным молекулам. Это значит, что прореагируют с мономером и войдут в состав полимерной цепи только те радикалы, которым удалось избежать первичной рекомбинации.

Как пример подобных явлений рассмотрим в схематическом виде расщепление перекиси бензоила в присутствии мономера М (клетка изображена квадратными скобками):



В результате рекомбинации получается или исходная перекись, или устойчивый фенолбензоат, не способный расщепляться на свободные радикалы в обычных условиях. Вероятность протекания процесса (4) достаточно велика, так как константа скорости взаимодействия радикалов составляет величину порядка 10^7 л/(моль·с), а концентрация радикалов в клетке достигает 10 моль/л. У реакций присоединения типа (1) константа скорости значительно меньше — $10-10^5$ л/(моль·с). Радикалы, вышедшие из клетки в результате диффузии, могут также (непосредственно или после отщепления CO_2) рекомбинировать [реакция (6) и (8)] или инициировать полимеризацию [реакции (5) и (7)]:



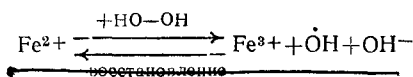
Но так как концентрация мономера (0,1—10 моль/л) гораздо больше концентрации радикалов (10^{-8} моль/л), практически будет иметь место только инициирование. Таким образом, главным фактором, приводящим к пониженной эффективности инициирования, является дезактивация первичных радикалов вследствие образования устойчивого фенолбензоата — реакция (4). Иногда уменьшение концентрации мономера при низких концентрациях его также вы-

Среди других методов следует отметить использование стабильных радикалов типа дифенилпикрилгидразила (см. с. 83), которые присоединяют осколки инициатора раньше, чем они успевают инициировать полимеризацию.

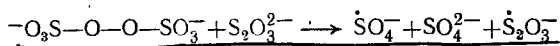
Более общий характер носит метод «мертвых концов» А. Тобольского [16], основанный на изучении зависимости глубины полимеризации (p) от времени при различных исходных концентрациях инициатора. Этот метод позволяет также вычислить константу распада инициатора, учесть передачу цепи на инициатор и некоторые другие особенности процесса иницирования.

Хотя скорость распада перекисных и гидроперекисных инициаторов, а также скорость полимеризации можно увеличить повышением температуры, такое же ускорение достигается и введением в реакционную среду восстановителей [17] (ионы Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cu^{+} , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $S_2O_3^{2-}$ и др.), играющих роль промоторов или активаторов (окислительно-восстановительная, или редокс-полимеризация). Это объясняется резким снижением энергии активации образования свободных радикалов от величин порядка 125—170 кДж/моль, характерных для обычного термического расщепления инициатора, приблизительно до 42 кДж/моль. При использовании перекиси водорода и солей железа (II) образуются в

результате реакции свободные радикалы $\dot{O}H$; если, как это нередко делается, ввести в систему еще дополнительные восстановители (можно также применять катодное восстановление, см. с. 91), переводящие Fe^{3+} снова в Fe^{2+} , можно сократить количество применяемой соли и в значительной мере устранить отрицательное влияние ее на стойкость полимера к окислительной деструкции:

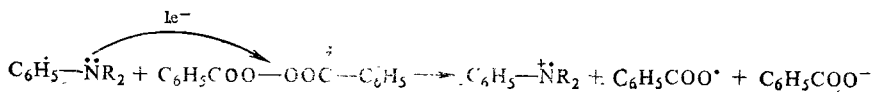


При замене перекиси водорода персульфатами и соли железа тиосульфатами протекает аналогичная реакция, но в этом случае получается вместо свободного радикала анион-радикал $\dot{S}O_4^-$, который иницирует дальнейшую полимеризацию:



Активные радикалы получают и путем окисления различных органических соединений ионами Se^{4+} или V^{5+} , что используется для синтеза привитых сополимеров (с. 278).

При полимеризации в органических средах восстановителем перекисей ацилов могут служить третичные жирноароматические амины:



В большинстве случаев скорость инициированной полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора (с. 116), чем этот процесс и отличается от каталитических реакций, где скорость пропорциональна первой степени концентрации катализатора.

О скорости инициирования (при любом методе) можно судить по скорости расхода мономера при полимеризации, если известна средняя степень полимеризации \bar{x} . Каждый возникший при инициировании радикал присоединяет в среднем \bar{x} молекул мономера. Если число молекул инициатора, диссоциирующих в единицу времени, — скорость инициирования* — равно v_i , то количество радикалов, образующихся за этот же период, будет $2v_i$, так как одна молекула дает два радикала; вступая в реакцию, они присоединяют $2v_i\bar{x}$ молекул мономера. Но это произведение представляет собой расход мономера в единицу времени или общую скорость полимеризации V . Следовательно, $V = 2v_i\bar{x}$ или $v_i = \frac{V}{2\bar{x}}$.

В случае редокс-полимеризации, когда из одной молекулы инициатора получается обычно только один активный радикал, и обрыва цепи путем диспропорционирования (с. 103), приводящего к образованию макромолекулы с одним осколком инициатора на конце, получаем $v_i = \frac{V}{x_c}$.

Для экспериментального определения v_i лучше всего пользоваться методом ингибирования (см. с. 112).

Величина энергии активации инициирования зависит от способа инициирования: при фотополимеризации она близка к нулю, при полимеризации метилметакрилата, инициированной окислительно-восстановительной системой, содержащей перекись бензоила, она равна 52 кДж/моль.

Рост макрорадикалов. Обычно процесс роста цепи длится всего несколько секунд и заканчивается ее обрывом**. Хотя скорость полимеризации на начальных этапах реакции и является постоянной величиной, она падает по мере возрастания вязкости системы в результате образования значительных количеств полимера. В частности, константа скорости роста макрорадикалов винилацетата после полимеризации 57% мономера в 3 раза меньше, чем в начале реакции, и в 22 раза меньше, когда этот процент достигает 65. Энергия активации роста макромолекул имеет величину порядка 21—34 кДж/моль, что в 4—5 раз меньше энергии активации образования начальных радикалов при обычном перекисном инициировании.

* Инициирование фактически складывается из двух процессов: гомолитический распад инициатора на свободные радикалы и присоединение их к мономеру; но так как вторая реакция обычно протекает гораздо быстрее первой, можно отождествлять v_i со скоростью расщепления инициатора.

** Числовые значения констант скорости роста для некоторых мономеров приведены в табл. 13.

До наступления изменения константы скорости роста цепи средняя молекулярная масса полимера практически не зависит от времени полимеризации. Однако при наличии в реакционной среде примесей, способных реагировать с макрорадикалами, степень полимеризации вначале будет иметь пониженное значение, а после израсходования примесей приобретает нормальную величину.

Обрыв цепи. В радикальной полимеризации процесс, приводящий к насыщению свободной валентности и не сопровождающийся возникновением нового радикала, называется обрывом цепи. Так как он может произойти на любой стадии роста цепи, продукт полимеризации состоит из макромолекул различной длины, чем и объясняется полидисперсность синтетических полимеров. Характер молекулярномассового распределения зависит от механизма обрыва и от кинетической схемы полимеризации. Если она известна, можно найти функцию распределения и, наоборот, зная функцию распределения, можно судить о механизме полимеризации.

В зависимости от величины, активности и строения макрорадикала, от вязкости среды, температуры, состава реакционной смеси и других факторов механизм обрыва может быть различным:

1) растущие макрорадикалы присоединяются друг к другу (рекомбинация);

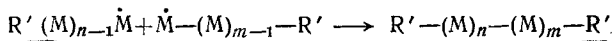
2) радикалы диспропорционируются;

3) продукты распада инициатора присоединяются к радикалу (обрыв на инициаторе, наблюдающийся, когда обычный обрыв затруднен);

4) ингибиторы присоединяются к радикалу (обрыв на ингибиторе) и т. д.

Каждый из приведенных видов обрыва характеризуется своей константой скорости (k_0), на которую могут оказать большее или меньшее влияние перечисленные факторы; при наличии нескольких механизмов будет преобладать тот, скорость которого больше.

При рекомбинации макрорадикалы, сталкиваясь своими активными концами, соединяются в неактивную макромолекулу, на концах которой находятся осколки инициатора (при иницированной полимеризации):



(здесь M — мономерный остаток).

По мере возрастания вязкости среды возможность встречи макрорадикалов своими реакционноспособными концами становится все меньше и меньше, вследствие чего падает вероятность обрыва путем рекомбинации. Как показывают расчеты, для полимеризации винилацетата в отсутствие растворителей или разбавителей скорость обрыва при рекомбинации после реагирования 65—70% мономера примерно в 100 раз меньше, чем при 20%. Благодаря этому падению скорости резко возрастает время «жизни» радикалов, которое при степени превращения мономера, равной 80%, достигает 30 с.

Если прервать полимеризацию хлоропрена при помощи охлаждения, то макрорадикалы долго не исчезают из реакционной массы* (С. С. Медведев); более того, после длительной выдержки при пониженной температуре и вторичного нагревания реакционной массы до первоначальной температуры полимеризация возобновляется с прежней скоростью.

Длительная «жизнь» макрорадикалов связана не с большой энергией активации рекомбинации, которая близка к нулю, а с низкой скоростью диффузии малоподвижных макрорадикалов в вязкой среде и большим значением A в уравнении Аррениуса

$$K = Ae^{-E/RT},$$

отражающем малую вероятность столкновения макрорадикалов своими активными концами.

В соответствии с уравнением Смолуховского число встреч двух молекул жидкости равно

$$z = K_D C_A C_B,$$

но так как $K_D = 4\pi RD$, $z = 4\pi RDC_A C_B$, где K_D — константа скорости встреч; C_A и C_B — соответствующие концентрации сталкивающихся частиц; R — расстояние между центрами тяжести молекул при встрече; D — сумма коэффициентов диффузии молекул А и В. Если перейти к обычным макроскопическим единицам, т. е. выразить C_A и C_B в моль/л, D — в см²/с, и принять $R = 5 \cdot 10^{-8}$ см, то

$$K_D \approx 4 \cdot 10^{14} D \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

Для низкомолекулярных веществ $D = 10^{-5}$ см²/с, $K_D = 4 \cdot 10^9$ л/(моль · с).

Так как константа скорости реакции таких веществ значительно меньше этой величины, скорость гомогенных реакций низкомолекулярных соединений не лимитируется диффузией. Подобная же картина наблюдается при росте полимерной цепи (по крайней мере при малой глубине полимеризации), когда большая скорость диффузии молекул мономера обеспечивает достаточное число встреч, несмотря на малую подвижность макрорадикала.

При рекомбинации полимерных радикалов и малой глубине полимеризации можно принять $D = 10^{-7}$ см²/с и $K_D \approx 10^7$ л/(моль · с).

Ввиду того что константа скорости обрыва цепи k_0 имеет примерно такой же порядок величины, сравнительно небольшое снижение D вследствие возрастания вязкости при полимеризации должно сильно отражаться на скорости рекомбинации. Этот, по-видимому, и объясняется резкое возрастание длительности «жизни» макрорадикалов при больших глубинах полимеризации.

* Сравнительно высокие концентрации свободных радикалов в глубоко запolyмеризованном метилметакрилате были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса.

Вследствие того что k_0 [обычно 10^8 — 10^9 л/(моль·с)] на несколько порядков превышает константу скорости роста цепи k_p [10^2 — 10^4 л/(моль·с)], можно ожидать обрыва на самых ранних стадиях роста макрорадикала; успешное протекание радикальной полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений обусловлено низкой концентрацией свободных радикалов, а также тем, что скорость реакции зависит от k_p в первой степени, а от k_0 только в степени $1/2$ (см. ниже).

Возросшим периодом существования макрорадикалов объясняется явление резкого самоускорения полимеризации на более поздних этапах ее — геле-эффект, или эффект Тромсдорфа*. Геле-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера. Действительно, удлинение «жизни» растущих радикалов неизбежно приводит к возрастанию их концентрации в реакционной смеси, а это, в свою очередь, к увеличению количества мономерных молекул, присоединяющихся к ним в единицу времени, т. е. к повышению общей скорости полимеризации; одновременно вследствие более позднего обрыва цепи макрорадикалов растет степень полимеризации.

Величина наблюдаемого самоускорения и глубина реакции, при которой оно наступает, колеблется в довольно широких пределах и зависит от природы мономера, молекулярной массы полимера, температуры полимеризации, наличия инертных растворителей и т. д. У метилакрилата при 30°C самоускорение заметно уже при глубине полимеризации, меньшей 1%, у метилметакрилата (30°C) — при 15%, а у стирола (50°C) — при 50%. По мере течения полимеризации одновременно возрастает скорость ее, которая у метилметакрилата (50°C) достигает максимума при глубине реакции порядка 60%. Сразу же после этого вся реакционная масса застывает в гель и скорость полимеризации резко падает, так как передвижение мономерных молекул** в такой вязкой системе встречает большое сопротивление; при снижении содержания мономера в геле приблизительно до 15% реакция прекращается. Однако она может быть практически доведена до конца, если разбавить систему инертным растворителем.

Особенно велико значение геле-эффекта в тех случаях, когда гелеобразование наступает на ранних стадиях полимеризации, например при получении сетчатых полимеров.

* Благодаря самоускорению нарушается условие стационарного режима, вследствие чего для описания полимеризационного процесса на более поздних стадиях его требуются иные, более сложные уравнения, чем рассмотренные на с. 85 и 116 [18].

** До образования геля самоускорение связано главным образом с уменьшением константы скорости реакции обрыва (k_0). Экспериментальные данные, полученные при фотополимеризации метилметакрилата, показали, что при 35%-ной глубине реакции константа скорости реакции роста цепи k_p практически не отличается от первоначального значения, хотя величина k_0 составляет всего 1% от исходной.

Гель-эффект во многом напоминает гетерофазную полимеризацию [19], при которой процесс образования полимера протекает в двух или более фазах (или на поверхности, разделяющей их). У гетерофазной полимеризации, как и при гель-эффекте, наблюдается в ходе реакции самоускорение и возрастание молекулярной массы, обусловленные накоплением в системе долгоживущих радикалов.

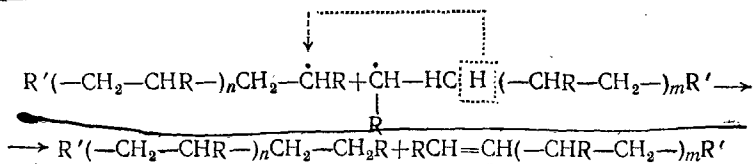
Полимеризация в каждой фазе характеризуется своими собственными кинетическими параметрами, скоростями и механизмами обрыва и т. д., от которых зависит молекулярно-массовое распределение полимера. Поэтому экспериментальные кривые распределения являются как бы наложением двух или более индивидуальных и имеют соответствующее число максимумов. В зависимости от количества максимумов различают бимодальные распределения и кривые, тримодальные, полимодальные и т. д.

В качестве примеров можно привести полимеризацию акрилонитрила, винилхлорида, винилиденхлорида и других мономеров, полимеры которых нерастворимы в собственном мономере, полимеризацию таких газообразных мономеров, как этилен, и ведение реакции в среде, растворяющей мономер, но не полимер (например, полимеризация стирола в метаноле или метилметакрилата в гексане).

В таких случаях высокомолекулярное соединение по мере своего образования отделяется от газообразной или жидкой фазы в виде твердых частиц, содержащих «захваченные» радикалы (их можно обнаружить и идентифицировать методами ЭПР), которые возникли и начали свой рост в другой фазе. Будучи иммобилизованными в твердом полимере и к тому же свернутыми в клубок, внутри которого «спрятаны» активные концы цепей (этому благоприятствует очень слабая сольватация растущих частиц мономером или растворителем — см. с. 578), макрорадикалы не способны к бимолекулярному обрыву, хотя могут присоединять более подвижные молекулы мономера, адсорбированные на поверхности твердой фазы или диффундировавшие в нее из жидкой или газообразной (поэтому такая иммобилизация сильнее снижает k_0 , чем k_p).

Скорость рекомбинации мало зависит от температуры, что связано с незначительной энергией активации этого процесса. Хотя повышение температуры увеличивает скорость диффузии макрорадикалов, достигаемый при этом эффект, по всей вероятности, недостаточен велик, чтобы значительно отражаться на скорости реакции.

При обрыве путем диспропорционирования один растущий радикал насыщается вследствие отщепления H, Cl и т. д. от второго радикала; в результате образуются две макромолекулы, одна из которых содержит двойную связь в концевом звене:

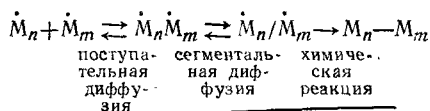


При таком механизме обрыва осколки инициатора будут находиться только на одном конце макромолекулы (в отличие от обрыва

путем рекомбинации, когда эти осколки имеются на обоих концах). В большинстве случаев обрыв происходит главным образом за счет рекомбинации из-за более высокой (на 21 кДж/моль) E_a диспропорционирования, обусловленной разрывом ковалентной связи С—Н или С—Х. В соответствии с формулой $d \ln K/dT = E/RT^2$, повышение температуры поэтому больше ускоряет диспропорционирование, чем рекомбинацию. Кроме того, диспропорционированию благоприятствует наличие на концах растущих цепей разветвлений, стерически затрудняющих рекомбинацию.

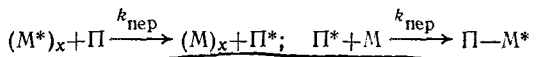
При полимеризации стирола вплоть до 80°C обрыв осуществляется только за счет рекомбинации, что доказано наличием осколков радиоактивного инициатора на обоих концах макромолекулы. В случае винилацетата преобладает, наоборот, диспропорционирование.

Выше отмечалась решающая роль диффузии макрорадикалов друг к другу при обрыве цепи. Вместе с тем расчеты, проведенные для ряда мономеров (метилметакрилат, метилакрилат, акрилонитрил, винилацетат, стирол) с помощью уравнения Смолуховского (с. 101), привели к значениям k_0 , превышающим экспериментально найденные на 3 порядка [$\sim 10^{10}$ вместо приблизительно 10^7 л/(моль·с)]. Как показали дальнейшие исследования, хорошее согласие с экспериментом достигается, если учесть, что лимитирующим этапом, определяющим скорость стадии обрыва, должно быть движение друг к другу не макрорадикалов в целом (поступательная диффузия), а отдельных участков, сегментов их (сегментальная диффузия):



Совершенно очевидно, что без такой сегментальной диффузии невозможно сближение радикальных концов двух цепей до расстояния, необходимого для их химического взаимодействия. Следовательно, решающее значение для обрыва цепи имеет сегментальная диффузия.

Передача цепи. Реакция передачи цепи состоит в переносе активного центра, возбуждающего полимеризацию, от растущей полимерной цепи M_x на другую частицу, которая называется передатчиком цепи (П):



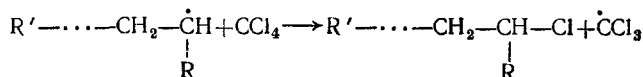
При этом получается новая частица $П^*$, способная инициировать полимеризацию, и неактивная, «мертвая» макромолекула $(M)_x$. Скорость передачи цепи описывается кинетическим уравнением

$$v_{пер} = k_{пер} [(M^*)_x] [П].$$

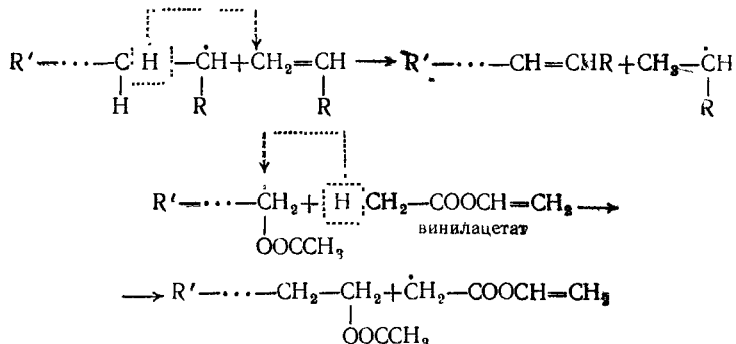
В случае радикальной полимеризации частицы $(M^*)_x$, $П^*$ и $П - M^*$ являются свободными радикалами.

Так же, как и при обрыве цепи, возможно несколько способов передачи ее:

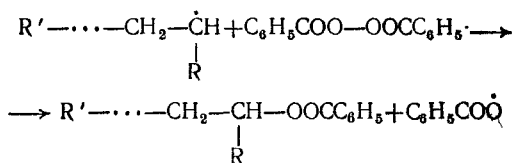
1) передача цепи на растворитель



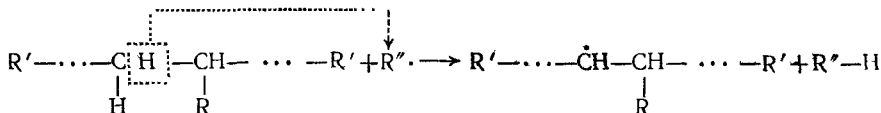
2) передача цепи на мономер



3) передача цепи на инициатор



4) передача цепи на полимер



Если реакционная способность новых радикалов, возникших при передаче цепи, мало отличается от активности первоначальных, то передача цепи не окажет существенного влияния на скорость полимеризации, но вызовет снижение молекулярной массы полимера из-за более раннего обрыва цепи растущего радикала

Майо получил на примере термической полимеризации стирола количественную характеристику передачи цепи на растворитель (или другой специально добавленный передатчик), построив графическую зависимость величины, обратной средней степени полимеризации $1/\bar{x}_n$, от соотношения концентрации растворителя [S] и мономера [M]. Полученные при этом прямые (рис. 23) отвечают уравнению

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{(\bar{x}_n)_0}, \quad (\text{III.1})$$

где \bar{x}_n и $(\bar{x}_n)_0$ — средние степени полимеризации соответственно в присутствии и в отсутствие растворителя. Величина C_s , определяемая по наклону прямых и представляющая собой отношение константы скорости передачи цепи на растворитель ($k_{пер.с}$) и константы скорости роста цепи (k_p), называется константой переноса цепи: $C_s = k_{пер.с}/k_p$. При известных C_s (табл. 3) и k_p можно, вычислив $k_{пер.с}$, судить о подвижности тех или иных атомов или групп в молекуле растворителей и других аналогичных передатчиков (см. табл. 4).

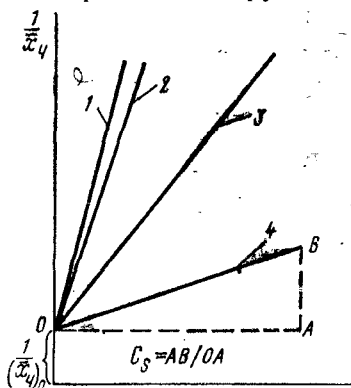
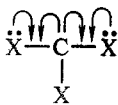


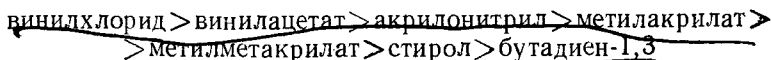
Рис. 23. Термическая полимеризация стирола при 100°C в присутствии различных количеств ароматических растворителей:
1 — изопропилбензол; 2 — этилбензол;
3 — толуол; 4 — бензол

личием сравнительно слабых связей C—X (X — галоген), но и высокой устойчивостью образующегося радикала $\dot{C}X_3$, стабилизированного в результате делокализации непарного электрона:



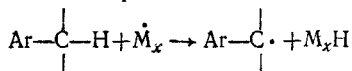
Особенно велики значения C_s у меркаптанов из-за относительно низкой прочности связи сера — водород.

Наряду с активностью передатчика сильное влияние на реакцию передачи цепи оказывает реакционная способность растущих радикалов, которая в зависимости от природы исходных мономеров обычно падает в ряду



(как правило, $k_{пер}$ снижается с уменьшением активности радикала.) При $k_{пер} \gg k_p$ высоких концентрациях растворителей, молекул которых содержат подвижный водород или галоген, и повышенных температурах скорость передачи цепи настолько возрастает, что эта

✓ Низкое значение C_s у бензола, где передача цепи, возможно, связана с отрывом от растущего радикала водорода и последующим переходом его к мономеру, обусловлено энергетической невыгодностью нарушения устойчивой ароматической системы; передача за счет отщепления водорода от гептана затруднена большой прочностью связи C—H. Возрастание C_s при переходе к толуолу, несомненно, объясняется повышенной подвижностью α -водорода в боковых цепях:



Большие значения C_s для CCl_4 и $СВг_4$ обусловлены не только наличием

реакция становится преобладающей; при этом вместо высокомолекулярных соединений образуются сравнительно низкомолекулярные вещества с концевыми группами, состоящими из продуктов расщепления растворителя, — реакция теломеризации, широко используемая для синтеза олигомеров.

Передача на мономер и инициатор, а также ее влияние на степень полимеризации учитываются с помощью соответствующих кон-

Таблица 3

Константа $C_S \cdot 10^4$ для различных мономеров и передатчиков цепи при 60°C

Передатчик (растворитель)	Мономеры				
	стирол	ММА	МА*	НАК	ВА
C_6H_6	0,018	0,075	0,045	2,46	3
$C_6H_5-CH_3$	0,125	0,525	2,73	5,83	21
CCl_4	90	2,4	1,25	0,85	$> 10^4$
$СВг_4$	$1,36 \cdot 10^4$	$0,33 \cdot 10^2$	$0,4100 \cdot 10^4$	—	$39 \cdot 10^4$
$n-C_4H_9SH$	$22 \cdot 10^4$	$0,67 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^4$	—	$48 \cdot 10^4$
C_7H_{16}	0,42	—	—	—	17,0

Условные обозначения: ММА — метилметакрилат; МА — метилакрилат; НАК — акрилонитрил; ВА — винилацетат.

* При 80°C.

стант переноса $C_M = \frac{k_{пер.м}}{k_p}$ и $C_{II} = \frac{k_{пер.и}}{k_p}$ ($k_{пер.м}$ и $k_{пер.и}$ — константы скорости передачи цепи на мономер и на инициатор), которые опре-

Таблица 4

Значения $k_{пер.с}$ [л/(моль·с)] при 60°C для некоторых мономеров

Передатчик (растворитель)	Мономеры*				
	стирол	ММА	МА	НАК	ВА
C_6H_6	0,00034	0,0020	0,084	0,25	0,50
$C_6H_5-CH_3$	0,0024	0,0087	0,50	0,60	3,55
CCl_4	1,75	0,047	0,23	0,084	2500
$СВг_4$	420	140	515	190	66000
$n-C_4H_9SH$	4200	340	2130	—	81000

* Условные обозначения те же, что и в табл. 3.

деляются аналогично тому, как это делалось в случае передачи цепи на растворитель.

Величина C_M в большинстве случаев невелика и колеблется для наиболее известных мономеров в пределах 10^{-5} — 10^{-4} , но у винилхлорида она достигает $6,25 \cdot 10^{-4}$ даже при 30°C. Значения C_{II} обычно значительно больше; у перекиси бензоила они равны 0,048—0,055 и 0,02 соответственно для стирола и метилметакрилата.

При высоких степенях превращения, применяющихся на практике, когда концентрация полимера достигает очень больших величин, передача цепи играет важную роль и может привести к образованию сильно разветвленных полимеров. Особенно ярко проявляется разветвление у винилацетата, что объясняется не только высокой активностью его радикалов, но также рассмотренными выше явлениями, связанными с передачей цепи на мономер (рис. 24).

Для количественного описания передачи цепи на полимер можно пользоваться соответствующей константой $C_{п}$, но нельзя применять ее непосредственно для выявления влияния этого процесса на \bar{x}_c с помощью уравнения Майо (с. 105), как это делалось в случае C_M и $C_{п}$; передача цепи на полимер не обязательно приводит к снижению степени полимеризации, которая может и увеличиваться в результате разветвления макромолекулы и появления новых боковых цепей. Однако $C_{п}$ представляет интерес для определения плотности разветвления ρ , т. е. среднего числа ветвлений, приходящихся на одно мономерное звено в полимерной молекуле, при помощи уравнения, выведенного П. Флори:

$$\rho = -C_{п} \left[1 + \frac{1}{\rho} \ln(1 - \rho) \right], \quad (III.2)$$

где ρ — степень завершенности реакции.

Количественная оценка $C_{п}$ связана с значительными экспериментальными трудностями. Если боковые цепи соединены с основной при помощи сложноэфирных связей, как, например, в случае поливинилацетата (с. 626), можно судить о величине $C_{п}$, исследуя продукты гидролиза; вместе с тем такой метод может привести к заниженным результатам, так как возможно параллельное протекание других процессов передачи цепи на полимер без участия группы $COOCH_3$, приводящих к возникновению стойкой к гидролизу связи ветвления с основной цепью. Лучшие результаты получаются при полимеризации стирола, меченного ^{14}C , в присутствии обычного линейного полистирола с последующим определением радиоактивных ветвлений. Перспективен прямой метод, основанный на применении ЯМР ^{13}C .

Для полистирола, полиметилметакрилата и ряда других полимеров экспериментально найденная величина $C_{п}$ равна приблизительно 10^{-4} . Расчет ρ с помощью формулы П. Флори при $C_{п} = 10^{-4}$ и $\rho = 80\%$ показал, что на каждые 10 000 заподимеризовавшихся молекул приходится одно ветвление, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для полистирола.

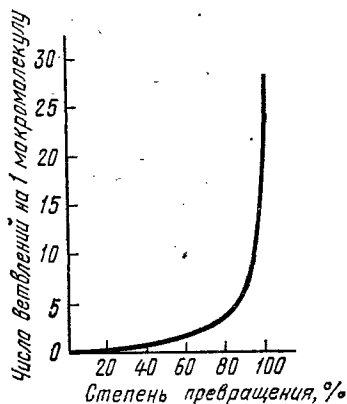


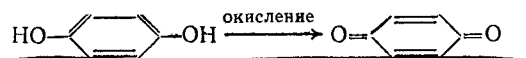
Рис. 24. Рост степени разветвления с увеличением глубины полимеризации винилацетата (при 60°C)

ИНГИБИТОРЫ И РЕГУЛЯТОРЫ

Явления обрыва и передачи цепи широко используются на практике для предотвращения преждевременной полимеризации при хранении мономеров и для регулирования процесса полимеризации. В первом случае к мономерам добавляются ингибиторы, или стабилизаторы, — вещества, вызывающие обрыв цепи и сами превращающиеся при этом в соединения, не способные инициировать полимеризацию. Кроме того, будучи легкоокисляющимися веществами, они разрушают перекиси, которые могут образоваться при взаимодействии мономера с атмосферным кислородом. Ингибиторами служат хиноны, ароматические амины и нитросоединения, фенолы, органические соли меди, железа, цинка, свинца, устойчивые свободные радикалы типа дифенилпикрилгидразила (с. 83) и т. д.

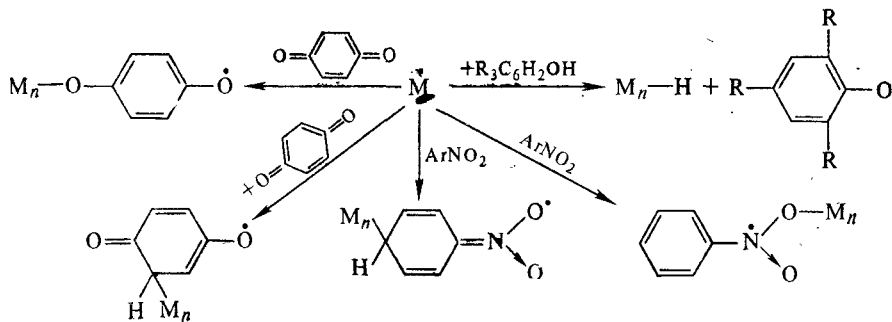
Эффект, вызываемый ингибитором, зависит от его природы, а также от строения мономера. Например 1,4-бензохинон, полностью останавливая полимеризацию стирола, только замедляет ее в случае метилакрилата и метилметакрилата.

Механизм действия [1, гл. 5] ингибиторов недостаточно ясен; лучше всего он изучен на примере гидрохинона, который выполняет функцию ингибитора только в присутствии кислорода (воздуха). При этом, по мнению некоторых исследователей, сначала образуется хинон:

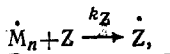


который затем взаимодействует со свободными радикалами или растущими цепями, превращая их в неактивные продукты. В результате подобных реакций резко сокращается концентрация свободных радикалов и полимеризация практически не осуществляется. Содержание таких радикалов в общей массе мономера очень незначительно, вследствие чего и необходимое количество ингибитора невелико. Аналогично, по-видимому, ведут себя другие ингибиторы.

При применении хинонов или ароматических ди- и тринитросоединений сначала, возможно, происходит присоединение растущих цепей (M_n) к кислороду или кольцу молекулы ингибитора, а в случае алкилзамещенных фенолов — передача цепи:



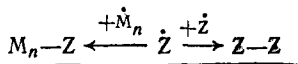
В общем виде все эти реакции могут быть представлены следующим образом:



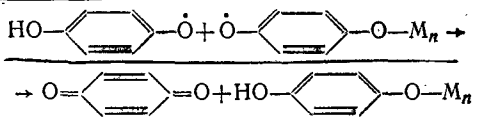
где Z — молекула ингибитора; k_z — константа скорости реакции и \dot{Z} — продукт ее. При этом

$$v_z = k_z [M_n] [Z] \quad (III.3)$$

Образовавшиеся новые радикалы, будучи недостаточно активными, чтобы инициировать полимеризацию, могут реагировать друг с другом (димеризация) или с растущими радикалами:



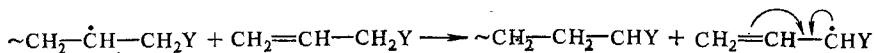
подвергаться диспропорционированию:



или вступать в другие реакции. Вследствие частичной регенерации ингибитора на одну молекулу ингибитора может приходиться одна или две оборванные цепи (в общем случае μ цепей).

Эффективность ингибитора характеризуется константой ингибирования $C_z = \frac{k_z}{k_p}$, а также коэффициентом μ . Величина C_z колеблется в широких пределах и сильно зависит от реакционной способности растущего радикала и ингибитора (табл. 5).

В некоторых случаях, например при радикальной полимеризации аллильных соединений, ингибитор возникает в самом ходе реакции (автоингибирование) в результате передачи цепи очень активными растущими радикалами на мономер — деградационная передача цепи:



Так как образовавшиеся аллильные радикалы, стабилизированные сопряжением непарного электрона с π -электронами двойной связи, не способны инициировать полимеризацию, реакция быстро прекращается с образованием низкомолекулярного полимера.

Этот механизм подтверждается тем, что дейтерированный аллил-ацетат $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CD}_2 - \text{OOCCH}_3$ полимеризуется в 1,9—2,9 раза быстрее обычного ацетата.

Ингибиторы используются для предотвращения полимеризации при синтезе и перегонке мономеров*, при проведении химических реакций с ними и т. д. Если нагревать смесь мономера, инициатора

* Перед проведением полимеризации необходимо удалить ингибитор.

и ингибитора, то ингибитор, взаимодействуя с инициатором, постепенно разрушается. Время, необходимое для полного завершения этого процесса, называется индукционным периодом и обозначается через $\tau_{инд}$ (см. рис. 19, кривая б); индукционный период пропорционален концентрации ингибитора. По мере расходования ингибитора начинается полимеризация, но скорость ее значительно ниже, чем в отсутствие ингибитора.

В присутствии таких сильных ингибиторов, как дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), полимеризация не наблюдается до окончания индукционного периода; в течение этого времени все образовавшиеся

Таблица 5

Константа C_Z для некоторых мономеров и ингибиторов

Ингибитор	Мономер	C_Z	Температура, °С
<i>n</i> -Бензохинон	Метилметакрилат	4,5	60
<i>n</i> -Бензохинон	Стирол	518	50
Дифенилпикрилгидразил	Метилметакрилат	2000	44
Нитробензол	Метилметакрилат	0,0046	50
Нитробензол	Винилацетат	11,2	50
Кислород	Стирол	14600	50

радикалы (число их равно $v_i \tau_{инд}$) обрываются на ингибиторе. Если известны начальная концентрация его $[Z]_0$ и число молекул ингибитора, расходуемое на один обрыв (μ), можно рассчитать число возникших в системе радикалов $v_i \tau_{инд} = \mu [Z]_0$, используя ингибитор в качестве своеобразного счетчика их. Кроме того, приведенное равенство позволяет вычислить скорость иницирования; учитывая, что для ДФПГ $\mu = 1$, и определив $\tau_{инд}$ по времени, необходимому для исчезновения окраски (радикалы ДФПГ окрашены), находят v_i^* .

При производстве клеящих и пропитывающих составов полимеризацию останавливают при помощи ингибиторов на стадии образования промежуточных вязких продуктов и перед применением добавляют дополнительное количество инициатора, достаточное для взаимодействия с ингибитором и возбуждения дальнейшей полимеризации.

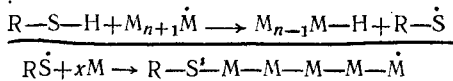
Наряду с ингибиторами, позволяющими полностью остановить полимеризацию, существуют замедлители, которые только уменьшают скорость ее. Механизмы действия замедлителей и ингибиторов, по-видимому, мало отличаются друг от друга, различие между ними носит скорее количественный, чем качественный характер. Ароматические нитро- и нитрозосоединения, в частности, относят иногда к слабым ингибиторам, а иногда к замедлителям.

* Постоянство отношения $\frac{[Z]_0}{\tau_{инд}}$ при различных $[Z]_0$ указывает на то, что обрыв при этом происходит только на ингибиторе и что практически исключен обрыв за счет взаимодействия растущих цепей между собой.

Действие регуляторов отличается от поведения ингибиторов тем, что активность новых радикалов, полученных в результате передачи цепи, такова, что их появление не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации. Однако, вызывая преждевременный обрыв материальной цепи, они снижают молекулярную массу полимера. Так как снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, применение последних дает возможность получать полимеры с желательным размером молекул.

Константа переноса эффективных регуляторов $C_{пер}$ близка к единице, т. е. константы скорости передачи цепи и роста ее примерно равны. В этом случае соотношение $[S]/[M]$ (с. 105) остается почти постоянным в течение всей реакции. Если $C_{пер}$ значительно меньше единицы, то для достижения нужного результата требуются слишком большие количества регулятора; в тех случаях когда $C_{пер} > 5$, регулятор расходуется нацело в начальной стадии полимеризации.

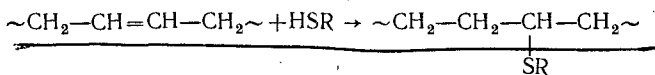
Обычно регуляторами служат алифатические меркаптаны:



Наилучшие результаты дает додецилмеркаптан; при большей длине углеводородной цепи меркаптаны недостаточно активны, при меньшей длине они быстро расходуются.

Участие ингибиторов и регуляторов в обрыве и передаче цепи подтверждается наличием продуктов их распада в полимерах. В частности, макромолекулы, полученные в присутствии меркаптанов, содержат в среднем 0,7—1,2 атома серы.

Регуляторы, благодаря их способности присоединяться к активированным двойным связям макромолекул (макрорадикалов) полидиенов, препятствуют при полимеризации диенов возникновению разветвлений и трехмерных структур, ухудшающих эластичность и пластичность синтезированных каучуков:

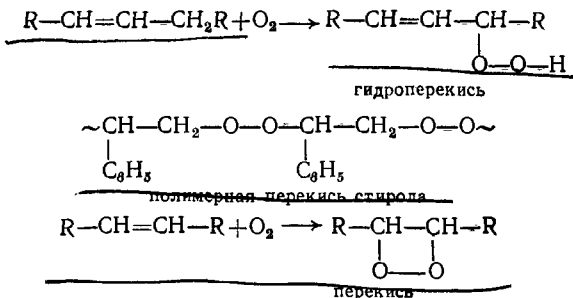


РОЛЬ КИСЛОРОДА И ПРИМЕСЕЙ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Особое место в процессах радикальной полимеризации занимает кислород, поглощаемый мономером из атмосферы. В зависимости от природы мономера и условий полимеризации присутствие кислорода может облегчать или затруднять полимеризацию. Замедляя фотополимеризацию винилацетата, кислород в то же время ускоряет фотополимеризацию стирола. Полимеризация жидкого винилхлорида, инициированная перекисью бензоила, в атмосфере азота протекает быстрее, чем в атмосфере кислорода.

Это двойственное поведение кислорода объясняется его способностью образовывать при реакции с мономерами или растущими

радикалами перекиси или гидроперекиси, легко обнаруживаемые анализом:



Если полученные перекиси устойчивы, их образование дезактивирует мономер или растущую цепь и процесс полимеризации замедляется, а если, наоборот, они нестойки и способны легко разлагаться на свободные радикалы, полимеризация может ускоряться*. Иногда с растущими цепями кислород дает перекисные радикалы

$\sim\dot{C}H_2-\dot{C}HR-O-\dot{O}$, активность которых недостаточна для присоединения новых мономерных молекул**. Обрыв цепи происходит вследствие взаимодействия двух таких радикалов между собой, что требует меньшей энергии активации, чем присоединение мономера, или в результате реакции с иными веществами, находящимися в реакционной среде. Образующиеся при этом полимеры низкомолекулярны.

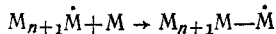
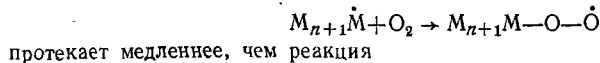
В зависимости от условий полимеризации и природы мономера влияние кислорода на процесс радикальной полимеризации может быть самым различным: стойкие при низких температурах перекиси разлагаются при более высоких температурах; стойкие к действию света перекиси могут оказаться нестойкими к нагреванию; одни мономеры легко поглощают кислород и образуют перекиси, другие труднее и т. д. Как пример можно привести полимерную перекись стирола, которая устойчива при обычных температурах, но при

более высоких разлагается с образованием радикалов типа $R-\dot{O}$, способных инициировать полимеризацию.

В результате действия кислорода на кинетической кривой нередко возникает индукционный период, когда полимеризация протекает очень медленно (например, у винилхлорида, метилметакрилата, стирола и т. д.); дальнейшее ускорение процесса связано с инициирующим действием перекисей, возникших в индукционный период.

* В некоторых промышленных методах полимеризации этилена используют кислород в качестве инициатора.

** Ингибирование может быть обусловлено тем, что реакция



См.: Могилевский М. М.—Усп. хим., 1979, 48, вып. 2, 362.

Некоторые мономеры (стирол, метилметакрилат) и их радикалы легко присоединяют серу, аналог кислорода, с образованием устойчивых продуктов, на чем и основано ее ингибирующее действие.

Различные примеси и загрязнения, находящиеся в мономере, по своему действию во многом аналогичны кислороду; степень вредности примесей определяется их химической природой и реакционной способностью по отношению к активным частицам (атомы, радикалы и т. д.), возникшим при полимеризации. Ввиду цепного характера реакции полимеризации даже ничтожные загрязнения могут играть существенную роль. К ним, в частности, относятся примеси, которые могут образоваться при самом синтезе мономера (например, ацетальдегид).

Принимая во внимание сильное и трудно учитываемое влияние примесей, загрязнений и кислорода на полимеризацию, следует добиваться максимального освобождения мономера от них и проверять его на «кинетическую чистоту» (с. 245); при кинетических исследованиях реакцию полимеризации необходимо проводить в атмосфере инертного газа (аргон, азот).

СКОРОСТЬ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

Для экспериментального изучения скорости полимеризации пользуются различными методами, основанными на измерениях в ходе реакции плотности (дилатометрия), показателя преломления, вязкости, светопоглощения (спектральные методы), высоты полярографической волны и т. д. Наиболее широкое применение нашла дилатометрия (во время полимеризации объем системы сокращается на 20—25%), отличающаяся высокой точностью и быстротой выполнения эксперимента; однако она оказалась непригодной для исследования трехмерной полимеризации на более поздних стадиях ее**.

Если мономер расходуется только на полимеризацию, то общая скорость радикальной полимеризации V равна скорости исчезновения мономера при взаимодействии его с растущим радикалом. Число мономерных молекул, участвующих в иницировании, очень мало по сравнению с количеством молекул, реагирующих при росте цепи, поэтому можно считать, что

$$V \approx v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [\dot{M}], \quad (\text{III.4})$$

где v_p и k_p — скорость и константа реакции роста цепи. Для исключения из этого уравнения трудно определяемой величины $[\dot{M}]$ (она

* В приведенном ниже выводе кинетического уравнения полимеризации делается допущение о независимости константы скорости роста и обрыва цепи от величины растущего радикала, что не вполне верно для самых начальных стадий роста цепи. Все же, как показывают экспериментальные данные, оно соблюдается с достаточной точностью, начиная от полимерного радикала, содержащего более 3—4 мономерных звеньев.

** В этом случае можно пользоваться полярографическим или термометрическим методом [21, 22].

равна всего $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л) исходят из того, что радикалы возникают при иницировании и «погибают» при обрыве; тогда изменение концентрации их во времени t

$$\frac{d[\dot{M}]}{dt} = v_n - v_o,$$

где v_n — скорость иницирования, а v_o — скорость обрыва. При стационарном режиме, который обычно наступает через несколько секунд после начала полимеризации,

$$\underline{[\dot{M}] = \text{const}} \quad \text{и} \quad \underline{\frac{d[\dot{M}]}{dt} = v_n - v_o = 0},$$

откуда $v_n = v_o$.

Но скорость иницирования пропорциональна концентрации инициатора:

$$v_n = f k_n [\text{Иниц.}],$$

ибо чем больше инициатора, тем больше в единицу времени возникает свободных радикалов, иницирующих реакцию*; если скорость обрыва обусловлена только столкновением двух растущих радикалов (бимолекулярный обрыв), то

$$v_o = k_o [\dot{M}]^2.$$

Принимая, что $v_n = v_o$ и эффективность иницирования $f = 1$, получаем

$$k_o [\dot{M}]^2 = k_n [\text{Иниц.}],$$

что при решении этого уравнения относительно $[\dot{M}]$ приводит к

$$[\dot{M}] = \left[\frac{k_n}{k_o} \right]^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2}.$$

Подстановка найденного значения $[\dot{M}]$ в уравнение (III.4) дает

$$V = k_p \left[\frac{k_n}{k_o} \right]^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M] \quad (\text{III.5})$$

или

$$V = K' [\text{Иниц.}]^{1/2} [M], \quad (\text{III.6})$$

где

$$K' = k_p \left[\frac{k_n}{k_o} \right]^{1/2}$$

Таким образом, общая скорость полимеризации в начальной стадии реакции должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора и первой степени концентрации мономера.

Учитывая, что $k_n [\text{Иниц.}] = v_n$, можно переписать выражение (III.5) следующим образом:

$$V = (k_p / k_o^{1/2}) k_n^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M] = (k_p / k_o^{1/2}) v_n^{1/2} [M], \quad (\text{III.7})$$

Иногда, желая подчеркнуть, что при распаде инициатора образуется два ла, описывают иницирование с помощью уравнения $v_n = 2fk_n [\text{Иниц.}]$.

т. е. общая скорость полимеризации прямо пропорциональна квадратному корню скорости иницирования. При применении окислительно-восстановительных систем v_n определяется концентрациями перекиси (окислитель) и восстановителя, т. е. $v_n = k_n [\text{Ок.}] [\text{Восст.}]$, откуда

$$V = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} k_n^{1/2} [\text{Ок.}]^{1/2} [\text{Восст.}]^{1/2} [M].$$

При фотополимеризации (с. 87), когда

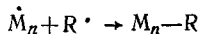
$$v_n = \beta I, \quad (\text{III.8})$$

где I — интенсивность света, а β — коэффициент пропорциональности, аналогичным путем можно доказать, что общая скорость полимеризации пропорциональна интенсивности света в степени $1/2$.

В соответствии с уравнением (III.6), дающим при логарифмировании

$$\lg V = \lg K' [M] + 1/2 \lg [\text{Иниц.}], \quad (\text{III.9})$$

эксперимент во многих случаях приводит к прямолинейной зависимости $\lg V$ от логарифма концентрации инициатора, причем наклон прямых составляет 0,5 (рис. 25). Следует отметить, что не всегда V зависит от концентрации мономера в первой степени и от концентрации инициатора в степени $1/2$. При высокой вязкости системы и очень больших концентрациях инициатора, когда возрастает вероятность обрыва на инициаторе



общая скорость полимеризации пропорциональна $[M]^2$ и $[\text{Иниц.}]^{0,3}$ (радикальная полимеризация стирола в присутствии добавок полистирола). В случае гетерофазной полимеризации порядок реакции по $[\text{Иниц.}]$ (или по интенсивности облучения) выше 0,5 и для акрилонитрила приближается к единице. При наличии гелевого эффекта показатель степени при $[\text{Иниц.}]$ иногда колеблется между 0,5 и 1; это, вероятно, связано с тем, что обычный бимолекулярный обрыв сопровождается реакцией первого порядка относительно \dot{M}_n .

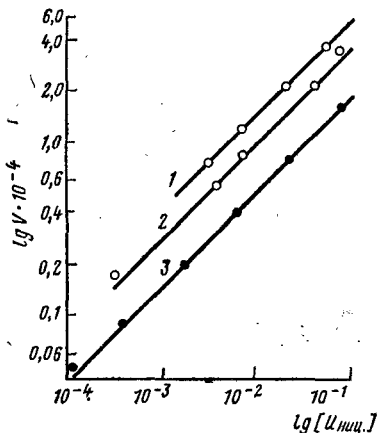


Рис. 25. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора:

1 — метилметакрилат (инициатор — «азонитрил»); 2 — метилметакрилат (инициатор — перекись бензоила); 3 — стирол (инициатор — перекись бензоила)

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

При рассмотрении влияния различных факторов на полимеризацию необходимо учесть, что один и тот же фактор может по-разному влиять на иницирование, рост, обрыв и передачу цепи.

Влияние температуры. Согласно уравнению (III.5).

$$V \approx v_p = k_p \left[\frac{k_{ii}}{k_o} \right]^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M] = K' [\text{Иниц.}]^{1/2} [M].$$

В соответствии с уравнением Аррениуса

$$K' = A_e e^{-E/RT} = \frac{A_p e^{-E_p/RT} A_n^{1/2} e^{-E_n/2RT}}{A_o^{1/2} e^{-E_o/2RT}} = \frac{A_p A_n^{1/2}}{A_o^{1/2}} e^{\frac{-E_p - E_n/2 + E_o/2}{RT}}$$

где E_p , E_n и E_o — соответственно энергии активации реакций роста, инициирования и обрыва цепи; E — общая энергия активации; A_p , A_n и A_o — соответствующие значения предэкспоненциальных членов.

Отсюда

$$E = E_p + \frac{E_n}{2} - \frac{E_o}{2} \quad \text{или} \quad E = \frac{E_n}{2} + \left(E_p - \frac{E_o}{2} \right).$$

Так как значение E_p для большинства мономеров равно приблизительно 29 кДж/моль, а E_o колеблется в пределах 12—21 кДж/моль, величина $E_p - 1/2 E_o$ равна 18,8—23 кДж/моль. Приняв $E_n = 125$ кДж/моль (энергия активации в часто встречающемся случае инициирования перекисью бензоила или азосоединениями), получаем для E величину порядка 84 кДж/моль, что соответствует повышению скорости в 2—3 раза при возрастании температуры на 10°C.

В связи с тем что E_n велика по сравнению с E_p и E_o , повышение температуры значительно больше влияет на иницирование, чем на рост и обрыв цепи. Именно поэтому влияние температуры на радикальную полимеризацию связано прежде всего с изменением скорости иницирования. Согласно уравнению

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

чем больше E , тем быстрее увеличивается K с возрастанием температуры.

Средняя длина кинетической цепи зависит от соотношения скоростей реакций обрыва и роста цепи: чем больше вторая по сравнению с первой, тем больше молекул мономера успевает присоединиться к растущему радикалу до обрыва цепи и тем больше будет длина цепи. Другими словами, длина кинетической цепи ν прямо пропорциональна скорости роста и обратно пропорциональна скорости обрыва цепи, т. е.

$$\nu = \frac{v_p}{v_o};$$

для стационарного режима, когда $v_o = v_i$,

$$\nu = \frac{v_p}{v_i}$$

При отсутствии каких-либо других элементарных реакций, кроме иницирования, роста и обрыва, длина кинетической цепи пропорциональна средней степени полимеризации \bar{x} . При обрыве путем рекомбинации $\bar{x} = 2\nu$, а при диспропорционировании $\bar{x} = \nu$. Таким образом, в простейшем случае можно отождествлять длину кинетической цепи со средней степенью полимеризации и считать*, что

$$\bar{x}_c = \frac{v_p}{v_o} = \frac{v_p}{v_n}$$

К тому же выводу можно прийти, исходя из выражений $V = v_n \bar{x}_c$ (с. 99) и $v_p \approx V$. Так как

$$v_n = k_n [\text{Иниц.}]$$

и

$$V \approx v_p = k_p \left[\frac{k_n}{k_o} \right]^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M],$$

то

$$\bar{x}_c = \frac{v_p}{v_n} = \frac{k_p k_n^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M]}{k_o^{1/2}} \cdot \frac{1}{k_n [\text{Иниц.}]} = \frac{k_p}{k_o^{1/2} k_n^{1/2}} \frac{[M]**}{[\text{Иниц.}]^{1/2}} \quad (\text{III.10})$$

или

$$\bar{x}_c = K_x \frac{[M]}{[\text{Иниц.}]^{1/2}}, \quad (\text{III.11})$$

где

$$K_x = \frac{k_p}{k_o^{1/2} k_n^{1/2}}$$

Подставляя в полученное выражение значения k_n , k_p и k_o и логарифмируя, получаем

$$K_x = \frac{A_p}{A_o^{1/2} A_n^{1/2}} e^{\frac{-E_p + E_o/2 + E_n/2}{RT}};$$

$$\ln \bar{x}_c = \ln \frac{A_p}{A_o^{1/2} A_n^{1/2}} + \ln \frac{[M]}{[\text{Иниц.}]^{1/2}} + \frac{E_n/2 + E_o/2 - E_p}{RT}. \quad (\text{III.12})$$

В соответствии с этим выражением эксперимент дает прямолинейную зависимость между $\lg \bar{x}$ и $1/T$ (рис. 26); по наклону прямой находят значение

$$E_n/2 + E_o/2 - E_p = E_x. \quad (\text{III.13})$$

* При обрыве цепи путем одной рекомбинации $\bar{x}_c = 2\nu = \frac{2v_p}{v_n} = \frac{v_p}{1/2 v_o}$, а значение степени полимеризации, найденное по (III.11), будет в два раза выше.

** Так как $k_n [\text{Иниц.}] = v_n$, то

$$\bar{x}_c = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \frac{[M]}{v_n^{1/2}}, \quad (\text{III.14})$$

т. е. средняя степень полимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из скорости иницирования.

Так как $E_p - E_o/2 = 21 - 25$ кДж/моль и $E_n/2 = 63$ кДж/моль, значение $E_p - E_o/2 - E_n/2$ меньше нуля; следовательно, значение $d \ln \bar{x} / dT$ отрицательно (убывающая функция) и средняя степень полимеризации падает с возрастанием температуры.

При фотополимеризации, когда E_n близка к нулю и суммарная энергия активации равна 20,9 кДж/моль, значение

$$\frac{d \ln \bar{x}}{dT} = \frac{E_p - \frac{E_o}{2}}{RT^2}$$

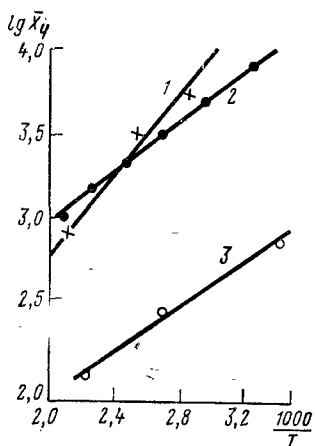


Рис. 26. Зависимость средней степени полимеризации от температуры:

1 — стирол; 2 — метилметакрилат;
3 — винилацетат

положительно; вследствие этого молекулярная масса растет с повышением температуры (при допущении, что передача цепи отсутствует).

Приведенные теоретические соображения подтверждают экспериментально. Полимеризация стирола при 20°C в присутствии перекиси бензоила длится год, а средняя молекулярная масса полимера равна 550 000; при 120°C эта реакция заканчивается за 2 ч, но молекулярная масса снижается до 167 000. Метилметакрилат при 100°C дает полимер со средней молекулярной массой 10 500, при 130°C — 7150, а при 150°C — 5100.

Температура оказывает также существенное влияние на кривую рас-

пределения молекул полимера по молекулярным массам. Это находит свое выражение в увеличении низкомолекулярных фракций и особенно заметно при полимеризации мономеров в отсутствие растворителей или разбавителей (блочная полимеризация), когда полимеризация в отдельных слоях мономера протекает при более высоких температурах (ухудшение условий отвода теплоты полимеризации из-за быстрого возрастания вязкости системы).

Кроме того, повышение температуры усиливает роль побочных реакций, требующих сравнительно высокой энергии активации и слабо выраженных при низких температурах. Речь идет о реакциях между функциональными группами полимера и мономера, о химических превращениях полимеров и деструктивных процессах, о присоединении молекул друг к другу не только по схеме «голова к хвосту», но также по принципу «голова к голове», о присоединении молекул диенов в положениях 1, 2 и 3, 4 и т. д. В результате характер сочетания звеньев на одних участках макромолекулы отличен от порядка их взаимного расположения на других; иными словами, усиливается нарушение регулярности строения полимерной молекулы.

Таким образом, во всех случаях, за исключением фотополимеризации, повышение температуры полимеризации снижает молекулярную массу полимера.

Влияние передачи цепи. При наличии передачи цепи, которой мы до сих пор пренебрегали, материальная цепь прекратит свой рост не только обычным образом, но также за счет этого дополнительного фактора Теперь длина кинетической цепи больше длины материальной цепи и средняя степень полимеризации \bar{x}_c обратно пропорциональна сумме скоростей всех видов обрыва и передачи цепи (через мономер, растворитель, инициатор и т. д.):

$$\bar{x}_c = \frac{v_p}{v_{o.d} + \frac{1}{2}v_{o.p} + v_m + v_s + v_n}, \quad (III.15)$$

где $v_{o.d}$, $v_{o.p}$, v_m , v_s и v_n — скорости соответственно обрыва диспропорционированием, обрыва рекомбинацией, передачи цепи на мономер, растворитель и инициатор. Так как в случае рекомбинации обрыв приводит в среднем к удваиванию степени полимеризации по сравнению с растущими радикалами, т. е. $x_c = v_p / \frac{1}{2}v_o$ (см. с. 119), величина $v_{o.p}$ берется с коэффициентом $\frac{1}{2}$. Если долю радикалов, участвующих в диспропорционировании, обозначить λ , то доля обрывающихся за счет рекомбинации будет $(1 - \lambda)$, а соответствующие константы скорости обрыва $k_{o.d} = \lambda k_o$ и $k_{o.p} = (1 - \lambda) k_o$. Тогда

$$v_{o.d} + \frac{1}{2}v_{o.p} = [\lambda + \frac{1}{2}(1 - \lambda)] k_o [\dot{M}]^2 = \frac{1}{2}(1 + \lambda) k_o [\dot{M}]^2.$$

Подставляя в уравнение (III.15) значения $v_{o.d} + \frac{1}{2}v_{o.p}$ и также $v_m = k_m [\dot{M}] [M]$, $v_s = k_s [\dot{M}] [S]$ и $v_n = k_n [\dot{M}] [\text{Иниц.}]$, получаем

$$\bar{x}_c = \frac{v_p}{\frac{1}{2}(1 + \lambda) k_o [\dot{M}]^2 + k_m [\dot{M}] [M] + k_s [\dot{M}] [S] + k_n [\dot{M}] [\text{Иниц.}]}$$

Исходя из того, что $V \approx v_p = k_p [\dot{M}] [M]$ или $[\dot{M}] = V / k_p [\dot{M}]$, приходим после исключения $[\dot{M}]$ и замены v_p на V к следующему выражению:

$$\bar{x}_c = \frac{V}{\frac{1}{2}(1 + \lambda) k_o \frac{V^2}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_m [M]}{k_p [M]} V + \frac{k_s [S]}{k_p [M]} V + \frac{k_n [\text{Иниц.}]}{k_p [M]} V}$$

Если теперь учесть, что $k_m / k_p = C_m$, $k_s / k_p = C_s$ и $k_n / k_p = C_n$, получаем после подстановки этих констант переноса цепи (с. 106) и преобразования

$$\bar{x}_c = \frac{1}{\frac{1}{2}(1 + \lambda) k_o \frac{V}{k_p^2 [M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_n \frac{[\text{Иниц.}]}{[M]}}$$

или

$$\frac{1}{\bar{x}_c} = \frac{1}{2}(1 + \lambda) k_o \frac{V}{k_p^2 [M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_n \frac{[\text{Иниц.}]}{[M]}. \quad (III.16)$$

Следует помнить, что уравнение (III.6) и все следующие за ним уравнения справедливы для радикальной полимеризации только при малых глубинах реакции, не превышающих 10—15%, когда не играют существенной роли передача цепи на полимер и диффузионные ограничения (гель-эффект, гетерогенность системы и т. д.).

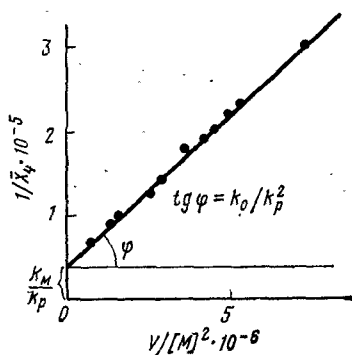


Рис. 27. Зависимость $1/\bar{x}_c$ от $V/[M]^2$ для метилметакрилата при 50°C

Рассмотрим два частных случая уравнения (III.6), нередко встречающихся при исследовании полимеризации.

1. Отсутствует передача цепи на мономер и на инициатор, т. е.

$C_m = C_n \frac{[\text{Иниц.}]}{[M]} = 0$. В этом случае уравнение (III.6) принимает вид

$$\frac{1}{\bar{x}_c} = \frac{1/2(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Принимая $\lambda=1$ и заменяя V его значением из уравнения (III.6), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1/2(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} &= \frac{k_o}{k_p^2 [M]^2} k_p \frac{k_n^{1/2}}{k_o^{1/2}} [\text{Иниц.}]^2 [M] = \\ &= \frac{k_o^{1/2} k_n^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2}}{k_p [M]} = \frac{[\text{Иниц.}]^{1/2}}{K_x [M]}, \end{aligned}$$

что согласно уравнению (III.11) совпадает с величиной $1/\bar{x}_c$ в отсутствие растворителя ($1/(\bar{x}_c)_0$). После замены первого члена на $1/(\bar{x}_c)_0$ приходим к выражению $\frac{1}{\bar{x}_c} = \frac{1}{(\bar{x}_c)_0} + C_s \frac{[S]}{[M]}$, предложенному Майо для полимеризации в присутствии растворителя (с. 105).

2. Отсутствуют растворитель и передача цепи на инициатор ($C_n \frac{[\text{Иниц.}]}{[M]}$ и $[S]$ равны нулю). Условно, для упрощения, принимая $\lambda=1$, приходим к

$$\frac{1}{\bar{x}_c} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_p} \quad (\text{III.17})$$

В соответствии с этим выражением экспериментально найденная зависимость $1/\bar{x}_c$ от $V/[M]^2$ представляет собой прямую с углом наклона k_o/k_p^2 , отсекающую отрезок k_m/k_p на оси $1/\bar{x}_c$ (рис. 27). Определив опытным путем \bar{x}_c и V для ряда значений $[M]$, можно найти величины k_o/k_p^2 и k_m/k_p . Если, к тому же, известно k_p , то легко вычислить k_m . При наличии передачи цепи на инициатор прямолинейная зависимость нарушается, что может быть использо-

вано для решения вопроса о том, происходит ли такая передача или нет.

Прохождение прямой через начало координат указывает на отсутствие передачи цепи ($k_m = 0$). В этом случае последнее уравнение приобретает вид

$$\frac{1}{x_q} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V}{[M]^2}, \text{ или } \bar{x}_q = \frac{k_p^2}{k_0} \frac{[M]^2}{v}. \quad (\text{III.18})$$

Наличие обратной пропорциональности между степенью полимеризации и общей скоростью ее становится особенно заметно, когда величина k_p^2/k_0 невелика (например, при полимеризации изопрена или акрилонитрила); в этом случае для получения полимеров с достаточно большой молекулярной массой необходимо вести полимеризацию с очень малой скоростью.

По температурной зависимости констант k_s , k_m и k_n вычисляют соответствующие энергии активации. В том случае когда лимитирующей стадией реакции является, например, передача цепи на растворитель или специально добавленный передатчик, расчет проводят по уравнению*

$$-\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{x_q} - \frac{1}{(\bar{x}_q)_0} \right) \right] = \ln \frac{k_p}{k_s} = \ln \frac{A_p}{A_s} - \frac{E_p - E_s}{RT}, \quad (\text{III.19})$$

напоминающему уравнение (III.12) (с. 119). Полученные с его помощью значения энергии активации колеблются в пределах 50—92 кДж/моль, что на 20—63 кДж превышает энергию роста ($E_p \approx 29,3$ кДж/моль). Аналогичная картина должна наблюдаться при других видах передачи цепи. Поэтому скорость передачи цепи растет с температурой быстрее, чем скорость роста, и передача цепи тем ярче выражена, чем выше температура. Следовательно, молекулярная масса полимера уменьшается с ростом температуры и при наличии передачи цепи.

Влияние ингибиторов. В присутствии ингибиторов Z уравнение стационарного режима (с. 111 и 116) приобретает вид

$$\frac{d[M]}{dt} = v_n - v_o = v_z = v_n - k_0 [M]^2 - k_z [Z] [M] = 0.$$

* Это уравнение легко получают из рассмотренного выше выражения

$$\frac{1}{x_q} = \frac{1}{(\bar{x}_q)_0} + C_s \frac{[S]}{[M]},$$

приведенного к виду

$$\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{x_q} - \frac{1}{(\bar{x}_q)_0} \right) = C_s = \frac{k_s}{k_p}.$$

Логарифмируя и учитывая, что

$$-\ln \frac{k_p}{k_s} = \ln \frac{k_s}{k_p}$$

можно записать

$$-\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{x_q} - \frac{1}{(\bar{x}_q)_0} \right) \right] = \ln \frac{k_p}{k_s}.$$

В случае очень эффективных ингибиторов, когда $k_0 \ll k_z$, можно пренебречь вторым членом. Если еще подставить в приведенное уравнение $\dot{[M]} = \frac{v_p}{k_p [M]}$, вытекающее из равенства $v_p = k_p [M][M]$, и сделать соответствующие преобразования, получаем

$$v_{in} = k_z [Z] \frac{v_p}{k_p [M]}, \text{ откуда } v_p = \frac{[M]}{k_z / k_p [Z]} v_{in} = \frac{[M]}{C_z [Z]} v_{in}, \quad (III.20)$$

где C_z — константа ингибирования. Из уравнения (III.20) видно, что в присутствии эффективного ингибитора $v_p \approx V$ обратно пропорциональна концентрации ингибитора и прямо пропорциональна v_{in} в первой степени. В отсутствие ингибитора v_p и V пропорциональны $v_{in}^{1/2}$ (см. III.7), а в общем

случае показатель степени колеблется между 0,5 и 1: чем эффективнее ингибитор, тем ближе показатель степени будет к 1.

Так как v_{in} представляет собой количество растущих цепей, возникших в единицу времени, то за время t их возникнет $v_{in}t$. Если μ цепей обрывается одной молекулой ингибитора, то общее количество погибших под его действием молекул будет $\mu [Z]_t$, где $[Z]_t$ — расход ингибитора за то же время t . Но при установившемся режиме число возникших цепей равно количеству погибших, следовательно, $v_{in}t = \mu [Z]_t$, откуда $[Z]_t = \frac{v_{in}t}{\mu}$. Тогда концентрация еще не прореагировавшего ингибитора $[Z] = [Z]_0 - \frac{v_{in}t}{\mu}$, где $[Z]_0$ — начальная концентрация Z .

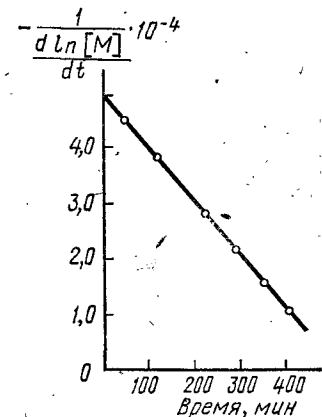


Рис. 28. Полимеризация винилацетата, ингибированная дуроксином; инициатор — перекись бензоила (при 45°C)

Подставляя значение $[Z]$ в уравнение (III.20), находим

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{[M] v_{in}}{C_z \left([Z]_0 - \frac{v_{in}t}{\mu} \right)} \quad \text{или} \quad -\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} = \frac{C_z [Z]_0}{v_{in}} - \frac{C_z t}{\mu}$$

Учитывая, что $\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} = \frac{d \ln [M]}{dt}$, получаем окончательно

$$-\frac{1}{d \ln [M]/dt} = \frac{C_z [Z]_0}{v_{in}} - \frac{C_z t}{\mu}. \quad (III.21)$$

Построив графическую зависимость $-\frac{1}{d \ln [M]/dt}$ от времени, можно при известных v_{in} и $[Z]_0$ найти C_z по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и μ — по наклону полученной прямой (рис. 28).

Влияние количества и природы инициатора. Ранее доказано, что скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора (с. 116). Различные инициаторы при одном и том же мономере действуют неодинаково; по-разному ведет себя также один и тот же инициатор по отношению к различным мономерам. Например, скорости полимеризации бутадиена, стирола и акрилонитрила в присутствии 1% перекиси бензоила относятся друг к другу как 1:500:100 000, а в присутствии 1% диазоаминобензола — как 1:3:25.

Различное влияние одного и того же инициатора на скорость полимеризации разных мономеров и зависимость скорости от природы инициатора можно объяснить на основе представлений о дезактивации первичных радикалов (с. 95).

Как показывает уравнение (III.11), средняя степень полимеризации x_n обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. Таким образом, увеличение количества инициатора, так же как повышение температуры, приводит к снижению x_n и ускорению полимеризации; рост скорости реакции сопровождается снижением средней степени полимеризации.

Влияние концентрации мономера. В соответствии с формулами (III.6) и (III.11) уменьшение концентрации мономера влечет за собой снижение скорости и средней степени полимеризации. Хотя чаще всего соблюдается линейная зависимость V от $[M]$, известны случаи отклонения кинетического порядка по мономеру от единицы. Причиной подобных аномалий могут быть, по-видимому, зависимость v_n или f от $[M]$, лимитирование инициирования второй стадией процесса вместо первой (с. 99) и т. д. По мере разбавления мономера усиливается роль передачи цепи на растворитель, что вызывает дополнительное падение x_n .

Участие растворителя в передаче цепи подтверждается присутствием осколков его в макромолекуле. В связи с тем что активность радикалов, полученных при передаче цепи на растворитель, и скорость передачи неодинаковы для различных растворителей, существенное значение имеет природа растворителя.

Влияние давления [23]. При достаточно высоких давлениях, порядка 1000 атм и выше, одновременно растут скорость полимеризации и x_n , чем этот путь ускорения полимеризации выгодно отличается от других.

З. А. Роговин с сотрудниками нашли, что при давлении 8000 атм полимеризация метилметакрилата протекает в три раза быстрее, чем при атмосферном давлении, а молекулярная масса полимера становится в два раза больше. Другими исследователями установлено, что дивинил при 7000 атм без катализатора полимеризуется на 95% через 46 ч; при атмосферном давлении и той же температуре (48°C) для этого необходимо несколько сот дней.

Согласно уравнению

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT}$$

предложенному М. Эвансом и М. Поляни, константа скорости химических реакций k растет с повышением давления P в том случае, если изменение объема в результате образования активного комплекса из исходных веществ (ΔV^\ddagger) меньше нуля [23]. Подставляя в это уравнение константы скорости отдельных этапов радикальной полимеризации и учитывая, что $K' = k_p \left[\frac{k_u}{k_o} \right]^{1/2}$ [уравнение (III.6)], или

$$\ln K' = \ln k_p + 1/2 \ln k_u - 1/2 \ln k_o,$$

можно доказать, что

$$\Delta V_v^\ddagger = \Delta V_p^\ddagger + 1/2 \Delta V_u^\ddagger - 1/2 \Delta V_o^\ddagger, \quad (\text{III.22})$$

где ΔV_v^\ddagger отвечает общему изменению объема при полимеризации. Рост цепи является бимолекулярной реакцией, где образование активного комплекса обусловлено сближением реагирующих частиц, и поэтому $\Delta V_p^\ddagger < 0$. Наоборот, $\Delta V_u^\ddagger > 0$, так как распад инициатора представляет собой мономолекулярную реакцию, при которой возникновение комплекса сопровождается растяжением расплывающейся связи и увеличением объема. Хотя бимолекулярная реакция обычно сопровождается уменьшением объема, ΔV_o^\ddagger тоже оказывается больше нуля; это объясняется тем, что скорость обрыва цепи лимитируется диффузионными затруднениями, обусловленными возрастанием вязкости с повышением давления (см. ниже). Экспериментально установлено, что она обычно колеблется в пределах от -15 до -20 см³/моль.

Аналогично анализам величины $K_x = \frac{k_p}{k_o^{1/2} k_u^{1/2}}$, входящей в уравне-

ние (III.11), можно доказать, что суммарное изменение объема ΔV_x^\ddagger и в этом случае меньше нуля (как правило, в пределах от -20 до -25 см³/моль).

Таким образом, и молекулярная масса полимера, и скорость радикальной полимеризации должны возрастать с повышением давления.

Сильное сжатие сближает реагирующие молекулы, чем, по-видимому, объясняются эти явления. Необходимость очень высоких давлений обусловлена тем, что большинство мономеров, будучи жидкостями, обладают очень малой сжимаемостью. Сближение молекул, сокращая длину свободного пробега реагирующих частиц, должно вызывать учащение столкновений не только между растущими радикалом и мономерными молекулами, но и между самими макрорадикалами. Следовало бы ожидать поэтому, что повышение давления в одинаковой мере ускорит рост и обрыв цепи. Но сближение молекул одновременно увеличивает и вязкость системы, благодаря чему снижается скорость диффузии реагирующих частиц, причем в большей степени у малоподвижных радикалов, чем у небольших мономерных молекул. Вследствие этого скорость обрыва, зависящая главным образом от частоты столкновения макрорадикалов своими реакционноспособными концами, не только не растет с давлением,

но даже уменьшается. Именно поэтому при высоком давлении рост цепи прекращается позже, чем при нормальном давлении; в результате повышается молекулярная масса полимера.

Увеличение давления приводит к существенному изменению свободного объема (с. 400) и вязкости η полимеров, начиная с 400—600 атм; в дальнейшем вязкость повышается согласно экспоненциальной зависимости $\eta \approx e^P$, возрастая при 2000—3000 атм в десятки раз. Возможно также, что торможение обрыва цепи обусловлено тем, что столь большие давления способствуют скручиванию макро-радикалов в клубок, внутри которого «спрятаны» активные концы (с. 104).

Приведенная точка зрения подтверждается результатами, полученными со стиролом (рис. 29). В то время как k_p возрастает

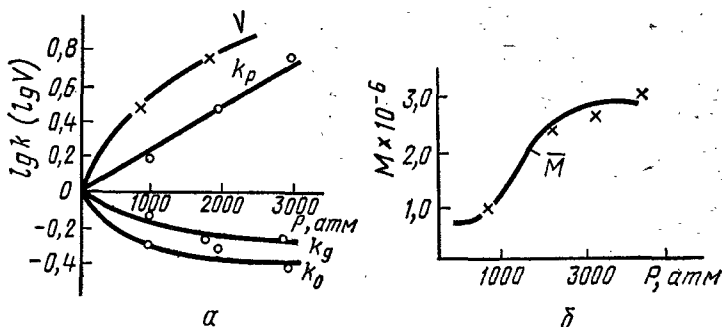


Рис. 29. Влияние давления на скорость полимеризации стирола V ; k_p , k_0 (при 30°C) и константу гомолитического распада инициатора k_d (перекись бензоила в CCl_4 при 70°C) (а), а также на молекулярную массу полимера M (при 60°C) (б)

с давлением по экспоненциальному закону, k_0 , наоборот, снижается сначала довольно быстро, а затем несколько медленнее. Наличие предельной молекулярной массы (см. выше) обусловлено, вероятно, достижением равновесия между реакциями передачи и обрыва цепи.

В заключение следует отметить, что полимеризация при очень высоких давлениях нашла широкое промышленное применение. Некоторые вещества, не полимеризующиеся при обычных давлениях, при повышенных полимеризуются со значительными выходами полимера. Применение высоких давлений позволяет увеличивать предельную температуру полимеризации и тем самым осуществлять полимеризацию мономеров с небольшой теплотой полимеризации (с. 234), что в обычных условиях термодинамически невозможно. Наконец, переход к высоким давлениям может оказать сильное влияние на строение синтезируемых высокомолекулярных соединений (см. с. 121).

МОЛЕКУЛЯРНОМАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Молекулярномассовое распределение при радикальной полимеризации имеет более сложный вид, чем при поликонденсации, так как в этом случае необходимо учитывать вероятность не только роста

цепи, но и обрыва и передачи ее по разным механизмам. Картина значительно упрощается, если ограничиваться начальными стадиями реакции, когда кинетические параметры (k_p , k_o , концентрация мономера и инициатора) практически постоянны. Если к тому же обрыв происходит только путем рекомбинации и отсутствует передача цепи, то вероятность продолжения роста макрорадикала

$$p = \frac{v_p}{v_p + v_o}$$

и можно доказать, что

$$\frac{N_x}{N} = (1-p)^2 (x-1) p^{x-2} \quad (\text{III.23})$$

и

$$\frac{W_x}{W} = \frac{1}{2} x (1-p)^2 (x-1) p^{x-2}. \quad (\text{III.24})$$

Пользуясь методами, аналогичными тем, которые применялись в случае поликонденсации, получают следующие выражения для \bar{x}_c и \bar{x}_m :

$$\bar{x}_c = \frac{2}{1-p}; \quad \bar{x}_m = \frac{2+p}{1-p},$$

откуда ширина распределения

$$\frac{\bar{x}_m}{\bar{x}_c} = \frac{2+p}{2}. \quad (\text{III.25})$$

Из этого выражения видно, что $\bar{x}_m/\bar{x}_c = 1,5$ при $p \rightarrow 1$, т. е. молекулярномассовое распределение в этом случае уже, чем при поликонденсации, где $\bar{x}_m/\bar{x}_c = 2$ (при $p \rightarrow 1$).

Если обрыв происходит за счет диспропорционирования, то на одну образовавшуюся макромолекулу приходится одна кинетическая цепь (вместо двух при рекомбинации), как и при поликонденсации, и молекулярномассовое распределение описывается аналогичными функциями (с. 51—54).

При наличии обоих видов обрыва (рекомбинация и диспропорционирование) это распределение подчиняется уравнению

$$\frac{W_x}{W} = \lambda x p^{x-1} (1-p)^2 + (1-\lambda) \frac{x}{2} (1-p)^2 (x-1) p^{x-2}, \quad (\text{III.26})$$

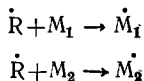
где λ — доля макромолекул, образующихся в результате диспропорционирования.

На более поздних этапах полимеризации, когда заметную роль начинают играть передача цепи на полимер и изменение соотношения $\frac{[M]}{[\text{Иниц}]^{1/2}}$ (концентрация инициатора обычно падает быстрее $[M]$), от которого зависит степень полимеризации (с. 119), молекулярномассовое распределение приобретает более сложный характер и ширина его достигает 2—5; при наличии гелевого эффекта она равняется 5—10, а при значительном проявлении передачи цепи на полимер — даже 20—50.

Полимеры, макромолекулы которых содержат остатки только одного мономера, называются *гомополимерами*. Полимеры, получаемые при совместной полимеризации (сополимеризации) двух или большего количества мономеров, называются совместными полимерами или *сополимерами*. Макромолекулы сополимеров содержат остатки всех присутствующих в исходной реакционной смеси мономеров.

Если при гомополимеризации имеется один тип растущей цепи и один мономер, то при сополимеризации картина более сложна, так как при этом можно различить несколько типов растущих цепей и соответствующее количество мономеров. Наиболее изучена бинарная сополимеризация, в которой участвует два мономера. Рассмотрим ее более подробно.

При реакции мономеров M_1 и M_2 со свободными радикалами \dot{R} , возникшими при распаде инициатора, образуются новые радикалы, один из которых имеет концевое звено \dot{M}_1 , а второй — концевое звено \dot{M}_2 :



(здесь и в дальнейшем, независимо от числа и природы присоединившихся мономерных молекул, будем обозначать растущий

радикал как \dot{M}_1 при концевом звене M_1 и \dot{M}_2 при концевом звене M_2).

Каждый из образовавшихся таким образом радикалов может реагировать как с мономером M_1 , так и с мономером M_2 , причем вероятность той или иной из этих элементарных реакций определяется ее константой скорости. Допуская, что реакционность растущих радикалов зависит только от активности концевого звена, но не от числа и строения ранее присоединившихся мономеров, можно различить четыре типа элементарных реакций и соответствующие им константы скорости — $k_{1,1}$, $k_{1,2}$, $k_{2,1}$ и $k_{2,2}$:

Элементарная реакция	Скорость
1) $\dot{M}_1 + M_1 \rightarrow \dot{M}_1$	$k_{1,1} [\dot{M}_1] [M_1]$ гоморост
2) $\dot{M}_1 + M_2 \rightarrow \dot{M}_2$	$k_{1,2} [\dot{M}_1] [M_2]$ перекрестный рост
3) $\dot{M}_2 + M_2 \rightarrow \dot{M}_2$	$k_{2,2} [\dot{M}_2] [M_2]$ гоморост
4) $\dot{M}_2 + M_1 \rightarrow \dot{M}_1$	$k_{2,1} [\dot{M}_2] [M_1]$ перекрестный рост

Этими четырьмя элементарными реакциями и определяется общая скорость расходования мономеров, так как затрата их на иницирование или обрыв цепи очень мала по сравнению с расходом на рост цепи. Мономер M_1 участвует только в реакциях 1 и 4, поэтому скорость его исчезновения равна

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{2,1} [\dot{M}_2] [M_1].$$

Аналогично можно вычислить скорость исчезновения мономера M_2 :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{2,2}[\dot{M}_2][M_2] + k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2].$$

При делении $-\frac{d[M_1]}{dt}$ на $-\frac{d[M_2]}{dt}$ получаем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[\dot{M}_1][M_1] + k_{2,1}[\dot{M}_2][M_1]}{k_{2,2}[\dot{M}_2][M_2] + k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]} \quad (\text{III.27})$$

Так как за время роста цепи многократно осуществляются элементарные реакции (2) и (4), т. е. переходы \dot{M}_1 в \dot{M}_2 и \dot{M}_2 в \dot{M}_1 , очень скоро устанавливается равенство

$$k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2] = k_{2,1}[\dot{M}_2][M_1],$$

откуда

$$[\dot{M}_2] = \frac{k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (\text{III.28})$$

Действительно, если реакция $\dot{M}_1 + M_2 \rightarrow \dot{M}_2$ протекает быстрее, чем реакция $\dot{M}_2 + M_1 \rightarrow \dot{M}_1$, в реакционной смеси будет возрастать концентрация \dot{M}_2 , что приведет к ускорению второй из этих реакций, скорость которой пропорциональна концентрации \dot{M}_2 . Точно так же, если \dot{M}_2 превращается в \dot{M}_1 быстрее, чем \dot{M}_1 в \dot{M}_2 , то возрастает скорость перехода \dot{M}_1 в \dot{M}_2 . В конце концов устанавливается динамическое равновесие, отвечающее уравнению (III.28). Заменим в уравнении (III.27) член $k_{2,1}[\dot{M}_2][M_1]$ на $k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]$ и подставим вместо $[\dot{M}_2]$ его значение; теперь, умножая числитель и знаменатель правой части полученного при этом равенства на $[M_1]/k_{1,2}$ и сокращая $[\dot{M}_1]$, находим

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{k_{1,1}[\dot{M}_1][M_1] + k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} \frac{k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{1,2}[\dot{M}_1][M_2]} \\ &= \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}[\dot{M}_1][M_1]^2 + [\dot{M}_1][M_2][M_1]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_1][M_1]^2 + [\dot{M}_1][M_2][M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_2] + [M_1]} \end{aligned}$$

Обозначая $\frac{r_{1,1}}{k_{2,1}} = r_1$ и $\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} = r_2$, приходим к следующему дифференциальному уравнению сополимеризации Майо и Льюиса*:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2]r_2[M_2] + [M_1]} \quad (\text{III.29})$$

Ввиду того что $d[M_1]$ и $d[M_2]$ — количества мономеров M_1 и M_2 , вступившие в реакцию и, следовательно, ставшие частью макромолекулы сополимера за время dt , отношение $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ представляет собой дифференциальный мономерный состав бесконечно малого количества сополимера ($d[M_1] + d[M_2]$), образующегося за этот же период времени («мгновенный» состав сополимера). Таким образом, приведенное уравнение сополимеризации характеризует не скорость реакции, а дает зависимость дифференциального мономерного состава от соотношения мономеров в данный момент полимеризации.

Величины (F_1) и (F_2) называемые константами сополимеризации или относительными активностями мономеров, являются важнейшими характеристиками сополимеризующейся системы, представляя собой отношение константы скорости реакции каждого радикала со «своим» мономером к константе скорости с «чужим» мономером. От этих величин зависит вид кривой «мономерный состав — полимерный состав» (рис. 30). Когда активность мономера M_2 выше активности мономера M_1 , образующийся сополимер (рис. 30, кривая 1) богаче мономером M_2 , чем мономерная смесь при любом исходном соотношении мономеров. Если, наоборот, M_1 активнее, тогда сополимер всегда содержит больше M_1 по сравнению с мономерной смесью (кривая 3). В случае равенства r_1 и r_2 (кривая 2) кривые имеют перегиб в точке, соответствующей эквимолекулярной смеси мономеров и совпадению ее состава с составом сополимера. Если r_1 и r_2 меньше единицы (кривая 2), то до точки перегиба сополимер богаче

* Можно найти зависимости между молекулярной долей M_1 и M_2 в мономерной смеси (f_1 и f_2) и молекулярной долей их остатков в сополимере (F_1 и F_2), подставляя в уравнение (III.29)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{F_1}{F_2} = \frac{F_1}{1 - F_1} \quad \text{и} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = \frac{f_1}{f_2}$$

После преобразования получаем

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{III.30})$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \frac{r_2 f_2^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

мономером M_2 , а после точки перегиба беднее им, чем мономерная смесь.

На r_1 и r_2 не влияют многие параметры реакции (v_i , наличие ингибиторов или агентов передачи цепи), так как соответствующие константы скорости не входят в уравнение сополимеризации; r_1 и r_2 в широком диапазоне условий не зависят от степени полимеризации (при достаточно больших значениях ее). Если механизм инициирования не изменяется, то тип инициатора не влияет на эти константы.

Почти во всех изученных экспериментальным путем бинарных системах произведение констант сополимеризации равно или меньше единицы, т. е. $r_1 r_2 \leq 1$.

При прохождении сополимеризации до небольшой глубины (менее 5%), когда состав мономерной смеси меняется незначительно, можно в первом приближении отождествлять дифференциальный состав сополимера с интегральным, т. е. с составом фактически получаемого опытным путем сополимера. В этом случае

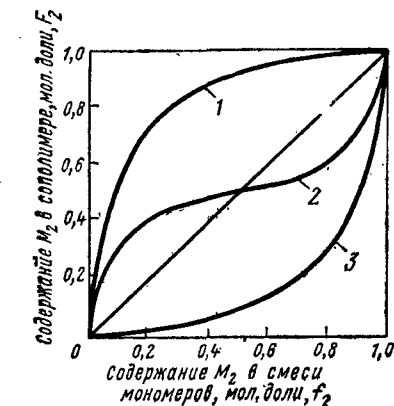


Рис. 30. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси:

1 — $r_1=0,1$, $r_2=1,0$; 2 — $r_1=r_2=0,135$;
3 — $r_1=10$, $r_2=0,1$

$$\frac{[M_1]_п}{[M_2]_п} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (III.31)$$

где $[M_1]_п$ и $[M_2]_п$ — соответственно содержание мономерных остатков M_1 и M_2 в сополимере.

Из уравнения (III.31) видно, что соотношение звеньев M_1 и M_2 в сополимере не отвечает составу мономерной смеси; более того, неодинаковая скорость расходования мономеров вследствие их различной активности ведет к тому, что мономерная смесь будет обогащаться мономерами M_1 или M_2 в самом процессе сополимеризации. В соответствии с уравнениями (III.29) и (III.31) это приведет к непрерывному изменению соотношения звеньев M_1 и M_2 в сополимере в ходе реакций. Таким образом, макромолекулы будут отличаться друг от друга не только по степени полимеризации, как при гомополимеризации, но и по мономерному составу.

Это напоминает непрерывное изменение состава дистиллята при перегонке смесей жидкостей, и точно так же как существуют азеотропные смеси, у которых состав перегоняемого продукта и дистиллята совпадает, могут образоваться азеотропные сополимеры с таким же соотношением M_2 и M_1 в их макромолекулах, как в исходной смеси мономеров. Для получения азеотропного сополимера, т. е. для достижения равенства

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_п}{[M_2]_п} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

отношение

$$\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]}$$

в уравнении (III.29) должно равняться единице, т. е.

$$[M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1),$$

откуда

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}. \quad (\text{III.32})$$

Если отношение $[M_1]/[M_2]$ в исходной смеси мономеров отвечает условиям уравнения (III.32), то мономерный состав сополимера не будет меняться в ходе сополимеризации и совпадет с составом исходной смеси. Уравнение имеет реальный физический смысл только в том случае, если

$$\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} > 0,$$

так как отношение концентраций не может быть отрицательной величиной. Такое условие будет соблюдено, если одновременно $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$ или $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$; это равносильно требованию, чтобы оба растущих радикала одновременно предпочтительно реагировали с одноименными мономерами ($k_{1,1} > k_{1,2}$ и $k_{2,2} > k_{2,1}$) или с разноименными ($k_{1,1} < k_{1,2}$ и $k_{2,2} < k_{2,1}$). Когда $r_1 > 1 < r_2$ или $r_1 < 1 > r_2$, отношение $[M_1]/[M_2]$ получает отрицательное значение и образование азеотропа невозможно. При $r_1 = r_2 = 1$ (M_1 и M_2 одинаково легко реагируют с каждым радикалом)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{[M_1]+[M_2]}{[M_2]+[M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

и азеотроп получится при любом соотношении мономеров (система этилен — винилацетат).

Если исходное соотношение мономеров отлично от $\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$, то «мгновенный состав» сополимера будет непрерывно меняться в ходе сополимеризации. Результаты соответствующих расчетов для системы стирол — метилметакрилат, проведенных на вычислительной машине по заданной программе, представлены графически на рис. 31 вместе с аналогичной зависимостью для F_1 и среднего состава сополимера.

Можно увеличить однородность сополимера по мономерному составу и тем самым оказать значительное влияние на его механические и другие свойства, непрерывно добавляя при энергичном перемешивании к полимеризующейся смеси свежие порции того мономера, который быстрее расходуеться, это даст возможность поддерживать постоянно отношение $[M_1]/[M_2]$.

Для вычисления состава мономерной смеси, необходимой для получения сополимера заданного состава x :

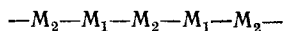
$$x = \frac{[M_1]_{\Pi}}{[M_2]_{\Pi}},$$

решают уравнение (III.31) относительно $[M_1]/[M_2]$:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \{ (x-1) + [(x-1)^2 + 4r_1r_2x]^{1/2} \}.$$

Для пояснения применения теории сополимеризации рассмотрим некоторые частные случаи:

1. **Мономеры в отдельности не полимеризуются, но дают сополимер (гетерополимеризация).** $k_{1,1} = k_{2,2} = 0$, а $k_{1,2}$ и $k_{2,1}$ больше нуля, т. е. $r_1 = r_2 = 0$. Радикал \dot{M}_1 присоединяет только M_2 , а радикал \dot{M}_2 — только M_1 . Независимо от соотношения мономеров в исходной смеси наблюдается строгое чередование M_1 и M_2 в макромолекуле сополимера, которая имеет строение



(регулярно чередующиеся сополимеры, где $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$ и $F_1 = 0,5$).

Этот случай в основном реализуется в системе малеиновый ангидрид — 1,2-дифенилэтилен ($r_1 = 0,03 \pm 0,03$ и $r_2 = 0,003 \pm 0,003$).

2. **Мономеры способны образовывать гомополимеры, но не сополимеры.** $k_{1,2} = k_{2,1} = 0$; $k_{1,1}$ и $k_{2,2}$ отличны от нуля, $r_1 = r_2 = \infty$. Радикалы реагируют только со «своими» мономерами; образуется смесь гомополимеров. Примеры: системы *n*-хлорстирол — винилацетат, бутадиев — акриловая кислота (блочный метод). В одних случаях некоторые системы дают сополимеры, а в других нет, т. е. константы сополимеризации зависят от способа полимеризации.

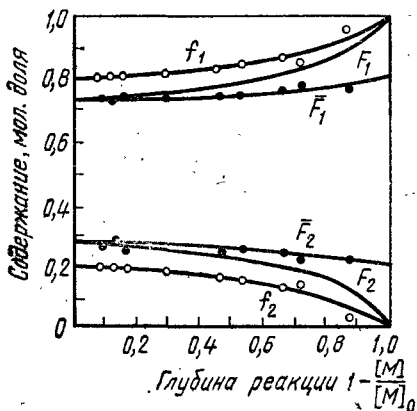


Рис. 31. Изменение «мгновенного» состава мономерной смеси и сополимера в ходе сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом (M_2); начальные значения f_1 и f_2 равны соответственно 0,80 и 0,20; $r_1 = 0,53$, $r_2 = 0,56$; \bar{F}_1 и \bar{F}_2 — средние значения молекулярных долей остатков соответствующих мономеров в сополимере

Если r_1 и r_2 существенно больше единицы, то наблюдается тенденция к образованию сополимеров вида



3. «Идеальная» сополимеризация $\frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} = \frac{k_{2,1}}{k_{2,2}}$; $r_1 = \frac{1}{r_2}$ или $r_1r_2 = 1$.

Растущие радикалы \dot{M}_1 и \dot{M}_2 проявляют одинаковую относительную активность к мономеру M_2 . Например, если $r_1 = 2$, то скорость присоединения M_2 как к \dot{M}_1 , так и к \dot{M}_2 будет в два раза больше, чем скорость присоединения M_1 к тем же радикалам. Другими словами,

обе растущие цепи проявляют одну и ту же склонность присоединить каждый из мономеров, и относительная скорость вступления мономера в сополимеризацию не зависит от строения концевого звена растущей частицы. В подобных случаях чередование M_1 и M_2 носит нерегулярный характер (образуется статистический сополимер) и уравнение бинарной сополимеризации приобретает более простую форму:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 \left([M_1] + \frac{1}{r_1} [M_2] \right)}{\frac{1}{r_1} [M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_2] + r_1 [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1.$$

Как видно из этого выражения, при «идеальной» сополимеризации образующийся сополимер всегда богат остатками одного из мономеров, более активного по отношению к обоим растущим ради-

Таблица 6

M	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68	0,39
Малеиновый ангидрид	Изопренилацетат	0,002	0,032	0,00006
Метилакрилат	Винилхлорид	9,0	0,083	0,75
Акрилонитрил	Бутадиен	0,05	0,35	0,0175
Винилиденхлорид	Винилхлорид	4,5	0,2	0,9
Этилен	Винилацетат	1,08	1,07	1,16

калам, за исключением случая, когда $r_1 = 1$ и полимерный состав совпадает с мономерным.

Рассмотренные мономерные системы являются «идеальными» в том смысле, что так же, как идеальная смесь перегоняющихся жидкостей, они не дают азеотропа (см. рис. 30, кривые 1 и 3). Примером системы, близкой к идеальной, является система бутадиен — стирол (табл. 6), где оба мономера представляют собой углеводороды с сопряженными двойными связями.

Кроме рассмотренных предельных случаев встречаются различные системы промежуточного характера, для которых $0 < r_1 r_2 < 1$ (см. табл. 6). Чем ближе произведение $r_1 r_2$ к нулю, тем правильнее чередуются мономерные остатки*. При гетерополимеризации, когда это произведение равно нулю, чередование абсолютно правильное. Макромолекула типа $\dots - M_1 M_1 M_1 - \dots - M_2 M_2 M_2 - \dots$, по структуре напоминающая блок-сополимеры, значительно ближе по своему поведению к смеси гомополимеров, чем сополимер с более правильным чередованием M_1 и M_2 .

* Если молекула одного мономера содержит электронопритягивающий заместитель, а молекула второго — электроноотталкивающий, то при их сополимеризации реагируют прежде всего разноименные радикалы и мономеры, что благоприятствует правильному чередованию. Наличие стерических затруднений может привести к нарушению чередования.

Строение сополимера характеризуется количеством отрезков молекулярной цепи, состоящих из одних остатков M_1 или M_2 , и числом этих остатков в каждом отрезке. Вероятность $\alpha_{1,1}$ того, что после звена M_1 , следующего сразу за звеном M_2 , присоединится снова M_1 , равна отношению скорости реакции радикала \dot{M}_1 с мономером M_1 к сумме скоростей присоединения каждого мономера к этому же радикалу:

$$\alpha_{1,1} = \frac{k_{1,1} [\dot{M}_1] [M_1]}{k_{1,1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{1,2} [\dot{M}_1] [M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{k_{1,2} [M_2]}{k_{1,1} [M_1]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

Аналогично вероятность присоединения мономера M_2 к радикалу \dot{M}_1

$$\alpha_{1,2} = 1 - \alpha_{1,1} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{r_1 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$

Чтобы образовался отрезок, содержащий n звеньев M_1 , необходимо $n - 1$ актов присоединения мономера M_1 и один акт присоединения M_2 ; вероятность такого сложного события дается произведением вероятностей

$$f_{nM_1} = \alpha_{1,1}^{n-1} (1 - \alpha_{1,1}), \quad (111.33)$$

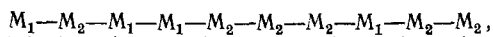
также вероятность образования отрезков из звеньев M_2

$$f_{nM_2} = \alpha_{2,2}^{n-1} (1 - \alpha_{2,2}). \quad (111.34)$$

Функции f_{nM_1} и f_{nM_2} непосредственно дают долю отрезков, содержащих то или иное количество звеньев M_1 или M_2 .

Если, например, $r_1 = 1$ и $[M_1]/[M_2] = 1$, то $f_{1M_1} = 1/2$, $f_{2M_1} = 1/4$ и $f_{3M_1} = 1/8$, т. е. 50% всех отрезков содержит одно звено M_1 , 25% — 2 звена, 12,5% — 3 звена и т. д. Другими словами, преобладают отрезки с малым числом мономерных остатков. В связи с тем что величины $\alpha_{1,1}$ и $\alpha_{1,2}$ зависят от соотношения M_1 и M_2 в мономерной смеси, которое меняется во время сополимеризации, распределение отрезков по количеству звеньев будет также меняться. Это распределение может быть точно рассчитано только для азеотропа, когда соотношение $[M_1]/[M_2]$ остается постоянным от начала до конца сополимеризации.

О характере чередования мономерных остатков можно также судить по *блоковому числу*, представляющему собой среднее число блоков, приходящееся на 100 звеньев. Например, для сополимера



содержащего 10 звеньев и 6 блоков, оно равно 60. Блоковое число вычисляется по составу сополимера и значениям r_1 и r_2 , найденным из эксперимента.

Так как путем расчета еще нельзя получить достаточно полные данные о неоднородности сополимеров, их структуре и распределении блоков мономерных остатков в макромолекуле, которые могут оказать сильное влияние на свойства этих веществ, для решения этих вопросов широко привлекаются экспериментальные методы (метод ЯМР, хроматографический и полярографический анализ продуктов пиролиза сополимеров, инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический анализ и др.). Чисто химические методы, дающие менее полные сведения, в настоящее время применяются редко.

Константы сополимеризации могут быть использованы для оценки активности* различных мономеров по отношению к одному и тому же радикалу, если условно принять константу скорости этого радикала со «своим» мономером ($k_{1,1}$) за единицу. Тогда

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{\frac{k_{1,1}}{k_{1,2}}} = \frac{k_{1,2}}{k_{1,1}} = k_{1,2} \quad (III.35)$$

даст эту относительную активность. Полученные таким способом значения $\frac{1}{r_1}$ не позволяют, однако, делать какие-либо выводы об активности различных радикалов по отношению к одному и тому же мономеру.

Если известны $k_{1,1}$, т. е. константа роста при гомополимеризации, и $r_1 = k_{1,1}/k_{1,2}$, то можно рассчитать абсолютное значение $k_{1,2}$, характеризующее реакционную способность одного и того же мономера M_2 с различными радикалами \dot{M}_1 .

Для определения абсолютной величины $k_{1,1}$ исходят из того, что средняя продолжительность существования свободных радикалов равняется общему числу их, деленному на количество «погибающих» в единицу времени в результате обрыва ($k_0 [\dot{M}]^2$) при стационарном состоянии

$$\tau = \frac{[\dot{M}]}{k_0 [\dot{M}]^2} = \frac{1}{k_0 [\dot{M}]}, \text{ откуда } [\dot{M}] = \frac{1}{k_0 \tau}$$

Подставляя это значение $[\dot{M}]$ в уравнение скорости полимеризации, получаем

$$V \approx v_p = k_p [M] [\dot{M}] = \frac{k_p [M]}{k_0 \tau} \text{ или } \frac{k_p}{k_0} = \frac{V \tau}{[M]} \quad (III.36)$$

* Исследование процесса сополимеризации является наиболее корректным методом количественной оценки реакционной способности мономеров. По величинам r_1 и r_2 можно также судить о неоднородности сополимеров по мономерному составу (композиционная неоднородность) и об изменении ее в ходе сополимеризации [27].

Вычислив $\frac{k_p}{k_o}$ по экспериментальным значениям V , τ и $[M]$ и зная величину k_o/k_p^2 (с. 122), рассчитывают по двум уравнениям k_p и k_o .

Для определения времени τ чаще всего используют метод вращающегося сектора [1, с. 109], основанный на исследовании скорости фотополимеризации при непрерывном ($V_{\text{непр}}$) и прерывистом освещении ($V_{\text{пер}}$), что достигается вращением диска с прорезанными секторами, помещенного между источником света и реакционным сосудом. Величину τ можно найти из графической зависимости $V_{\text{непр}}/V_{\text{пер}}$

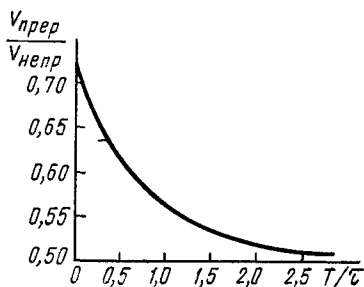


Рис. 32. Теоретическая зависимость $V_{\text{пер}}/V_{\text{непр}}$ от T/τ для случая равенства интервалов освещения и затемнения

от T/τ (рис. 32) по экспериментальным значениям T (продолжительность интервалов освещения и затемнения, устанавливаемая скоростью вращения диска), $V_{\text{непр}}$ и $V_{\text{пер}}$, выбрав величину T таким образом, чтобы отношение $\frac{V_{\text{пер}}}{V_{\text{непр}}}$ оказалось между 0,500 и 0,708; в этих условиях $T \approx \tau$ и полимеризация все время протекает при нестационарной концентрации радикалов.

Ввиду большого значения констант сополимеризации, позволяющих установить состав и строение макромолекулы, механизм полимеризации, реакционность мономеров и т. д., был разработан ряд экспериментальных методов определения их. Проще всего для этого пользоваться выражением, полученным при решении уравнения (III.31) относительно r_2 (метод Майо и Льюиса):

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right]. \quad (\text{III.37})$$

Подставив в это уравнение, представляющее собой прямую в координатах $r_1 - r_2$, экспериментальные значения $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1]_n$ и $[M_2]_n$, полученные при разных опытах для одной и той же мономерной пары, можно построить соответствующие прямые (рис. 33). Как правило, прямые не пересекаются в одной точке, а очерчивают некоторую площадку, величина которой является мерой допущенных экспериментальных ошибок**.

* Можно также вычислить k_p и k_o по кинетическим данным, полученным методом светорассеяния [28]. Этот метод позволяет также определить и константу передачи цепи.

** Метод оптимизации эксперимента с применением электронно-вычислительной техники дает более точные результаты и позволяет получить единственную пару значений r_1 и r_2 . См. [29].

В методе М. Файнмана и С. Росса [30] используют, по существу, то же уравнение (III.37), но предварительно вводят в него параметры $F = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n}$ и $f = \frac{[M_1]}{[M_2]}$:

$$r_2 = f \left[\frac{1}{F} (fr_1 + 1) - 1 \right].$$

После преобразования получаем

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - \frac{F}{f^2} r_2. \quad (\text{III.38})$$

Графическое изображение уравнения (III.38) в координатах $\frac{F-1}{f}$ и $\frac{F}{f^2}$ представляет собой прямую. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину r_1 , а наклон прямой — значение r_2 . (рис. 31).

Приведенные методы определения констант сополимеризации пригодны только в том случае, если реакция проводилась до небольших глубин. Существуют и другие методы, не связанные с таким ограничением.

Исследование большого количества различных мономерных пар показало, что расхождение между результатами, полученными опытным путем и на основе теории бинарной сополимеризации, обычно не выходит за пределы точности экспериментальной методики. А это подтверждает правильность допущений, сделанных при построении этой теории.

Все же встречаются системы, не подчиняющиеся уравнению Майо и Льюиса [27, 31], когда r_1 и r_2 меняются в ходе сополимеризации и состав сополимера отличается от теоретически ожидаемого. Такие отклонения следует, по-видимому, ожидать в тех случаях, когда

1) реакционная способность мономеров зависит от характера мономерных звеньев, предшествующих концевому звену (например, система стирол — фумаронитрил);

2) система гетерогенна или гомогенность ее нарушается во время реакции (эмульсионная и суспензионная сополимеризация, высаживание полимера, гетерофазная полимеризация);

3) мономеры содержат ионогенные группы и вследствие этого относительная активность их зависит от ионной силы раствора и т. д.

В последние годы были выведены более сложные уравнения, по отношению к которым уравнение Майо и Льюиса является частным случаем; в них учитывается влияние некоторых из перечисленных выше факторов (учет предпоследнего звена, передачи цепи с разрывом).

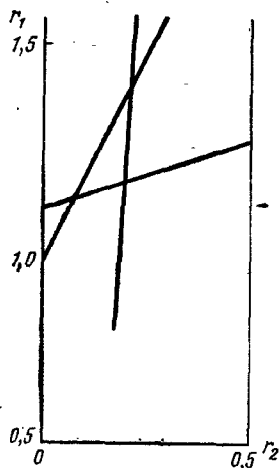


Рис. 33. Графическое определение r_1 и r_2

Пытаясь увязать r_1 и r_2 с величинами, зависящими только от строения реагирующих мономеров, Т. Алфрей и К. Прайс в 1947 г. разработали так называемую « $Q-e$ схему», в которой каждая константа роста цепи выражается четырьмя параметрами:

$$k_{1,1} = P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]^*$$

$$k_{1,2} = P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2],$$

где P — величина, отражающая реакционную способность растущего радикала; Q — параметр, пропорциональный степени сопряженности двойной связи с заместителями**. Избыточные заряды радикала \dot{M}_1

и мономера M_2 , обусловленные поляризующим влиянием тех же заместителей, обозначаются соответственно e_1 и e_2 , они могут иметь знак $+$ или $-$. При этом делается маловероятное допущение о равенстве показателя e у мономерной молекулы и радикала, имеющего на конце такую же мономерную группу. Подставляя значения $k_{1,1}$, $k_{1,2}$ в выражение для r_1 , получаем

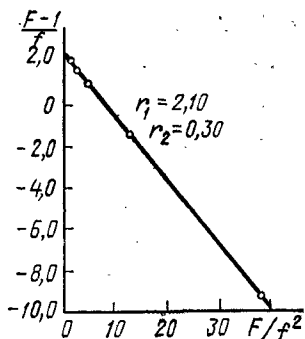


Рис. 34. Определение r_1 и r_2 по методу Файнмана и Росса для системы этилметакрилата (M_1) — винилиденхлорид (M_2) при 68°C (точки — экспериментальные данные, каждый опыт дает одну точку)

$$r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} = \frac{P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]}{P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)].$$

Аналогично

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)];$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2].$$

Попытки обосновать схему $Q-e$ теоретически не увенчались успехом, поэтому лучше считать ее эмпирической. Тем не менее справедливость конечных выводов этой схемы подтверждается экспериментально. Прайс и ряд других исследователей, используя в качестве эталона стирол, для которого приняли $Q=1$ и $e=-0,8$, рассчитали при помощи уравнений, приведенных выше, значения Q и e для большого числа мономеров. Полученные при этом результаты позволяют не только предсказать значение r_1 и r_2 для еще не исследованных мономерных пар, но и судить об относительной активности указанных соединений и размещать их по рядам в порядке возрастания реакционной способности; особенно полезной для этой цели

* Выражение $\exp[x]$ равносильно e^x , где e — основание натурального логарифма, а x может иметь любое значение.

** Величины P и Q эквивалентны параметрам, отражающим энергию сопряжения в мономере и радикале в теории идеальной радикальной реакционности.

оказалась схема $Q-e$ в случае сополимеризации трех различных мономеров — *терполимеризация*.

На константы сополимеризации, которые связаны с энергией активации соответствующих элементарных реакций соотношениями

$$r_1 = \frac{k_{i,1}}{k_{i,2}} = \frac{A_{1,1} e^{-\frac{E_{1,1}}{RT}}}{A_{1,2} e^{-\frac{E_{1,2}}{RT}}} = \frac{A_{1,1}}{A_{1,2}} e^{-\frac{E_{1,1} + E_{1,2}}{RT}}, \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{A_{2,2}}{A_{2,1}} e^{-\frac{E_{2,2} + E_{2,1}}{RT}},$$

температура обычно оказывает незначительное влияние*; объясняется это тем, что для различных процессов радикального роста цепи значения энергии активации не только невелики, но и очень близки друг к другу. Следовательно, малы будут и величины $(-E_{1,1} + E_{1,2})$ и $(-E_{2,2} + E_{2,1})$, а также связанная с ними температурная зависимость r_1 и r_2 . Этот вывод получил экспериментальное подтверждение при исследовании ряда бинарных мономерных систем. Все же если r_1 и r_2 значительно отличаются от единицы, наблюдается явно выраженная температурная зависимость. Существенное изменение этих констант с температурой часто указывает на то, что при этом изменяется механизм реакции. Характерная особенность радикальной сополимеризации состоит в том, что природа растворителя практически не влияет на r_1 и r_2 .

Несколько более сложная и противоречивая картина наблюдается при изучении влияния давления [26, гл. 13]. В одних случаях изменение давления в широких пределах (от 1 до 4000 атм) не отражается на значении констант сополимеризации, а в других приводит к заметному возрастанию r_1 и r_2 .

Вследствие того, что не всякая пара мономеров при данных условиях образует сополимер, возникает вопрос, как доказать наличие сополимеризации. Если сополимеризуется мономер, имеющий одну двойную связь, с небольшим количеством мономера, молекула которого содержит две двойные связи, часто возникает сетчатый полимер; при этом сама нерастворимость продукта полимеризации является доказательством сополимеризации. Так же легко решается вопрос, когда взятые в отдельности мономеры не полимеризуются. При озонировании сополимеров диенов с другими мономерами сополимеризация доказывалась тем, что в молекулы продуктов деструкции входят осколки обоих мономеров. Все эти методы, однако, не являются общими и имеют поэтому ограниченное значение.

Значительно чаще используется метод, основанный на фракционном осаждении полимера из разбавленного раствора при помощи разбавителя (жидкость, смешивающаяся с раствором, но не растворяющая полимер). При образовании сополимера (рис. 35, 1) осадок выпадает плавно и равномерно, а при образовании смеси гомополи-

* Это относится только к радикальной сополимеризации; в случае ионной сополимеризации картина может быть иной.

меров наблюдается резкий переход от продукта, содержащего 97% остатков первого мономера, к полимеру, вовсе не содержащему его. Такое четкое отличие в характере кривых вполне достаточно для решения поставленной задачи.

Каждый мономер, входящий в состав сополимера, сообщает ему свои структурные особенности и свойства, причем свойства сополимера не являются простой суммой свойств отдельных гомополимеров. В частности, введение ничтожного количества остатков дивинилбензола в макромолекулу полистирола полностью лишает этот полимер растворимости.

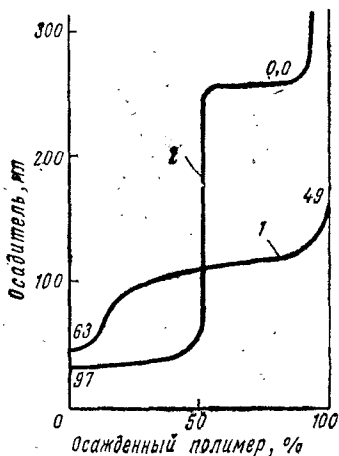
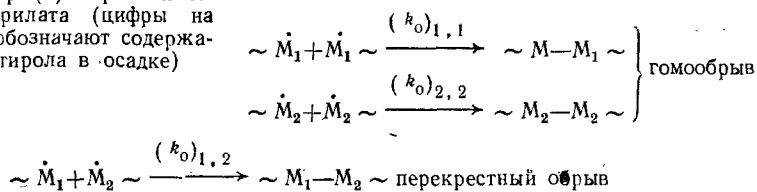


Рис. 35. Кривые осаждения сополимера (1) и смеси гомополимера (2) стирола и метилметакрилата (цифры на кривых обозначают содержание стирола в осадке)

Скорость бинарной сополимеризации. При выводе кинетического уравнения бинарной сополимеризации необходимо учитывать не только стадию роста цепи, как это делалось в случае уравнения состава сополимера (с. 129), но также скорости инициирования и обрыва цепи (в первом приближении можно пренебречь передачей цепи).

Если допустить, что общая концентрация свободных радикалов является постоянной величиной и обрыв цепи контролируется скоростью химического взаимодействия растущих радикалов трех типов:



и, кроме того, считать, как обычно, что $v_n = v_o = k_o [\dot{M}]^2$ (условие стационарного режима), то можно написать для скорости инициирования

$$v_n = (k_o)_{1,1} [\dot{M}_1]^2 + (k_o)_{1,2} [\dot{M}_1] [\dot{M}_2] + (k_o)_{2,2} [\dot{M}_2]^2. \quad (\text{III.39})$$

Общая скорость роста цепи находится как сумма скоростей исчезновения M_1 и M_2 :

$$-\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{1,1} [\dot{M}_1] [M_1] + k_{2,1} [\dot{M}_2] [M_1] + k_{2,2} [\dot{M}_2] [M_2] + k_{1,2} [\dot{M}_1] [M_2]. \quad (\text{III.40})$$

Исключив концентрацию радикалов путем объединения уравнений (III.39), (III.40) и (III.28), можно после соответствующих преобразо-

ваний получить для скорости сополимеризации выражение, в некоторых случаях удовлетворительно согласующееся с экспериментальными данными. Однако это выражение не вполне обосновано теоретически, так как оно не учитывает роли сегментальной диффузии, лимитирующей скорость обрыва при радикальной полимеризации.

В заключение следует отметить, что сополимеризация как метод синтеза высокомолекулярных соединений предоставляет практически неограниченные возможности для направленного изменения структуры и свойств полимеров. В частности, сополимеризация олефинов с небольшим количеством полярных сомономеров, содержащих гетероатомы, позволяет улучшить окрашиваемость и адгезию полиолефинов.

Благодаря возможности создания высокомолекулярных соединений с широким диапазоном свойств путем применения различных соотношений и сочетаний мономеров сополимеризация часто применяется в производстве синтетических каучуков, пластических масс, лакокрасочных покрытий, синтетических волокон, ионитов и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.— М.—Л.: Наука, 1966.
2. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Изд-во АН Казахской ССР, 1964.
3. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов.— М.—Л.: Химия, 1978.
4. Бучаченко А. А. Стабильные радикалы. Изд-во АН СССР, 1963, гл. 4.
5. Реакционная способность, механизм реакции и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса.— М.: Мир, 1977, гл. 14.
6. Дельцен Ж.— Хим. и технол. полим., 1966, № 6, 53.
7. Бернацек В. В., Лазаренко Э. Т. Фотомономеры и печатные формы для них. Ч. I. Обзор отечественной и зарубежной литературы.— М.: Книга, 1974.
8. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В. Е. Гуля.— М.—Л.: Химия, 1976, с. 66.
9. Ямпольский Ю. П.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 6, 1111.
10. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Герасимов Г. Н.— В кн.: Раднационная химия полимеров.— М.: Наука, 1973, с. 7.
11. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула.— М.: Атомиздат, 1978.
12. I. Sakurada, Ise N., Kawabata S. Makromol Chem. 1966, 97, 17.
13. Шаловал Г. С. Электрохимическое инициирование полимеризации.— Киев: Наукова думка, 1977.
14. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы.— М.—Л.: Химия, 1972.
15. Гейлорд Н.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 6, 1067.
16. Gobran R., Berenbaum M., Tobolsky A. J. *polym. Science* 1960, 46, 431.
17. Тинякова Е. И. В «Энциклопедии полимеров».— М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 844.
18. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.— М.: Наука, 1974.
19. Мягченков В. А., Френкель С. Я.— Усп. хим., 1973, 42, вып. 5, 827.
20. Могилевский М. М.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 2, 362.
21. Шур А. М., Филимонова М. М.—Высокомолек. соед., 1967, 9А, вып. 10, 2193.
22. Королев Г. В., Харлаптян З. А.— Пластмассы, 1965, № 11, 51.

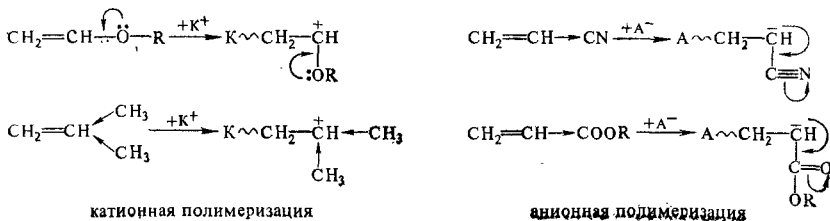
23. Вил К.— Хим. и технол. полим., 1963, № 6, 3.
24. Алфрей Т., Борер Д., Марк Г. Сополимеризация. ИЛ, 1953.
25. Хэм Д. Сополимеризация.— М.— Л.: Химия, 1971.
26. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978, гл. 9.
27. Мягченков В. А., Френкель С. Я.— Усп. хим., 1968, 37, вып. 12, 2247.
28. Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. и др.— Высокомолек. соед., 1964, 6, № 5, 871; 1966, 8, № 3, 369.
29. Дерябина Г. И., Гершенгорн Г. И.— Высокомолек. соед., 1969, 11А, № 5, 941.
30. Fineman M., Ross S. J. *polym. Science*, 1950, 5, 259.
31. Майо Ф.— Хим. и технол. полим., 1967, № 5, 3.

ности иодистого тетраметиламмония в том же растворителе. После того как Н. Бьеррум (1926) ввел в химию понятие ионных пар [2] и были разработаны методы обнаружения их (совмещение методов электропроводности со спектральными или криоскопическими), С. Вайсман, изучая спектры ЭПР натрияфталина, получил физическое доказательство существования органических анионов в виде ионных пар с металлом.

Благодаря наличию секстета электронов ион карбония неустойчив и весьма реакционноспособен; в этом отношении он отличается от иона аммония, обладающего устойчивой восьмизлектронной оболочкой. Образование высокомолекулярных продуктов в условиях низкой температуры при катионной полимеризации связано, по-видимому, с возрастанием устойчивости карбониевого иона и снижением скорости дезактивации цепи. Карбанион имеет нормальный электронный октет; большая активность этого иона связана, вероятно, со стремлением углерода образовать четвертую ковалентную связь:



Методы ионной полимеризации значительно расширяют возможности для синтеза высокомолекулярных соединений, позволяют получить их не только из винильных мономеров, но и из альдегидов, нитрилов, окисей и т. д. Вместе с тем ионная полимеризация носит ярко выраженный селективный характер: одни мономеры, реагирующие по анионному механизму (акрилаты, метакрилаты, акрилонитрил и т. д.), не полимеризуются по катионному, а другие, которые способны к катионной полимеризации, инертны по отношению к анионным инициаторам (изобутилен, простые виниловые эфиры). Если электронодонорные заместители, усиливающие нуклеофильность реакционного центра мономера и стабилизирующие катионы, благоприятствуют катионной полимеризации, то электроноакцепторные заместители, повышающие электрофильность этого центра и устойчивость анионов, способствуют анионному процессу:



Для стирола, когда сопряжение стабилизирует и положительные и отрицательные центры (с. 244), возможна как катионная, так и анионная полимеризация.

Часто устойчивость карбониевых ионов и карбанионов настолько мала, что они практически вовсе не образуются или, если образуются, быстро разрушаются. Вместе с тем в присутствии растворителей, сольватирующих их с выделением значительной энергии сольватации, или при достаточно низких температурах стабильность ионов возрастает настолько, что они успевают присоединиться к мономеру и вызвать полимеризацию. Хотя при этом желательны растворители высокой полярности с максимально возможной энергией сольватации, многие из них неприменимы, так как они (например, вода, спирты) разлагают большинство ионных катализаторов или, как кетоны, образуют с ними прочные комплексы, что препятствует иницированию полимеризации. Кроме того, используемые растворители должны оставаться жидкими при температуре реакции, иногда находящейся ниже -100°C . Этим требованиям отвечают такие сравнительно малополярные растворители, как хлористый метил, центан и нитробензол, в которых обычно и проводят ионную полимеризацию. В подобных растворителях ионы представляют собой не изолированные частицы, а находятся в виде прочно связанных ионных пар, состоящих из растущего иона и иона противоположного заряда (противоион), причем расстояние между ними растет с увеличением сольватирующей способности растворителя.

Хотя электрохимическое иницирование еще не нашло широкого применения в ионной полимеризации, оно представляет большой интерес.

1. Электрохимическое иницирование позволяет за счет изменения плотности электрического тока легко и просто регулировать иницирование, создавать все активные центры сразу вначале, постепенно или через заданные интервалы, тем самым сужая или расширяя распределение по молекулярным массам.

2. Наличие электрического поля электрода обеспечивает ориентацию реагирующих частиц в процессе роста цепи — стереорегулирование.

3. Отпадает необходимость в предварительном приготовлении малоустойчивых катализаторов; это намного упрощает синтез «живых» полимеров*.

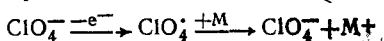
4. Полимеризация проводится в мягких условиях, и в полимере отсутствуют осколки инициаторов, снижающие его устойчивость.

Электрохимическая катионная полимеризация проводится в присутствии анионов, передающих электроны от мономера к аноду

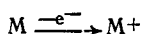
* Ямазакн [3] получил «живой» поли- α -метилстирол, проводя электрохимическую анионную полимеризацию в растворе тетрагидрофурана в присутствии LiAlH_4 .

(например, ClO_4^- , BF_4^-), или за счет непосредственного анодного окисления мономера:

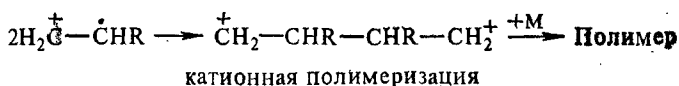
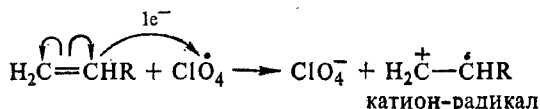
1) передача электронов от мономера



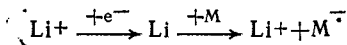
2) анодное окисление мономера



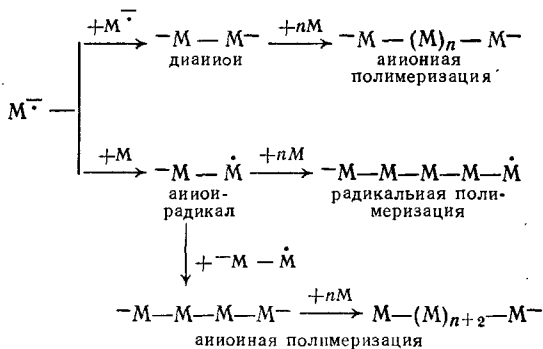
3) полимеризация



Аналогичные процессы, но с переходом электронов к мономеру, имеют место при катодном восстановлении, если в среде находятся ионы щелочных металлов; при этом в отсутствие электроноакцепторных примесей в апротонных растворителях образуются анион-радикалы:



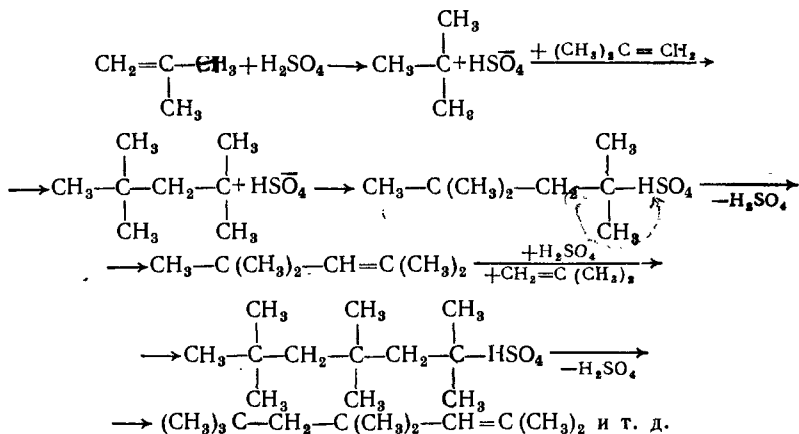
Если сродство мономера к электрону больше, чем у катиона металла, то происходит непосредственное восстановление его: $M \xrightarrow{+e^-} M^-$. В том и другом случае полученные анион-радикалы могут димеризоваться в дианионы, способные вести анионную полимеризацию:



КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ [4]

Еще в 1877 г. А. М. Бутлеров осуществил полимеризацию изобутилена в присутствии серной кислоты. По современным воззрениям эта реакция протекает ступенчато и вследствие высокой нуклео-

фильности ионов HSO_4^- приводит к сравнительно низкомолекулярным продуктам с промежуточным образованием устойчивых соединений:



Дальнейшее изучение полимеризации изобутилена и некоторых других мономеров показало, что катализаторами катионной полимеризации могут являться и другие кислоты, галогениды бора, алюминия, титана и олова, т. е. вещества, представляющие собой сильные акцепторы электронов (электрофильные реагенты). При этом можно в соответствующих условиях получить полимеры с очень высокой молекулярной массой.

Большое значение имеют природа катализатора и нуклеофильность мономера. Например, полимеризация изобутилена в присутствии BF_3 протекает с почти взрывной скоростью даже при очень низких температурах и заканчивается за несколько секунд; при использовании AlBr_3 время реакции исчисляется уже минутами, а с TiCl_4 — часами.

Данные о закономерностях катионной полимеризации противоречивы, что связано с недостаточной воспроизводимостью результатов опытов и с зависимостью характера закономерностей от условий эксперимента и природы исследуемой системы. Тем не менее удалось установить ряд особенностей этой реакции, резко отличающих ее от радикальной полимеризации.

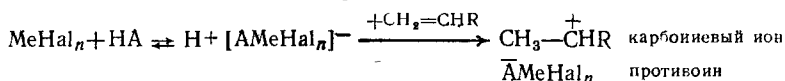
1. Молекулярная масса полимера снижается при наличии в реакционной среде небольших добавок воды и других ионизирующихся веществ и часто не зависит от концентрации мономера.

2. Полимеризация значительно ускоряется при применении наряду с катализаторами небольших добавок воды, кислот и других доноров протонов (*сокатализаторы*); при этом максимальная скорость достигается при определенном соотношении катализатора и сокатализатора, и эффект ускорения растет с увеличением кислотности последнего.

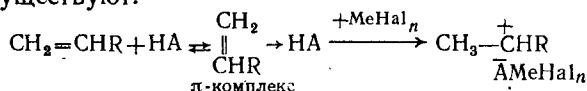
3. На реакцию существенное влияние оказывает диэлектрическая постоянная среды.

4. Энергия активации катионной полимеризации всегда меньше 63 кДж/моль, в случае радикальной полимеризации она часто превышает эту величину. Благодаря этому катионная полимеризация, как правило, протекает с очень большой скоростью; она нередко имеет отрицательный температурный коэффициент.

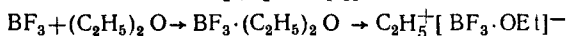
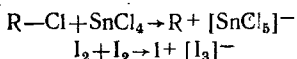
Катионная полимеризация начинается с того, что катализатор MeHal_n , реагируя с сокатализатором HA , образует комплексное соединение, являющееся сильной кислотой. Инициирование полимеризации заключается в присоединении протона этой комплексной кислоты к молекуле мономера, в результате чего возникает ионная пара, состоящая из иона карбония и комплексного противоиона:



Также возможно предварительное образование π -комплекса, который затем реагирует с катализатором; если HA является галогеноводородом, такой способ возникновения ионной пары более вероятен, так как комплексные кислоты типа HAICl_4 и HBF_4 , по-видимому, не существуют:

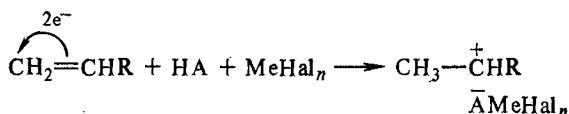


Роль сокатализаторов могут выполнять некоторые растворители (например, третичные галогенопроизводные), вторая молекула катализатора или эфиры:



Следует подчеркнуть, что некоторые стадии приведенных схем носят гипотетический характер. Например, нельзя считать доказанным участие π -комплексов в стадии инициирования, хотя существование подобных комплексов установлено в ряде случаев спектральными методами.

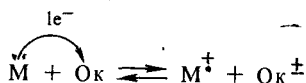
Все рассмотренные выше процессы катионного инициирования включают двухэлектронный перенос:



Значительный интерес представляет также инициирование с помощью одноэлектронного переноса [5] с участием окислителей (Ox^+), которое приводит к возникновению радикал-катионов ($\text{M}^{\cdot+}$):

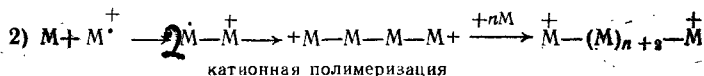
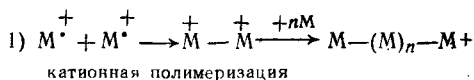


или в общем виде

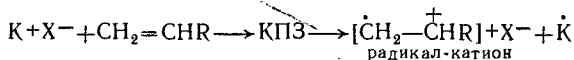


Такому переносу способствует наличие в молекуле мономера электронодонорных заместителей и гетероатомов с неподеленными электронными парами (кислород, азот). В качестве промежуточного продукта при этом часто образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ), что подтверждается появлением в электронном спектре характерной для них полосы ($\lambda_{\text{max}} = 300\text{--}500$ нм).

Катион-радикалы, полученные указанными способами, способны возбуждать в зависимости от природы мономера и условий реакции или радикальную, или ионную полимеризацию; иногда рост цепи идет одновременно по обоим механизмам:

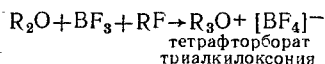


Радикалы-катионы могут образоваться и при взаимодействии мономеров — доноров электронов с соединениями вида K^+X^- , где K^+ — устойчивый ион карбония (трифенилметил, тропилий и т. д.), а X^- — BF_4^- , SbCl_6^- , PF_6^- . При этом сначала получается комплекс с переносом заряда:



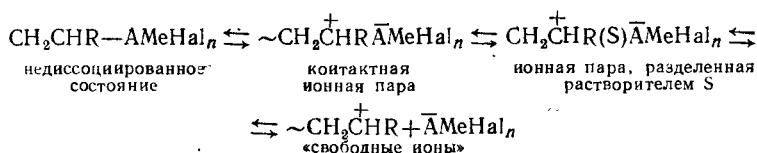
Дальнейшая полимеризация протекает без участия K^+ и $\overset{\cdot}{\text{K}}$, которые слишком инертны, чтобы присоединяться к мономерам.

Вместо иона карбония K^+ можно применять неорганические катионы, склонные к восстановлению (Fe^{3+} , Ce^{4+} и др.), хлоранил, тринитробензол и другие вещества, способные образовать с мономером комплекс с переносом заряда (полимеризация N-винилкарбазола). Высокой активностью обладают также ионы оксония:



Каждый акт дальнейшего присоединения мономера к иону карбония при росте цепи сопровождается перемещением положитель-

как процессы, протекающие при этом, связаны с образованием и диссоциацией ионных пар:



Следует отметить, что на степень участия каждого из этих состояний в процессе роста цепи, от которой зависит наблюдаемая величина k_p , влияют не только полярные свойства растворителя, но также природа мономера, противоиона и ряд других трудно учитываемых факторов. Поэтому в экспериментальных исследованиях обычно ограничиваются определением так называемой эффективной константы $k_{p, \text{эф}}$, представляющей собой сумму произведений доли каждого состояния на соответствующее значение k_p .

В случае слабо сольватирующих растворителей их функцию могут выполнить в известной мере мономеры, изменяющие диэлектрическую постоянную среды, и другие компоненты, непосредственно участвующие в полимеризации, что проявляется в изменении кинетического порядка реакции. Например, скорость полимеризации стирола под действием SnCl_4 пропорциональна $[\text{M}]^2$ в бензоле и пропорциональна $[\text{M}]^3$ в CCl_4 , являющемся более слабым сольватирующим агентом.

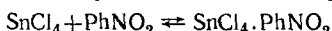
Значение природы противоиона можно иллюстрировать на примере катионной полимеризации стирола в дихлорэтане при 25°C . Если проводить реакцию в присутствии HClO_4 вместо иода, то $k_{p, \text{эф}}$ растет от 0,003 до 17,0 с одновременным увеличением частотного фактора A_p в уравнении Аррениуса от 10^2 до 10^7-10^9 . Это, вероятно, обусловлено меньшей величиной I_3^- (по сравнению с ClO_4^-) и более прочной связью этого аниона с растущим катионом, что затрудняет внедрение мономера в цепь.

Влияние ионизации, природы растворителя, противоиона и т. д. на катионную полимеризацию может проявляться различно. В случае системы стирол — $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ повышающее диэлектрическую постоянную добавление полярного нитробензола приводит к значительному возрастанию скорости полимеризации, но мало отражается на молекулярной массе. Это можно объяснить тем, что увеличение полярности среды ускоряет инициирование и тормозит обрыв цепи, так как оно благоприятствует переходу каталитического комплекса в ионное состояние, одновременно ослабляя взаимное притяжение макроиона карбония и $[\text{SnCl}_4\text{OH}]^-$. Хотя ускорение инициирования и замедление обрыва цепи приводят к возрастанию общей скорости полимеризации, эти факторы оказывают противоположное влияние на молекулярную массу полимера (первый фактор снижает, а второй — увеличивает его), в значительной степени компенсируя друг друга; поэтому молекулярная масса мало зависит от диэлектрической постоянной.

Д. Пеппер и П. Райли, исследуя полимеризацию стирола в присутствии HClO_4 при 25°C в CCl_4 , дихлорэтане и их смесях, доказали, что возрастание диэлектрической постоянной среды от 2,3 до 9,7 увеличивает $k_{p.\text{эф}}$ более чем в 10 000 раз. Аналогичное явление наблюдается в некоторых других системах.

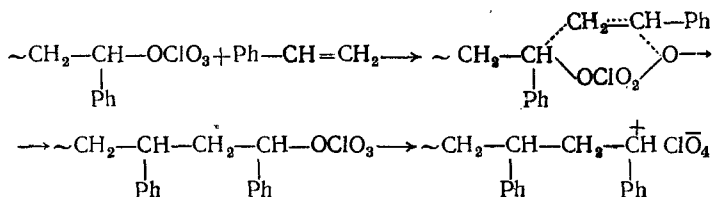
Увеличение скорости и степени полимеризации под действием некоторых хлорсодержащих растворителей $\text{R}-\text{Cl}$ связано также с тем, что они являются достаточно эффективными сокатализаторами. Действие их возрастает в ряду: дихлорэтан < изопропилхлорид < < *трет*-бутилхлорид, т. е. в порядке падения энергии диссоциации связи $\text{R}-\text{Cl}$, энергии ионизации радикала R и способности растворителя сольватировать ионную пару.

К другим осложнениям, обусловленным средой, можно отнести участие растворителя в передаче цепи и образование комплексов



Несмотря на столь разнообразный характер действия реакционной среды, все же можно отметить такую закономерность: увеличение сольватирующей способности растворителя обычно вызывает сильное повышение скорости и степени полимеризации.

Как показало исследование системы стирол — HClO_4 — CH_2Cl_2 при 0°C и очень низкой концентрации катализатора, по окончании реакции электропроводность системы резко возрастает, но снова мгновенно падает при добавлении новых порций стирола. Это объясняется, по-видимому, тем, что связь ClO_4^- с растущей цепью носит ковалентный характер и завершению полимеризации сопутствует переход растущей цепи в обычный катионный активный центр вследствие неустойчивости ковалентной связи $\text{C}-\text{OClO}_3$ в отсутствие мономера:



Описанная разновидность полимеризации, которая встречается и у некоторых других систем, получила название *псевдокатионной полимеризации*.

Как уже говорилось, при низких температурах некоторые реакции катионной полимеризации протекают с большой скоростью, увеличивающейся при снижении температуры. Часто реагенты исчерпываются еще до установления постоянных условий полимеризации, чем и объясняется плохая воспроизводимость кинетических исследований. Под действием AlCl_3 или BF_3 при -100°C полимеризация изобутилена заканчивается в течение нескольких секунд с образованием полимера, молекулярная масса которого составляет несколько миллионов (рис. 37).

Огромную скорость низкотемпературной катионной полимеризации нельзя объяснить одними высокими значениями k_p , которые в ряде случаев не больше 20 л/моль·с, т. е. намного меньше, чем при радикальном процессе (см. с. 245). Существенное значение еще имеет относительно высокая концентрация активных центров (приблизительно 10^{-3} моль/л), обусловленная практически мгновенным инициированием при сравнительно медленном обрыве цепи и превышающая соответствующую величину для радикальной полимеризации на 5 порядков (см. с. 85). Следует, кроме того, учесть, что замена одних растворителей и противоионов другими иногда вызывает существенное изменение в энергии связи растущей цепи с его противоионом и в расстоянии между ними; это, в свою очередь, может заметно облегчить внедрение мономера и таким образом влиять на скорость роста макрокатиона.

«Взрывная» катионная полимеризация, по мнению некоторых исследователей, может протекать за счет «свободных» ионов, когда отпадают энергетические затраты на разделение ионных пар и резко снижается энергия активации роста цепи. Экспериментальные данные П. Пеша привели его к выводу о параллельном протекании реакции роста на ионных парах и «свободных» ионах; общая скорость этого процесса

$$V = (k_{p\pm} C_{\pm} + k_{p+} C_+) [M],$$

где C_{\pm} и C_+ — концентрации ионных пар и «свободных» ионов, а $k_{p\pm}$ и k_{p+} — соответствующие им константы скорости. Расчеты, проведенные для некоторых систем, показали, что при снижении температуры от 0 до -95°C отношение C_+/C_{\pm} увеличивается в 12 раз за счет возрастания константы диссоциации (от 0,72 до 0,97), обусловленного повышением диэлектрической постоянной среды и еще, по-видимому, усилением сольватации ионов. Такое возрастание количества «свободных» ионов наряду с падением скорости обрыва цепи приводит, по-видимому, к наблюдаемому резкому ускорению полимеризации. Энергия активации обрыва цепи, вероятно, больше, чем энергия активации инициирования и роста цепи.

По мнению Н. Н. Семенова, большая скорость катионной полимеризации при очень низких температурах связана с ориентацией молекул мономеров. По мере приближения к температуре кристаллизации мономера порядок расположения его молекул все более возрастает, приближаясь к порядку, характерному для кристаллической решетки, при одновременном сохранении известной подвижности их.

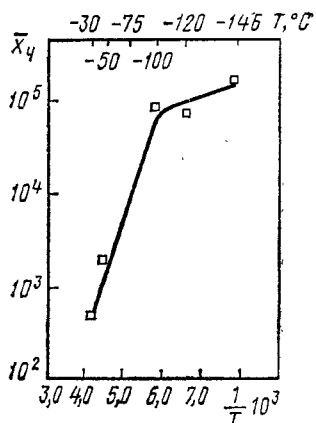
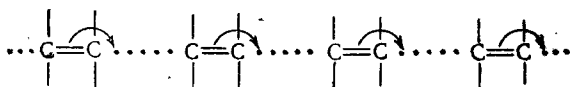


Рис. 37. Зависимость степеней полимеризации полиизобутилена от температуры (катализатор AlCl_3 , среда — дихлорэтан)

Эта подвижность позволяет первичному иону быстро ориентироваться в направлении, необходимом для реакции его с молекулой мономера. В результате создания правильной последовательности двойных связей мономерных молекул, сходной с системой сопряженных связей, возникают исключительно благоприятные условия для передачи электронов от молекулы к молекуле:



цепь из сопряженных двойных связей

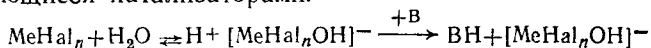


цепь ориентированных мономерных молекул

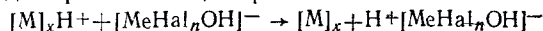
Аналогичное явление наблюдается под действием ударной волны взрыва, когда плотность мономера приближается к плотности полимера в обычных условиях, т. е. когда расстояние между молекулами мономера практически совпадает с межатомным расстоянием в макромолекуле полимера. Некоторые исследователи возражают против изложенных взглядов Н. Н. Семенова; как показали их расчеты, энергия обмена π -электронов между соседними молекулами настолько мала, что она не может привести к возникновению новой химической связи.

Картина, по-видимому, близка к той, которая наблюдается у мономеров, кристаллизующихся при очень низких температурах, когда плавление сопровождается мгновенной полимеризацией со скоростью взрыва. Так же быстро протекает полимеризация при осаждении стирола, метилметакрилата и некоторых других мономеров совместно с катализаторами (магний, литий, LiCl, MnO_2 и др.) на сильно охлажденную поверхность.

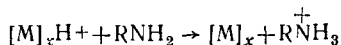
Обычные ингибиторы типа фенолов* не влияют на скорость катионной полимеризации, но эту реакцию можно и тормозить при помощи оснований (В), которые нейтрализуют комплексные кислоты, являющиеся катализаторами:



Полученные таким образом ионы, реагируя с карбониевыми ионами на любой стадии роста цепи, обрывают ее:



Возрастание концентрации ионов $\text{MeHal}_n\text{OH}^-$ способствует сдвигу равновесия в сторону образования незаряженных частиц, что и приводит к торможению реакции. У аминов обрыв цепи, вероятно, обусловлен переходом их в замещенные ионы аммония:

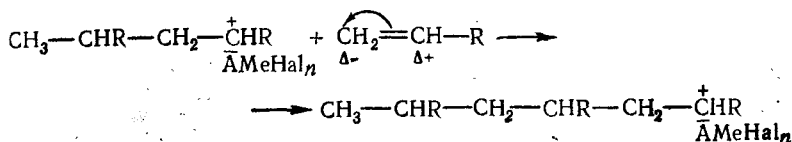


Эти особенности ингибирования, а также резко выраженное влияние диэлектрической постоянной растворителя на выход поли-

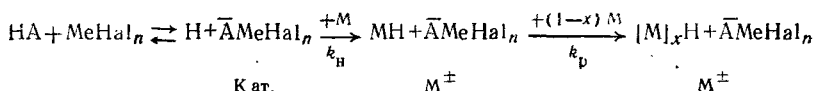
* Исключением является *n*-бензохинон, который, действуя как акцептор протонов, ингибирует катионную полимеризацию.

мера и скорость реакции при низких температурах могут быть использованы для того, чтобы отличить катионную полимеризацию от других видов полимеризации.

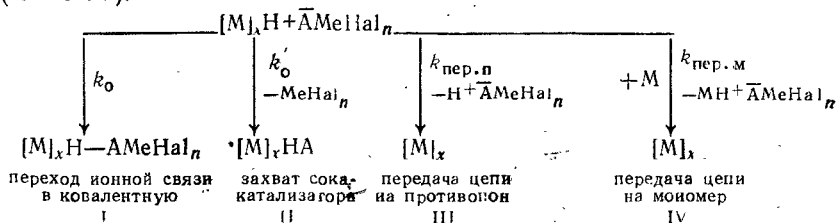
Полимеры, полученные при катионной полимеризации, отличаются высокой регулярностью, так как молекулы мономера присоединяются все время одним и тем же концом, несущим индуцированный отрицательный заряд:



Несмотря на большое разнообразие и сложность процессов катионной полимеризации, некоторое общее представление о кинетических особенностях их можно получить, рассматривая следующую частную схему:



где M[±] — растущая ионная пара на любой стадии развития цепи. Далее, необходимо учесть, что ограничение цепи может происходить в результате кинетического обрыва (I и II) или передачи цепи (III и IV):



тогда скорости роста цепи и элементарных реакций ограничения ее будут:

$$v_p = k_p [M^\pm] [M]; \quad v_o = k_o [M^\pm]; \quad v'_o = k'_o [M^\pm];$$

$$v_{\text{пер}} = k_{\text{пер.м}} [M^\pm]; \quad v_{\text{пер.п}} = k_{\text{пер.п}} [M^\pm] [M].$$

Если лимитирующей стадией при иницировании является реакция комплексной кислоты с мономером, то $v_i = k_{\text{и}} [\text{Кат.}] [M]$. При избытке HA или MeHal_n равновесие $\text{HA} + \text{MeHal}_n \rightleftharpoons \text{Кат.}$ сместится практически нацело вправо; в первом случае [Кат.] = [MeHal_n], а во втором [Кат.] = [HA]. Допуская наличие стационарного режима, можно найти x_n аналогично тому, как это делалось для радикаль-

ной полимеризации (с. 121), т. е. делением v_p на сумму скоростей всех видов обрыва и передачи цепи:

$$\bar{x}_c = \frac{v_p}{v_o + v_o' + v_{\text{пер.п}} + v_{\text{пер.м}}} = \frac{k_p [M^\pm] [M]}{k_o [M^\pm] + k_o' [M^\pm] + k_{\text{пер.п}} [M^\pm] + k_{\text{пер.м}} [M^\pm] [M]} = \frac{k_p [M]}{k_o + k_o' + k_{\text{пер.п}} + k_{\text{пер.м}} [M]}$$

откуда

$$\frac{1}{\bar{x}_c} = \frac{k_o + k_o' + k_{\text{пер.п}}}{k_p [M]} + \frac{k_{\text{пер.м}}}{k_p} = \frac{k_o + k_o' + k_{\text{пер.п}}}{k_p} \frac{1}{[M]} + C_m \quad (\text{IV.1})$$

Согласно этому уравнению \bar{x}_c не зависит от концентрации катализатора и растет с увеличением $[M]$.

Если рост цепи ограничен одной передачей ее на мономер, играющей главную роль при катионной полимеризации, то

$$\bar{x}_c = \frac{k_p [M^\pm] [M]}{k_{\text{пер.м}} [M^\pm] [M]} = \frac{k_p}{k_{\text{пер.м}}} = \frac{1}{C_m} \quad (\text{IV.2})$$

В случае равенства скоростей возникновения и гибели растущих частиц (стационарное состояние)

$$k_i [\text{Кат.}] [M] = k_{\text{пер.м}} [M^\pm] [M] \quad \text{и} \quad [M^\pm] = \frac{k_i}{k_{\text{пер.м}}} [\text{Кат.}];$$

тогда общая скорость полимеризации

$$V \cong v_p = k_p [M^\pm] [M] = \frac{k_p}{k_{\text{пер.м}}} k_i [\text{Кат.}] [M] = \frac{k_p}{k_{\text{пер.м}}} v_i \quad (\text{IV.3})$$

Аналогично, если рост цепи ограничен кинетическим обрывом, то

$$x_c = \frac{k_p}{k_o} [M] \quad \text{и} \quad V \cong v_p = \frac{k_p}{k_o} k_i [\text{Кат.}] [M]^2 = \frac{k_p}{k_o} v_i [M]. \quad (\text{IV.4})$$

Как видно, в обоих случаях общая скорость катионной полимеризации пропорциональна v_i в первой степени; этим она отличается от радикальной полимеризации, где V пропорциональна $v_i^{1/2}$ (с. 116). Кроме того, если при радикальной полимеризации V определяется отношением $k_p/k_o^{1/2}$, то в случае катионной она пропорциональна соотношению k_p/k_o или $k_p/k_{\text{пер.м}}$. Для стирола, когда

$$\left[\frac{k_p}{k_o^{1/2}} \right]_{\text{радик}} \quad \text{равно} \quad \sim 10^{-2}, \quad \text{а} \quad \left[\frac{k_p}{k_o} \right]_{\text{катион}} = \sim 10^2,$$

общая скорость катионной полимеризации на 4 порядка выше радикальной.

Применяя методы, сходные с теми, которые были приведены для радикальной полимеризации (с. 122 и 137), можно найти величины k_o/k_p , $k_{\text{пер.п}}/k_p$, k_p и т. д., а по ним — абсолютные значения

соответствующих констант обрыва и передачи цепи. Например, построив в координатах $\frac{1}{x_{\text{ч}}} - \frac{1}{[M]}$ прямую, отвечающую уравнению (IV.1), определяют $C_{\text{м}} = \frac{k_{\text{пер.м}}}{k_{\text{р}}}$ по величине отрезка, отсекаемого на ординате $1/\bar{x}_{\text{ч}}$.

Принимая в определенных условиях $[M^{\pm}] = [\text{Кат.}]$ и зная $v_{\text{р}}$, часто вычисляют $k_{\text{р}}$ непосредственно по уравнению $v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [M^{\pm}] [M]$; в принципе также возможно прямое определение $[M^{\pm}]$ с помощью спектральных методов, но получаемые при этом результаты, как правило, неоднозначны. В случае катионной радикационной полимеризации для нахождения $k_{\text{р}}$ пригоден метод прерывистого ионизирующего облучения, напоминающий способ прерывистого освещения, применяющийся при радикальной полимеризации (с 138).

Следует отметить, что значение $C_{\text{м}}$ колеблется в широких пределах в зависимости от температуры и природы каталитической системы, среды и мономера. В частности, для системы изобутилен — $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в гексане $C_{\text{м}} = 10,3 \cdot 10^{-4}$ при -20°C и снижается до $0,80 \cdot 10^{-4}$ при -78°C ; в случае стирола $C_{\text{м}}$ обычно на 1—2 порядка выше.

Энергия активации катионной полимеризации E_{V} и E_{X} находится подстановкой значений $k_{\text{пер.м}}$, $k_{\text{и}}$, $k_{\text{р}}$ и т. д. в соответствующие выражения для V и $\bar{x}_{\text{ч}}$:

$$E_{\text{V}} = E_{\text{и}} + E_{\text{р}} - E_{\text{пер.м}}; \quad (\text{IV.5})$$

$$E_{\text{X}} = E_{\text{р}} - E_{\text{пер.м}}. \quad (\text{IV.6})$$

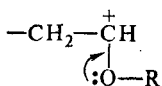
Если ограничение цепи происходит вследствие кинетического обрыва, необходимо заменить $E_{\text{пер.м}}$ в этих выражениях на E_0 .

Так как рост цепи в обычно применяемой неполярной среде почти не требует энергии активации (с. 152), $E_{\text{и}}$, $E_{\text{пер.м}}$ и E_0 значительно больше $E_{\text{р}}$; если к тому же $E_{\text{и}}$ невелика, то E_{V} и E_{X} окажутся отрицательными величинами и V и $\bar{x}_{\text{ч}}$ будут увеличиваться с падением температуры. В то время как величины E_{X} при катионной полимеризации всегда отрицательны, значения E_{V} колеблются в пределах от -21 до $+42$ кДж/моль. При этом независимо от знака E_{V} ее абсолютная величина, как правило, меньше, чем в случае радикальной полимеризации.

При выводе приведенных выше уравнений предполагалось наличие стационарного режима. Иногда реакция протекает настолько быстро (система изобутилен — AlCl_3 при -100°C), что такой режим не успевает установиться (реакция завершается в течение секунд или минут), или, наоборот, равновесие достигается после того, как полимеризация прошла на 20—30% (система стирол — ReCl_5).

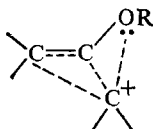
До сих пор речь шла главным образом о слабополярных мономерах, таких как стирол и изобутилен. Ярко выраженную склонность к катионной полимеризации проявляют простые виниловые эфиры и некоторые другие полярные винильные соединения [6], содержащие гетероатомы (кислород, азот и др.), что связано с преобладанием эффекта сопряжения над индукционным. Это находит свое выражение в повышении нуклеофильности связи $\text{C}=\text{C}$ и ста-

билизации растущего катиона, облегчающих течение реакции по катионному механизму (см. с. 298):



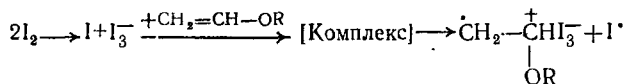
делокализация положительного заряда в растущем катионе

Кроме того, не исключена возможность предварительного образования промежуточных комплексов растущего катиона с мономером, где взаимодействующие частицы взаимно ориентированы определенным образом:



Этим, по-видимому, объясняется образование стереорегулярных кристаллических полимеров в результате катионной полимеризации простых виниловых эфиров при -70°C в присутствии сокатализаторов*.

Скорость полимеризации простых виниловых эфиров в присутствии катализаторов на основе кислот Льюиса подчиняется обычно для катионной полимеризации кинетическому уравнению $V = k[\text{Кат.}][\text{M}]^2$. В случае применения иода $V = k[\text{M}][\text{Кат.}]^2$; второй порядок по катализатору соответствует следующей схеме иницирования:



Образование при этом частиц радикальной природы подтверждено спектрами электронного парамагнитного резонанса.

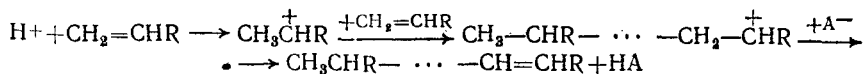
Катионная полимеризация обычно осуществляется при температурах порядка от -50 до -70°C ; рост макроиона является регулируемым процессом, зависящим от природы ионной пары. Реакция, как правило, проводится в среде с низкой электрической постоянной (например, углеводороды), поэтому анион катализатора не удаляется от растущего макроиона на значительное расстояние. Вследствие постоянной близости этого противоиона, характер которого зависит от природы катализатора и сокатализатора, он оказывает заметное влияние на реакции обрыва и роста цепи. В этом отношении катионная полимеризация существенно отличается от радикальной, где радикалы, возникшие при распаде

* Пользуясь каталитической системой сульфат меди — серная кислота, С. Окамура и др. получили изотактический полимер винилизобутилового эфира при комнатной температуре. См. [7].

инициатора и находящиеся вдали от места присоединения новых молекул мономера к цепи, влияют только на процесс инициирования, но не на дальнейшее течение полимеризации. В результате низкой температуры катионной полимеризации получаемые полимеры имеют высокую молекулярную массу и макромолекулы их почти не содержат разветвлений.

Можно также инициировать катионную полимеризацию и сополимеризацию при помощи радиационных методов [8], применяя очень низкие температуры и электроноакцепторные полярные растворители (например, хлористый этил), способствующие увеличению времени жизни катионов. Стабилизирующая роль растворителей состоит, по-видимому, в том, что они «захватывают» вторичные электроны, отрывающиеся от молекул системы при ее облучении, и тем самым затрудняют их взаимодействие с катионами*. В этих условиях свободные радикалы, возникшие вместе с ионами в результате облучения, проявляют незначительную активность и практически не в состоянии возбуждать полимеризацию. Ионный характер реакции подтверждается тем, что радикальные ингибиторы не тормозят ее, и тем, что сополимеры, полученные такими методами, не отличаются по составу от сополимеров, синтезированных из тех же мономерных смесей в условиях обычной катионной полимеризации (см. с. 199 и след.). В гомогенной среде скорость полимеризации пропорциональна первой степени интенсивности облучения (мономолекулярный обрыв цепи), в то время как при радикальной полимеризации она пропорциональна квадратному корню из интенсивности. В соответствии с этим повышение мощности дозы облучения ускоряет ионный процесс в большей степени, чем радикальный, и поэтому благоприятствует катионной полимеризации.

По катионному механизму под действием гамма-облучения протекает раздельная и совместная полимеризация изобутилена и стирола в хлористом этиле при -78°C . Иницирование реакций состоит, вероятно, в том, что сначала в результате облучения отщепляется протон (преимущественно от молекул растворителя), который затем присоединяется к молекуле мономера; образующийся при этом ион карбоний возбуждает дальнейшую полимеризацию. Обрыв цепи осуществляется, по-видимому, за счет отрыва протона от концевого звена макроиона. Отщепившаяся частица взаимодействует с противоионом A^{-} , возникшим в результате захвата электрона молекулой мономера или растворителя при действии радиации:



Очень большое влияние на радиационную ионную полимеризацию оказывают величина поверхности реакционного сосуда и добавки

* Электронодонорные растворители (диметилформамид, триэтиламин и др.) и наличие в мономере электроноакцепторных групп (акрилонитрил) способствуют полимеризации по анионному механизму.

порошкообразных окислов полупроводниковой природы (ZnO , Cu_2O , NiO , MgO и др.); при этом в зависимости от типа полупроводника резко меняются скорость реакции и температура, необходимая для наступления ионной полимеризации.

Вполне возможно, что радиационная ионная полимеризация протекает на свободных макроионах без участия противоионов; это подтверждается очень высокими значениями k_p , рассчитанными по электропроводности облученной системы, а также с помощью мето-

Таблица 7

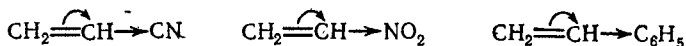
Константы скорости реакции роста цепи k_p на свободных макроионах

Мономер	Температура, °C	Метод определения	k_p , л/моль·с
α-Метилстирол	0	По электропроводности Ингибирование	$4 \cdot 10^6$
	30		$3 \cdot 10^6$
Изобутилвиниловый эфир	30	По электропроводности Прерывистое облучение	$3 \cdot 10^5$
	42,5		$1,1 \cdot 10^6$

дов прерывистого облучения или ингибирования. Как видно из табл. 7, результаты, полученные различными методами, удовлетворительно согласуются.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ [9]

Склонность к анионной полимеризации наиболее ярко выражена у мономеров с электроноакцепторными заместителями, которые благоприятствуют поляризации двойной связи:

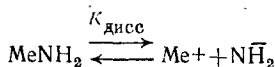


усиливая электрофильность ее и стабилизируя образующиеся анионы.

Катализаторами анионной полимеризации служат вещества, являющиеся донорами электронов (основания, щелочные металлы, их гидриды и амиды, металлоорганические соединения и т. д.), причем более электрофильные мономеры требуют для инициирования менее основных катализаторов с более низкой электронодонорной способностью. При этом различают взаимодействие мономера со «свободными» анионами (например, реакция амида натрия с мономером в среде жидкого аммиака) или полярными веществами основного характера (металлоорганические соединения) и перенос электрона от возбuditеля полимеризации к мономеру (взаимодействие его с щелочными металлами):

- 1) $A^- + M \rightarrow AM^-$
- 2) $R-Me + M \rightarrow R-M-Me^+$
- 3) $Me + M \rightarrow Me+M^-$

Результаты исследования полимеризации под действием амидов в среде жидкого аммиака, когда особенно отчетливо проявляется анионный механизм, свидетельствуют о том, что в этом случае реакция протекает с участием «свободных» анионов, а не ионных пар. Это объясняется высокими диэлектрической постоянной и сольватирующей способностью среды и подтверждается, в частности, тем, что скорость полимеризации V падает при добавлении к системе еще ионов калия, затрудняющих диссоциацию амида. Принимая во внимание наличие равновесия



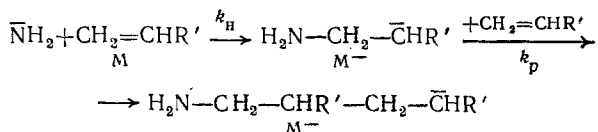
и учитывая, что в отсутствие специально добавленных ионов калия $[\text{N}\bar{\text{H}}_2] = [\text{Me}^+]$, можно записать

$$\frac{[\text{Me}^+][\text{N}\bar{\text{H}}_2]}{[\text{MeNH}_2]} = K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{N}\bar{\text{H}}_2]^2}{[\text{MeNH}_2]}$$

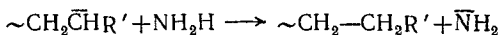
откуда

$$[\text{N}\bar{\text{H}}_2] = (K_{\text{дисс}})^{1/2} [\text{MeNH}_2]^{1/2}$$

В дальнейшем происходит присоединение ионов $\bar{\text{N}}\text{H}_2$ к мономеру и реакция его с образовавшимся при этом растущим анионом:



Полученный полимер не содержит двойных связей, и амид не расходуется во время полимеризации, следовательно, обрыв обусловлен не переходом гидридного иона H^- к мономеру или соединением растущей частицы с ионом Me^+ , а передачей цепи на растворитель (аммиак):



Согласно приведенной схеме скорости иницирования, роста и обрыва цепи соответственно равны:

$$v_{\text{н}} = k_{\text{н}} [\bar{\text{N}}\text{H}_2] [\text{M}] = k_{\text{н}} K_{\text{дисс}}^{1/2} [\text{MeNH}_2]^{1/2} [\text{M}];$$

$$v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\bar{\text{M}}] [\text{M}]; \quad v_{\text{пер.р}} = k_{\text{пер.р}} [\bar{\text{M}}] [\text{NH}_3].$$

Из условий стационарного состояния ($v_{\text{н}} = v_{\text{пер.р}}$) находим

$$[\bar{\text{M}}] = \frac{k_{\text{н}} K_{\text{дисс}}^{1/2} [\text{MeNH}_2]^{1/2} [\text{M}]}{k_{\text{пер.р}} [\text{NH}_3]}$$

$$V \cong v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\bar{\text{M}}] [\text{M}] = \frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{пер.р}}} \frac{k_{\text{н}} K_{\text{дисс}}^{1/2} [\text{MeNH}_2]^{1/2} [\text{M}]^2}{[\text{NH}_3]} \quad (\text{IV.8})$$

Выражение (IV.8) совпадает с кинетическим уравнением, полученным У. Хиггинсоном и Н. Вудингом для системы стирол — амид калия — аммиак.

У анионной полимеризации много общего с катионной полимеризацией. Действительно, если привести уравнение (IV.8) к виду

$$V = \frac{k_p}{k_{\text{пер.р}}} v_n \frac{[M]}{[\text{NH}_3]},$$

то видим, что оно близко по форме к соответствующему выражению для катионной полимеризации. В обоих случаях V пропорциональна v_n в первой степени.

Величину \bar{x}_q при анионной полимеризации находят обычным путём, т. е. делением v_p на скорость обрыва:

$$\bar{x}_q = \frac{v_p}{v_{\text{пер.р}}} = \frac{k_p}{k_{\text{пер.р}}} \frac{[M]}{[\text{NH}_3]} = \frac{I}{C_{\text{пер.р}}} \frac{[M]}{[\text{NH}_3]}, \quad (\text{IV.9})$$

где $C_{\text{пер.р}}$ — константа передачи цепи на растворитель (при катионной полимеризации $\bar{x}_q = \frac{I}{C_M}$). Исходя из этого выражения и уравнения (IV.8) легко доказать, что

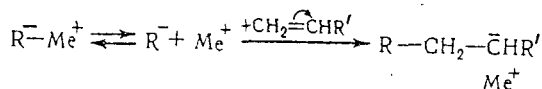
$$E_x = E_p - E_{\text{пер}}; \quad (\text{IV.10})$$

$$E_V = E_n + E_p - E_{\text{пер}}. \quad (\text{IV.11})$$

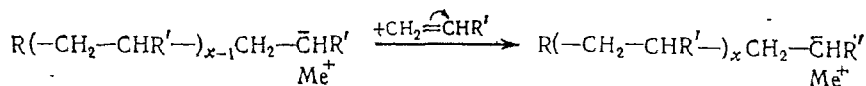
Как и при катионной полимеризации, $E_{\text{пер}} > E_p$; поэтому $E_x < 0$ и степень полимеризации падает с возрастанием температуры. Обычно $E_V > 0$. Вследствие этого скорость полимеризации в указанной системе растёт с повышением температуры.

Механизм анионной полимеризации в присутствии металлоорганических соединений может быть описан следующей схемой, которая, однако, не отражает все особенности процесса:

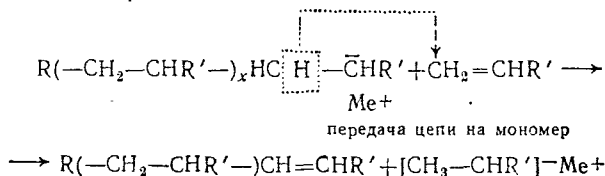
1) инициирование:



2) рост цепи:



3) прекращение роста цепи:

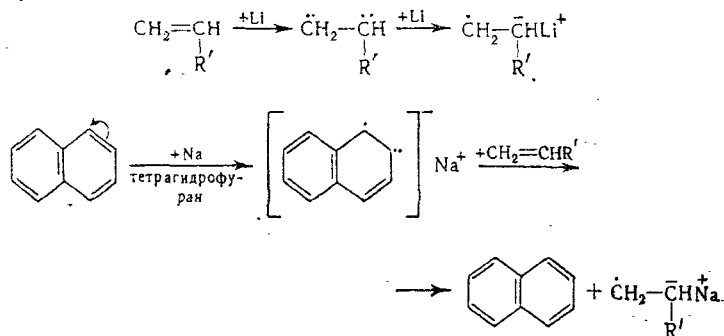


Здесь, как и при катионной полимеризации, наблюдается перемещение противона и заряда вдоль цепи и «внедрение» молекулы мономера между заряженными частицами и, как и при катионной полимеризации, невозможен обрыв путем соединения растущих макроионов в результате наличия у них одинакового заряда.

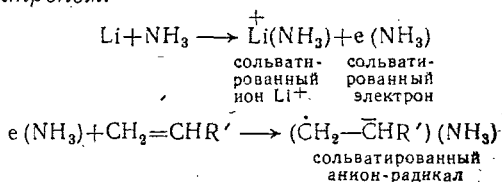
Справедливость такого механизма и «внедрение» по связи Me—R подтверждаются исчезновением при добавлении бутадие-на яркой окраски арил-калия, обусловленной связью калия с фенильной группой; при «внедрении» молекул мономера между фенильной группой и калием эта связь разрушается и, следовательно, пропадает окраска.

Так как полярность, энергия и стерическая доступность связи металл—углерод зависят от строения радикала катализатора, природа этого радикала наряду с характером металла имеет существенное значение для инициирования, но не отражается на росте цепи. В отличие от первичного радикала, который удален от места присоединения новых молекул мономера, противоион постоянно находится на активном конце цепи и оказывает влияние и на иницирование и на рост цепи. Поэтому скорость иницирования иногда резко отличается от скорости роста цепи.

Если возбудителем полимеризации служит металлический литий, перенос электрона приводит к возникновению радикал-ионов, существование которых доказано методом электронного парамагнитного резонанса; при низких температурах они инициируют главным образом анионную полимеризацию, а при более высоких — радикальную (энергия активации второго процесса выше, чем первого). Реакцию можно проводить с промежуточным образованием натрийнафталина или других аналогичных производных антрацена, дифенила и т. д.

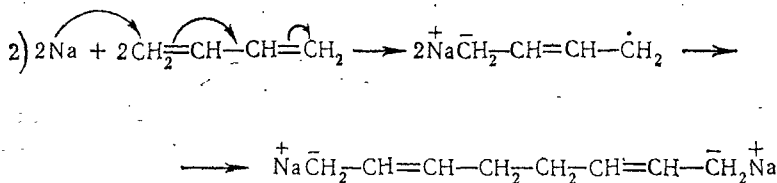
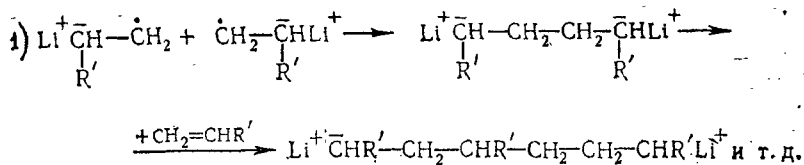


При возбуждении полимеризации метакрилонитрила металлическим литием в среде жидкого аммиака такие анион-радикалы образуются, как полагают, за счет взаимодействия мономера с *сольватированным электроном*:

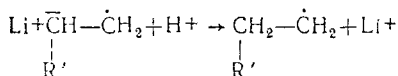


При анионной полимеризации два радикал-иона соединяются в металлорганическое соединение (димер), на что указывает исчез-

новение сигнала в спектре электронного парамагнитного резонанса. Аналогичная картина наблюдается при действии металлического натрия на диены:



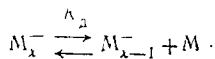
Вещества кислого характера или растворители, являющиеся донорами протонов, подавляют анионную полимеризацию вследствие вытеснения лития водородом с образованием свободного радикала, способного инициировать только радикальную полимеризацию:



Таким образом, меняя температуру и растворитель, можно изменить ход реакции.

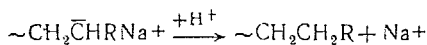
В определенных условиях, когда исключены передача цепи на растворитель или мономер и другие виды обрыва, в некоторых системах, полимеризующихся по анионному механизму, образуются «живые» (или «живущие») полимерные цепи [9], у которых длительное время (теоретически неограниченно долго) сохраняется способность возбуждать полимеризацию. «Живые» анионы могут также быть получены методом электролиза растворов мономеров.

Следует отметить, что в некоторых случаях прекращение полимеризации не указывает на полное исчерпание мономера. При этом, когда концентрация мономера снижается до предельного значения, зависящего от природы мономера и условий реакции, устанавливается термодинамическое равновесие полимеризация — деполимеризация:



после чего дальнейшего роста цепи не происходит, несмотря на наличие свободного мономера. Как пример можно привести систему α -метилстирол — натрийнафталин — тетрагидрофуран при 0°C , где K_d достигает величины порядка 0,76 и, следовательно, остаточное количество мономера сравнительно велико. Кроме того, в реальных системах наблюдаются дезактивация и изомеризация активных центров полимеризации, время существования которых колеблется от нескольких лет до десятков минут в зависимости от природы мономера и среды.

«Живые» полимеры можно получить, добавляя натрийнафталин к раствору стирола в тетрагидрофуране (в $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3$, диоксане или других апротонных растворителях); при этом образующиеся вначале радикал-ионы переходят в димеры, которые вызывают анионную полимеризацию мономера. Если все вещества тщательно обезвожены, температура сравнительно низка и система надежно защищена от атмосферного воздействия, то обрыва цепи вследствие отщепления протона от растворителя



не происходит*. Для этого требуются более высокие температуры. В таких условиях полимеризация прекратится только после исчерпания всего мономера.

Полученные в результате реакции макроионы вследствие одинаковости их зарядов не могут соединиться между собой и поэтому вполне устойчивы. Однако если в раствор полимера теперь ввести новую порцию мономера, возобновится рост цепи, которая, следовательно, еще не «мертва».

Поскольку обрыв цепи исключен, при дальнейшем добавлении мономера будет происходить только рост цепей без увеличения их числа (рис. 38).

Степень полимеризации «живых» полимеров определяется отношением количества заподимеризовавшегося мономера M к числу n растущих цепей. Так как n равно количеству растущих анионов, то $\bar{x}_n = \frac{[M]}{[M^-]}$. Но обычно весь катализатор превращается в растущие «живые» концы; поэтому в случае дианионов, когда на каждую

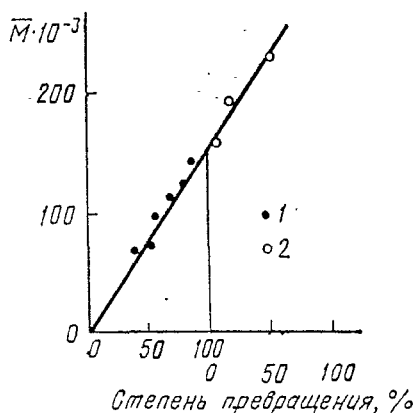


Рис. 38. Зависимость молекулярной массы полиметилметакрилата от глубины полимеризации при -60°C (катализатор — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} - \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; среда — толуол):

1 — полимеризация в исходной мономерной системе; 2 — полимеризация на «живых» цепях после добавления свежей порции мономера

* Если на заданном этапе оборвать цепь реагентом, обеспечивающим введение в цепь активных концевых функциональных групп, можно получить олигомеры для дальнейшего синтеза блок-сополимеров.

такую цепь приходится две молекулы катализатора, $[M^-] = \frac{[\text{Кат.}]_0}{2}$. Если в полимеризации участвуют моноанионы, то $[M^-] = [\text{Кат.}]$. Следовательно, в первом случае $\bar{x}_q = \frac{[M]}{[\text{Кат.}]_0} = \frac{2[M]}{[\text{Кат.}]_0}$, а во втором

$$\bar{x}_q = \frac{[M]}{[\text{Кат.}]_0}$$

Если $k_i \gg k_p$, обеспечено идеальное смешение реагирующих веществ, постоянство температуры по всему объему реакционной смеси и система достаточно далека от равновесия деполимеризация — полимеризация, то все активные центры начнут расти почти одновременно и период роста будет практически одним и тем же для всех макромолекул.

Чем дальше будет продолжаться такой процесс (а в идеальном случае это зависит только от количества прибавляемого мономера), тем меньше вследствие их нивелировки станут первоначальные различия в периоде роста и длине отдельных цепей. При этом распределение макромолекул по величине подчиняется распределению по

Пуассону, т. е. $\frac{\bar{x}_M}{\bar{x}_q} = 1 + \frac{\bar{x}_q}{(\bar{x}_q + 1)^2}$. При достаточно больших значениях степени полимеризации $\bar{x}_q \cong \bar{x}_q + 1$, а $1/\bar{x}_q$ близко к нулю; тогда $\frac{\bar{x}_M}{\bar{x}_q} = 1 + \frac{\bar{x}_q}{\bar{x}_q^2} = 1 + \frac{1}{\bar{x}_q} \cong 1$. Для «живого» полистирола (катализа-

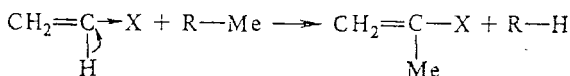
тор полимеризации — натрийнафталин) $\bar{M}_M/\bar{M}_q = 1,06 \div 1,12$.

Таким образом, метод «живых» цепей открывает широкие возможности для синтеза монодисперсных полимеров, у которых все макромолекулы имеют одну и ту же степень полимеризации.

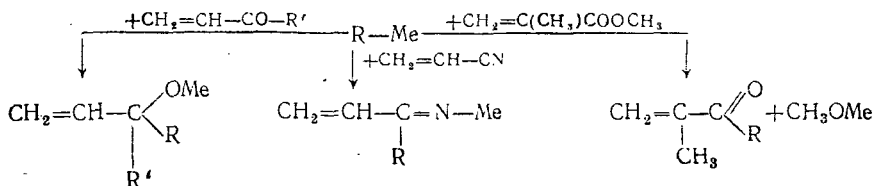
«Живые» полимеры можно также приготовить методами катионной полимеризации (с. 271) и электрохимического инициирования (с. 147).

Хотя электроноакцепторные группы в полярных мономерах благоприятствуют анионной полимеризации, они в то же время способствуют течению побочных реакций:

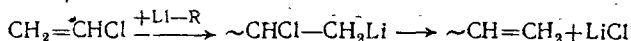
а) активация α -водорода мономера (повышение кислотности его):



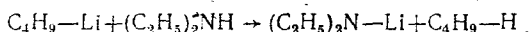
б) непосредственное взаимодействие R_2-Me с полярной группой:



в) процессы кинетического обрыва растущих цепей:

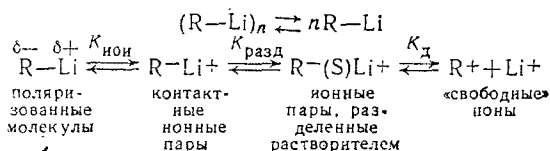


Течение подобных реакций не обязательно приводит к полной дезактивации инициатора, иногда в результате их получают инициаторы иной природы с пониженной активностью (например, комплексы $\text{LiCl} \cdot \text{LiR}$). Эффективность инициирования может быть несколько увеличена за счет применения таких модификаторов, как основания Льюиса, взаимодействующих с инициатором с образованием других возбудителей полимеризации, менее склонных к дезактивации:



Снижение температуры до -50 или -80°C дает возможность проводить полимеризацию метилметакрилата с высокой скоростью на большую глубину с образованием высокомолекулярных полимеров. В условиях, когда удается подавить побочные реакции, можно получить «живые» полимеры не только из непредельных углеводородов, но и из мономеров, содержащих полярные группы.

В тех случаях когда в реакции участвуют одновременно ассоциаты катализатора, его поляризованные молекулы, контактные и частично разделенные растворителем (S) ионные пары и т. д. *



кинетическое уравнение приобретает очень сложный характер. Ассоциация проявляется в возрастании кинетического порядка по катализатору в n раз; K_d рассчитывается из данных по электрической проводимости, а величины $K_{\text{ион}}$ и $K_{\text{разд}}$ оцениваются по спектральным данным, которые различны для контактных и разделенных ионных пар.

Можно значительно упростить кинетическое исследование, исключив реакцию обрыва цепи и этап инициирования, если заранее приготовить «живой» полимер; а затем изучить присоединение к нему мономерных молекул; к тому же, применяя полярные растворители, практически устраняют образование ассоциатов и получают возможность исследовать рост цепи в «чистом» виде. В этих условиях можно считать, что в реакции участвуют только ионные пары и «свободные» ионы. В пользу участия последних говорит способность растворов растущего полимера проводить электрический ток и параллельное увеличение эквивалентной электрической проводимости системы и константы роста цепи при разбавлении раствора.

* Контактные ионные пары могут переходить в «свободные» ионы, минуя стадию разделенных пар.

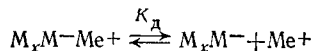
Г. Шульц установил для системы стирол — натрийнафталин — тетрагидрофуран наличие прямолинейной зависимости k_p от $1/[\text{Кат.}]^{1/2}$; добавление $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ ($K_d \approx 10^{-4}$), который подавляет диссоциацию ионных пар, приводит к тому, что k_p практически перестает зависеть от концентрации катализатора, а это указывает на то, что появление линейной зависимости связано с процессом диссоциации (рис. 39). Если допустить, что концентрация «живых» цепей совпадает с концентрацией катализатора, то общая скорость полимеризации равна

$$V = k_p [\text{Жив. цепи}] [M] \cong k_p [\text{Кат.}] [M],$$

причем k_p является суммарной величиной, учитывающей рост цепи на ионных парах ($k_{p\pm}$) и на «свободных» ионах (k_{p-}). Другими словами,

$$V = k_{p\pm} [M_x M^- \text{Me}^+] [M] + k_{p-} [M_x M^-] [M] = k_p [\text{Кат.}] [M].$$

Учитывая наличие равновесия



можно записать

$$K_d = \frac{[M_x M^-] [\text{Me}^+]}{[M_x M^- \text{Me}^+]} = \frac{[M_x M^-]^2}{[M_x M^- \text{Me}^+]},$$

откуда

$$[M_x M^-] = K_d^{1/2} [M_x M^- \text{Me}^+]^{1/2} = K_d^{1/2} [\text{Кат.}]^{1/2}.$$

Подставляя в уравнение для V значения $[M_x M^- \text{Me}^+] = [\text{Кат.}]$ и $[M_x M^-]$, получаем

$$V = k_{p\pm} [\text{Кат.}] [M] + k_{p-} K_d^{1/2} [\text{Кат.}]^{1/2} [M] = k_p [\text{Кат.}] [M],$$

или

$$k_p = k_{p\pm} + \frac{k_{p-} K_d^{1/2}}{[\text{Кат.}]^{1/2}}, \quad (\text{IV.12})$$

т. е. уравнение прямой в координатах $k_p - 1/[\text{Кат.}]^{1/2}$, изображенной на рис. 39 (прямая 1). При этом $k_{p\pm}$ находят по отрезку, отсекаемому на оси k_p , а k_{p-} вычисляют по наклону прямой при известном значении K_d .

Применение специальных методов, позволяющих следить за скоростью очень быстрых реакций, позволило непосредственно оценить $k_{p\pm}$ и k_{p-} .

Ее можно измерить методом капиллярной струи, основанным на смешивании растворов компонентов реакции (например, живой полимер и мономер) с последующим переводом их в капиллярную трубку, где и происходит полимеризация. Выливая смесь в растворитель, содержащий воду, обрывают растущие цепи и определяют содержание полимера или мономера [9, с. 184.]

В результате таких исследований найдено для системы стирол — щелочной металл при 25°C значение k_{p-} , имеющее порядок 60 000

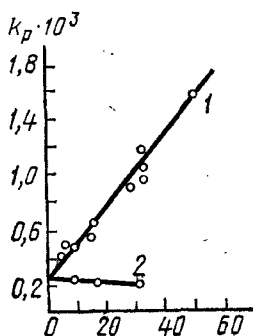


Рис. 39. Зависимость k_p от концентрации катализатора (по оси абсцисс $1/[\text{Кат.}]^{1/2}$);

1 — в отсутствие $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$;
2 — в присутствии $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$

и мало зависящее от природы противоиона (Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+) и растворителя (тетрагидрофуран, диметоксиэтан, тетрагидропиран), что и следовало ожидать для «свободных» ионов. Величина $k_{p\pm}$, которая гораздо меньше k_{p-} (для натрия и тетрагидрофурана $k_{p\pm} = 80$ л/моль·с), сильно зависит от природы противоиона и растворителя, изменение которых может вызвать смещение равновесия $\text{R}^-\text{Me}^+ \rightleftharpoons \text{R}^-(\text{S})\text{Me}^+$, т. е. большее или меньшее «освобождение» ионов, участвующих в росте цепи.

Несмотря на огромные значения k_{p-} , суммарные константы анионной полимеризации обычно имеют умеренную величину, так как степень участия «свободных» анионов в реакции и константы скорости иницирования сравнительно невелики. Однако под действием литийорганических соединений в среде гексаметилфосфотриамида $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$, прочно сольватирующего катион и «освобождающего» анион, наблюдается мгновенная свободноанионная полимеризация [10].

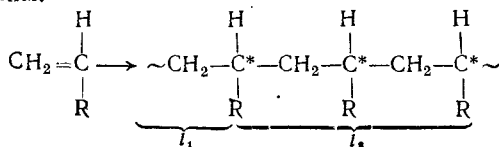
Скорость анионной полимеризации колеблется в весьма широких пределах: хотя во многих случаях время роста индивидуальных цепей не превышает доли минуты, иногда оно достигает нескольких часов, несмотря на цепной характер процесса.

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИОННОКООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ [11—14]

В зависимости от строения мономерных молекул и их ориентации по отношению к растущей цепи в момент присоединения к ней возможно образование различных стереоизомерных полимеров. Так же, как у низкомолекулярных веществ, для появления стереоизомеров цепь макромолекулы должна содержать двойные связи, соединяющие атомы с различными заместителями (*цис-транс*-изомерия), или асимметрические атомы углерода или других элементов (оптическая изомерия).

Примерами геометрических изомеров могут служить натуральный каучук (*цис*-изомер, период идентичности $8,16 \text{ \AA}$) и гуттаперча (*транс*-изомер, период идентичности $4,8 \text{ \AA}$). Аналоги этих природных полимеров могут быть получены синтетически.

У линейных полимеров этилена вследствие отсутствия двойных связей и асимметрических атомов углерода не наблюдается стереоизомерии, но если заменить хотя бы один водород молекулы мономера на какой-нибудь другой атом или радикал, появляется третичный атом углерода, который в полимерной молекуле становится асимметрическим:



Асимметричность обусловлена тем, что указанный атом связан с радикалом, водородом и двумя участками молекулярной цепи различной длины (l_1 и l_2). При этом в зависимости от взаимного расположения мономерных молекул в момент присоединения характер чередования R, H, l_1 и l_2 вокруг асимметричного атома углерода может быть различным: появится или D-, или L-конфигурация (рис. 40). Если в характере следования конфигураций отмечается определенная закономерность, отличная от статистического распределения, например DDDD или DLDL, то полимеры являются *стереорегулярными*; этим они отличаются от обычных регулярных

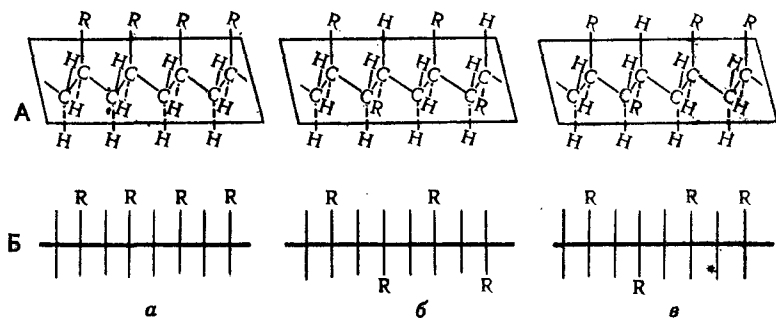


Рис. 40. Различные стереорегулярные полимеры:

A — пространственное изображение; Б — проекционное изображение по Фишеру (атомы водорода и углерода не показаны); а — изотактический (DDD... или LLL...); б — синдиотактический (DLDL...); в — атактический (DLDDLLD...)

полимеров, у которых мономерные звенья, группы макромолекулы правильно размещены только на плоскости.

Условно допуская, что зигзагообразная полимерная цепь находится в одной плоскости, можно различить три основных способа расположения заместителей (рис. 40):

1. Все заместители находятся по одну сторону плоскости, везде имеется одна и та же D- или L-конфигурация (*стереорегулярные изотактические полимеры*).

2. Заместители расположены поочередно выше и ниже плоскости, правильное чередование D- и L-конфигураций (*стереорегулярные синдиотактические полимеры*).

3. Случайное (статистическое) размещение заместителей по отношению к плоскости, произвольное чередование D- и L-конфигураций (*нестереорегулярные атактические полимеры*).

Разница между этими типами полимеров еще более отчетливо видна, если пользоваться принятыми в стереохимии фишеровскими проекционными формулами.

Лучше всего изучены стереорегулярные полимеры пропилена. Как показали рентгеноструктурные исследования, период идентичности изотактического полипропилена, полученного с катализатором

$TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$, составляет $6,50 \text{ \AA}$, что возможно только в том случае, если зигзагообразная полимерная цепь лежит не в одной плоскости (плоскостное расположение требовало бы периода в $7,67 \text{ \AA}$), а имеет вид спирали (рис. 41). При этом каждая метильная группа у третичного углерода расположена под углом 120° по отношению к предыдущей таким образом, что любая первая группа находится над четвертой, если смотреть сверху на ось спирали; кроме того, плоская структура цепи с размещением всех метильных групп по одну и ту же сторону ее стерически невозможна. Спирали могут быть левыми или правыми в зависимости от условий полимеризации*.

В состав одной и той же макромолекулы иногда входят блоки, отличающиеся друг от друга по характеру стереорегулярности. Такие *стереоблочные полимеры* могут содержать блоки левой и правой спирали (рис. 42, б), атактические и изотактические блоки и т. д. Смена блоков подчиняется статистическим закономерностям (нерегулярна). В зависимости от того, является полимер изотактическим, стереоблочным или атактическим, форма макромолекулы будет различной (рис. 42), что находит выражение в различных физических свойствах полимеров и их рентгеновых и ПМР-спектрах (рис. 43).

Ионно-координационная полимеризация [15]. Для синтеза стереорегулярных полимеров широко пользуются методами ионно-координационной полимеризации.

Приступая к рассмотрению этих методов, следует отметить, что трудно провести четкую границу между ионной и ионно-координационной полимеризацией, так как прочно связанную ионную пару можно считать комплексом, а сильно полярный комплекс — связанной ионной парой.

Лучше всего изучена анионно-координационная полимеризация в присутствии металлоорганических соединений, которая, по мнению ряда исследователей, протекает с участием двух реакционных центров: один из них — конец растущей цепи (или органический радикал катализатора), а другой — атом металла. При этом образуется циклический двухцентровый промежуточный комплекс, имеющий вид четырехчленного (винильные мономеры) или шестичленного кольца (сопряженные диены), которое исключает внутреннее вращение.

В результате присоединившийся мономер и его составные части приобретают определенную пространственную ориентацию по отно-

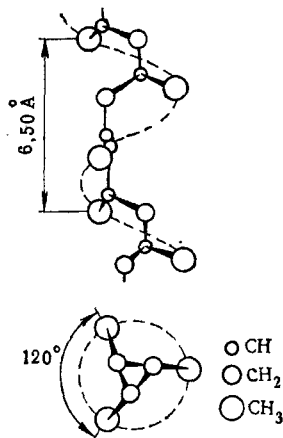
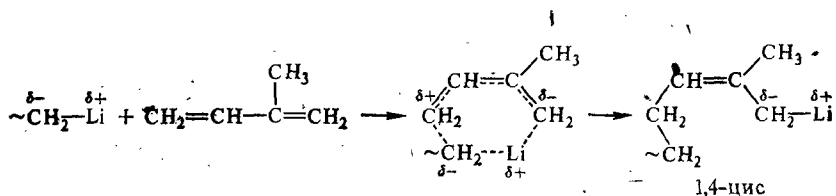
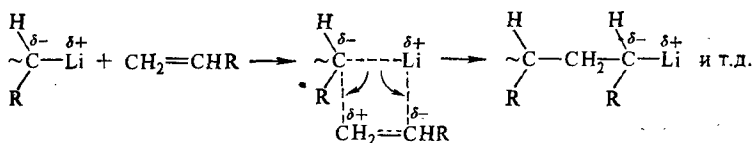


Рис. 41. Строение изотактического полипропилена

* Как показал Натта еще в 1955 г., аналогичную спиральную конформацию имеют макромолекулы кристаллических изотактических полимеров других α -олефинов.

шению к растущей цепи, образуется стереорегулярный полимер, в котором звенья сохраняют конфигурацию, заданную в комплексе:



В соответствии с изложенным литийорганические соединения и неполярные растворители (бензол, гептан) способствуют образованию полимеров изопрена, близких по строению к натуральному

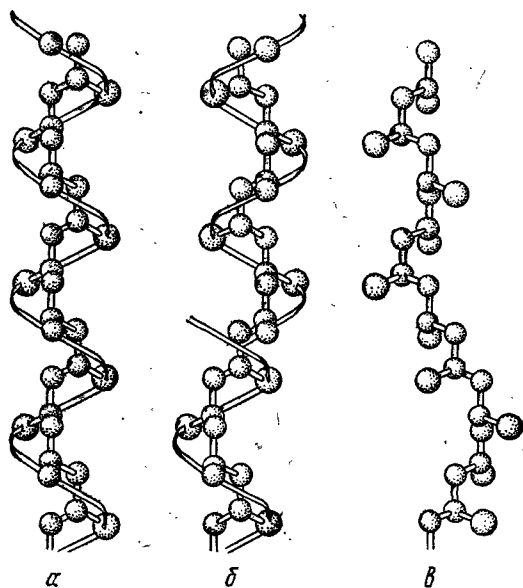


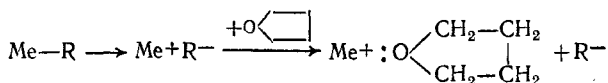
Рис. 42. Схематическое изображение изотактического (а), стереоблочного (б) и атактического (в) полимеров

каучуку и содержащих почти исключительно звенья с 1,4-цис-структурой.

На характер протекания полимеризации сильно влияет степень поляризации связи С—Ме, падающая с уменьшением ионного радиуса в ряду щелочных металлов от калия к литию. Еще меньше

эта степень у магнийорганических соединений, являющихся высокоэффективными катализаторами для приготовления стереорегулярных полимеров из полярных мономеров.

Не меняя металла, можно резко увеличить степень поляризации вплоть до образования ионных пар и даже «свободных» ионов, если добавить в реакционную среду электронодонорные растворители (тетрагидрофуран, диоксан и др.):



В этом случае между карбанионом и противоионом сохраняется только известное кулоновское взаимодействие и при росте цепи

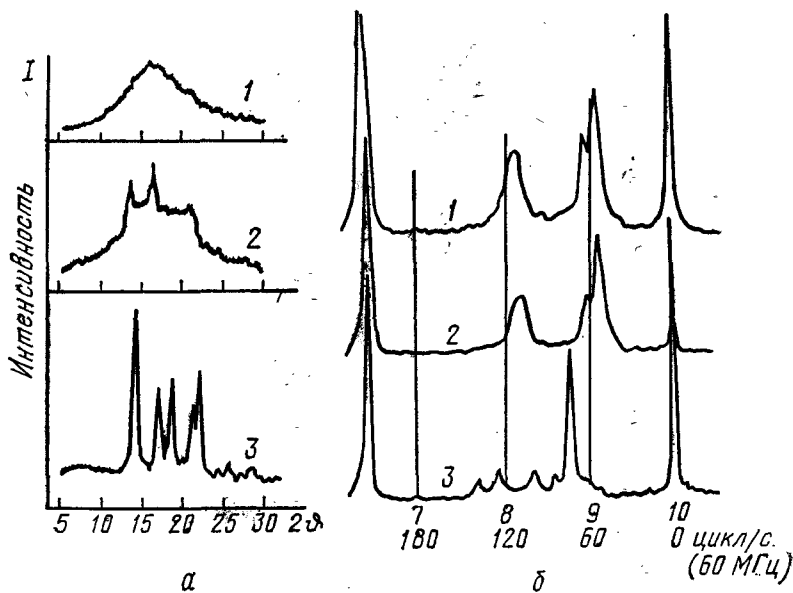
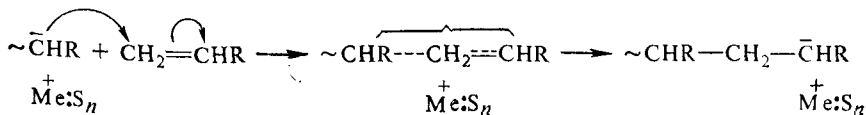


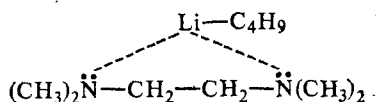
Рис. 43. Спектры полимеров различной стереорегулярности: а — рентгеновские спектры атактического (1), стереоблочного (2) и изотактического (3) полимеров; б — спектры ПМР атактического (1), синдиотактического (2) и изотактического (3) полиметилметакрилата в растворе CDCl_3 (60 МГц, 58 °С)

возникает одноцентровый переходный комплекс линейного строения. В результате резкого ослабления координирующей способности противоиона процесс приобретает характер обычной анионной полимеризации:



(здесь S — электронодонорный растворитель, а n — число его молекул). Такое толкование роли тетрагидрофурана (ТГФ) является несколько упрощенным (см. [16]).

Аналогично ТГФ действует тетраметилэтилендиамин, который образует с бутиллитием пятичленный хелатный комплекс



являющийся значительно более активным катализатором полимеризации этилена, чем сам бутиллитий.

При таких условиях полимеризации в присутствии бензилнатрия изопреен дает полимер, в котором преобладает 1,4-*транс*-структура.

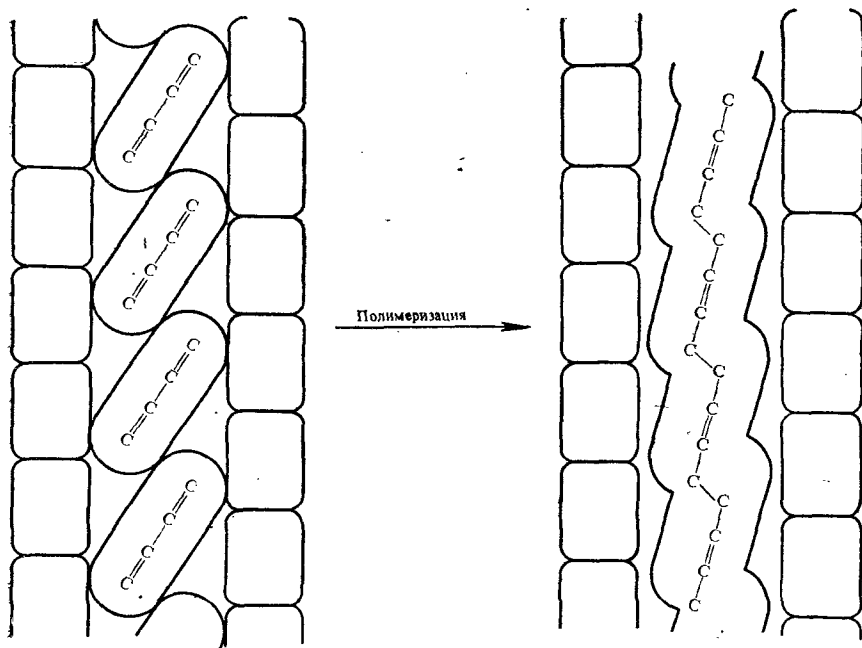


Рис. 44. Схема полимеризации 2,3-диметилбутадиена-1,3 в каналах тиомочевины

При облучении комплексов диенов и тиомочевины или мочевины (канальные комплексы) также получают 1,4-*транс*-полимеры [17]. В этих комплексах молекулы тиомочевины или мочевины располагаются таким образом, что возникают длинные каналы гексагонального сечения, заполненные мономером. В каналах молекулы мономера не способны вращаться и концы их перекрывают друг друга (рис. 44). Каналы, таким образом, ведут себя, как форма или шаблон, благоприятствующие образованию 1,4-*транс*-структуры.

Приведенные схемы несколько идеализированы. В реальных процессах полимеризации, протекающих под действием металлорганических соединений, чисто анионный и координационный механизмы конкурируют между собой, так как один и тот же центр проявляет в большей или меньшей мере как анионную, так и координационную функцию, степень участия каждого механизма зависит от природы металла, состава среды и температуры.

Многие катализаторы анионно-координационной полимеризации нерастворимы в мономере и неполярных растворителях; к ним относится, в частности, алфиновый катализатор (получивший свое название от слов «алкоголят» и «олефин»), образующийся при пропускании пропилена через смесь натрий-алкила, алкоголята и галогенида натрия в пентане. При полимеризации бутадиена этот катализатор в 60 раз активнее амилнатрия, и молекулярная масса полимера составляет несколько миллионов вместо 100 000 для амилнатрия.

Особое место среди катализаторов координационной полимеризации занимают комплексные катализаторы Циглера — Натта [18], получившие название *стереоспецифических**, так как они во многих случаях вызывают образование стереорегулярных полимеров. Отличительная особенность этих катализаторов состоит в том, что их готовят из нескольких компонентов, одни из которых обеспечивают главным образом координацию, а другие — рост полимерной цепи.

Катализаторы Циглера — Натта для ведения анионно-координационной полимеризации получают из металлалкилов, металлридов или гидридов металлов I—III групп периодической системы (натрий, литий, барий, алюминий и др.), которые предварительно смешивают с соединениями переходных металлов (IV—VIII группы). К последним относятся титан, ванадий, хром и цирконий, т. е. элементы с незаполненной промежуточной электронной оболочкой.

В настоящее время установлено, что при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта определяющую роль играют органические соединения переходных металлов; при этом атомы металла становятся центральными в координационном комплексе, а молекулы мономера — лигандами. В результате координации происходит

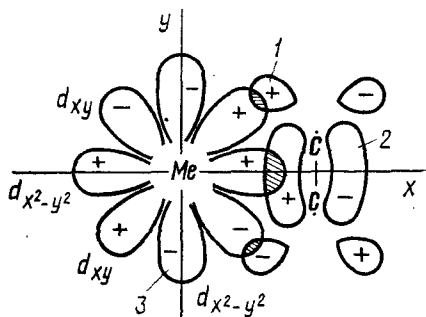


Рис. 45. Схематическая диаграмма, где представлены орбитали, занятые в π -комплексе переходного металла и этилена (ради простоты не учтена гибридизация орбиталей переходного металла):

1 — π -разрыхляющая МО C_2H_4 ; 2 — π -связывающая МО C_2H_4 ; 3 — МО металла

* Такие катализаторы также называют координационными. К ним относятся n-бутиллитий, фенолмагнийбромид. Механизм действия их аналогичен катализаторам Циглера — Натта.

как бы «подготовка» мономера к реакции присоединения, создается требуемая пространственная ориентация его, изменяются вследствие поляризации длина двойной связи и валентные углы при ней.

Расчеты, проведенные на основе теории молекулярных орбиталей, привели ряд исследователей к выводу, что координация осуществляется за счет s -, p - и d -орбиталей переходного металла и молекулярных π -орбиталей винильного соединения (рис. 45).

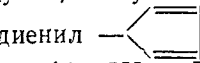
Перекрытие занятой π -орбитали мономера и вакантной $d_{x^2 - y^2}$ -орбитали металла приводит к образованию донорно-акцепторной σ -связи, где олефин выступает в роли донора. Если у металла имеются электроны на других d -орбиталях, то может возникать π -связь в результате их перекрытия с разрыхляющими π^* -орбиталями винильного соединения (переход электронов к разрыхляющей π^* -орбитали от металла); здесь роль донора уже выполняет металл, а роль акцептора — олефин, происходит обратное донорирование с образованием дативной связи.

Интерпретация результатов полимеризации на катализаторах Циглера-Натта наталкивается на большие затруднения вследствие того, что точно не установлены природа активных центров и роль соединений металлов I—III групп. В настоящее время получены убедительные доказательства того, что рост долимерной цепи происходит по связи C — переходный металл, вероятно, путем «внедрения» мономера по ней.

Некоторые катализаторы, содержащие один переходный металл (например, смеси $TiCl_3$ с титаном, $TiCl_3$ с CH_3TiCl_3), являются достаточно стереоспецифичными, хотя их активность меньше, чем у каталитических систем, включающих еще алюминий или другие металлы I—III групп; оба процесса (с применением производных алюминия или без них) характеризуются одинаковыми кинетическими закономерностями и приводят к образованию изотактических полимеров.

Изменение природы переходного металла при одном и том же втором компоненте (например, трибутилалюминий) вызывает существенные изменения в константах r_1 и r_2 , полученных для сополимеризации этилена с пропиленом; при этом следует учесть, что $r_1 = k_{1,1}/k_{1,2}$ и $r_2 = k_{2,2}/k_{2,1}$.

Полимеризация пентадиена-1,3 в присутствии катализаторов, приготовленных из оптически активных производных титана и $Al(C_2H_5)_3$, приводит к образованию оптически деятельных полимеров; напротив, если алюминиевый компонент оптически активен, а титановый неактивен, то получаемый полимер не обладает оптической деятельностью.

В спектре ПМР продукта, полученного при смешении Cr_2TiCl_2 (Cr означает циклопентадиенил — ) и $Al(CH_3)_2Cl$, обнаружены линии протонов фрагментов $Al-CH_3$ и $Ti-CH_3$, но при добавлении мономера (ацетилен) наблюдается резкое ослабление, а затем исчезновение линии, относящейся ко второму фрагменту; это указывает на внедрение мономера по связи C—Ti.

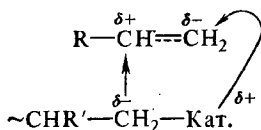
Для катализаторов Циглера — Натта характерны черты как катионного, так и анионного механизмов:

1) они являются эффективными инициаторами полимеризации этилена, который неактивен по отношению к типичным анионным возбудителям:

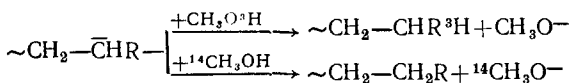
2) они не вызывают полимеризацию метилметакрилата и акрилонитрила, обладающих ярко выраженной склонностью к анионной полимеризации;

3) константы сополимеризации, найденные при применении катализаторов Циглера — Натта, отличаются от соответствующих величин, полученных для обычных ионных процессов;

4) заместители, повышающую электронную плотность на двойной связи, так же, как в случае катионного механизма, ускоряют полимеризацию. Эти данные дают основание считать, что лимитирующим этапом полимеризации является электрофильная атака осколком катализатора на двойную связь мономера, которая сопровождается нуклеофильным присоединением конца растущей цепи к нему:



5) Внедрение мономера является реакцией анионного роста, что подтверждается наличием трития и отсутствием ^{14}C в макромолекуле при обрыве цепи соответственно $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ и $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$:



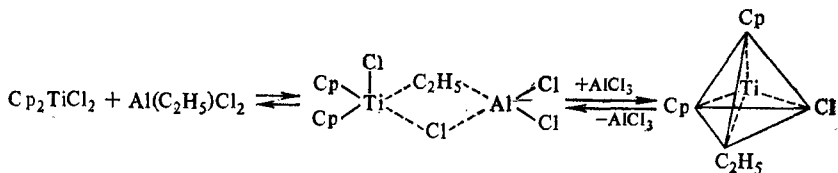
Хотя растворимые (гомогенные) катализаторы Циглера — Натта менее стереоспецифичны, чем нерастворимые, они представляют значительный теоретический интерес. Несмотря на то что многое в механизме полимеризации на гомогенных катализаторах носит дискуссионный характер, все же полученные сведения позволяют выявить ряд характерных признаков таких процессов, отличающих их от полимеризации в гетерогенных системах:

а) образование гомогенных каталитических систем обычно наблюдается, когда лиганды у переходного металла представляют собой объемистые органические остатки (например, циклопентадиенил);

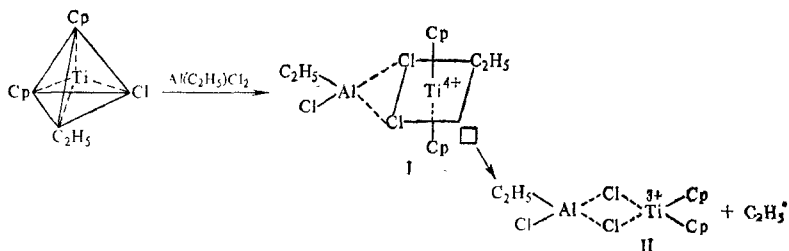
б) при взаимодействии компонентов катализатора степень окисления переходного металла обычно не изменяется;

в) отсутствие поверхности, благоприятствующей ориентации растущей цепи и мономера, может привести к снижению стереоспецифичности действия катализатора.

При исследовании взаимодействия Cr_2TiCl_2 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ выделено сравнительно устойчивое каталитически инертное соединение тетраэдрического строения $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$



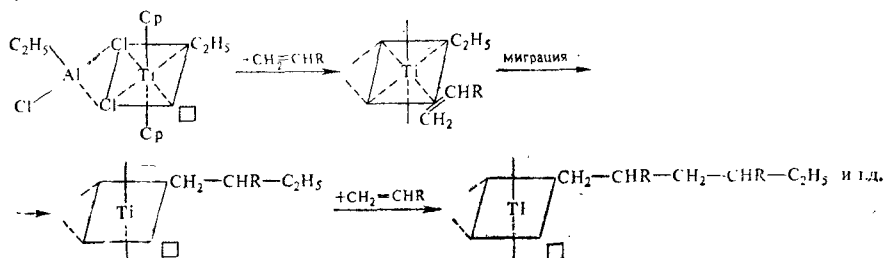
переходящее затем при действии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в каталитически активный октаэдрический комплекс I:



(здесь \square — вакантная орбиталь).

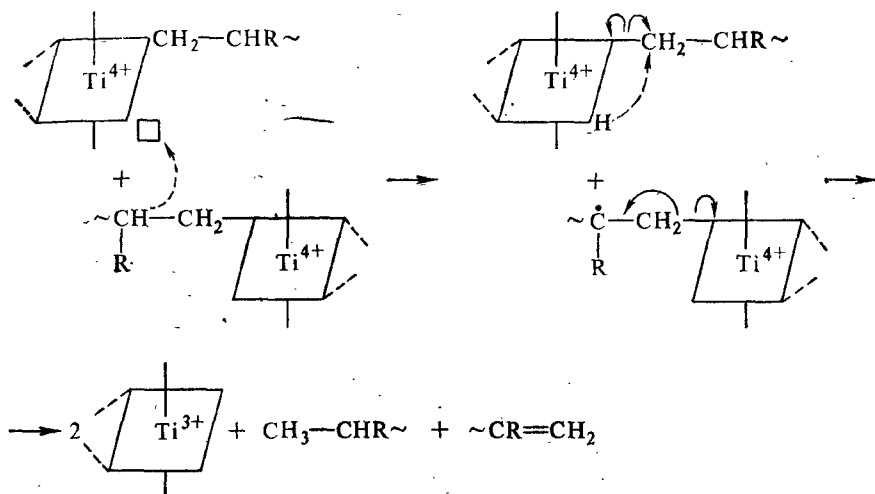
При стоянии комплекса I происходит медленное самопроизвольное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} , имеющего непарный электрон, с отщеплением этильного радикала; одновременно снижается активность катализатора (скорость полимеризации этилена падает симбатно степени перехода Ti^{4+} в Ti^{3+} при отсутствии мономера). Строение комплексов I и II установлено методами рентгеноструктурного анализа и на основании результатов измерения магнитной восприимчивости.

Действие гомогенных катализаторов состоит, по всей вероятности, в предварительной координации мономера по «вакансии» в комплексе I с последующей миграцией и «внедрением» его по связи $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ (полагают, что координация мономера вызывает «разрыхление», т. е. падение прочности этой связи):



Характерная особенность таких гомогенных процессов состоит в том, что они сопровождаются реакцией бимолекулярного диспропорционирования, легко протекающей в объеме, но не на поверх-

ности гетерогенных катализаторов (фиксированное положение активных центров). Это часто приводит к образованию низкомолекулярных полимеров, особенно когда мономерные звенья содержат третичные атомы водорода в β -положении:



Кроме диспропорционирования возможна передача цепи на алюминиевый компонент катализатора.

Наличие подобных реакций, снижающих молекулярную массу полимера, — главное препятствие для технического использования гомогенных каталитических систем в процессах полимеризации α -олефинов.

Как видно из схемы, приведенной на с. 182, и из некоторых реакций, имеющих место при полимеризации полярных мономеров (см. ниже), процессы, идущие при использовании растворимых комплексных катализаторов, сопровождаются образованием свободных радикалов, вследствие чего возможно протекание параллельно с анионно-координационной полимеризацией еще и радикальной*.

Гомогенные катализаторы типа Циглера — Натта представляют большой интерес для полимеризации полярных мономеров, которые более склонны к координации, чем α -олефины, особенно когда в их состав входят электронодонорные заместители, повышающие электронную плотность на двойной связи. При этом важную роль может играть возникновение координационной связи за счет полярной функциональной группы мономера, выступающей в качестве осно-

* Г. Бир и Г. Мессварб [19] получили полиэтилен, который по свойствам сходен с полимером, синтезированным над гетерогенными катализаторами Циглера — Натта, полимеризуя этилен в водных растворах солей серебра при $10-40^\circ C$ под давлением $1-15$ атм (инициатор — перкарбонаты или персульфаты). Реакция протекает по радикальному механизму.

вания Льюиса; если она более сильное основание, чем двойная связь, то это может настолько затруднять образование π -комплекса, что полимеризация по координационному механизму становится невозможной. Также не исключены необратимые реакции с металлоорганическими соединениями и процессы, связанные с дезактивацией катализатора. Другими словами, тут наблюдается конкуренция между двойной связью и полярной группой за координационное место в катализаторе.

Взаимодействие функциональных групп с катализатором можно подавить различными способами:

а) применяя мономеры, заранее закомплексованные с соответствующим металлоорганическим соединением;

б) вводя в эти группы заместители, создающие стерические затруднения (замещение водорода аминогруппы на R с получением мономеров вида $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_2$, которые полимеризуются по координационному механизму);

в) присоединяя к азоту или кислороду функциональных групп $[\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, где X — кислород- или азотсодержащая группа] заместители, снижающие донорную способность групп.

В таких условиях образуются высокомолекулярные изотактические полимеры.

Следует учесть, что на конкуренцию за координационное место может влиять природа металла и его валентное состояние — эффект обратного донирования от заполненных *d*-орбиталей к двойной связи, если она имеет пониженную электронную плотность из-за присутствия электроноакцепторных заместителей.

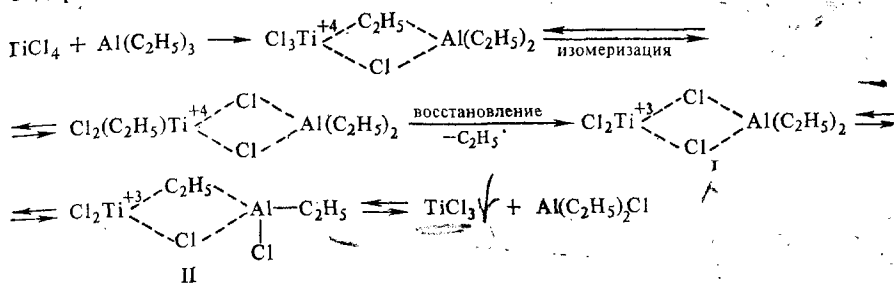
В отсутствие условий, затрудняющих взаимодействие функциональных групп мономера с катализатором, чаще всего образуются свободные радикалы, инициирующие радикальную полимеризацию.

Затруднения, возникающие при использовании катализаторов Циглера — Натта для инициирования полимеризации полярных мономеров, удалось в ряде случаев преодолеть путем модификации катализаторов, т. е. применением дополнительных комплексобразующих агентов типа оснований Льюиса (доноры электронов, ЭД), выступающих в роли своеобразного буфера, который снижает действующую концентрацию металлоорганического компонента.

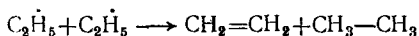
Рассмотренные выше гомогенные каталитические системы используются в производстве лишь в ограниченных масштабах и непригодны, в частности, для производства изотактических полимеров α -олефинов (например, полипропилена). Значительно более широкое применение в промышленности нашли гетерогенные катализаторы Циглера — Натта; среди них лучше всего изучены те, которые образуются в результате взаимодействия алюминийалкилов с $\alpha\text{-TiCl}_3$, т. е. истинно гетерогенные каталитические системы.

Гетерогенные катализаторы Циглера — Натта можно приготовить из других компонентов: например, при смешении TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в углеводородной среде Ti^{4+} восстанавливается до Ti^{3+} , а иногда до более низких степеней окисления, с образованием высокодисперсного каталитически активного осадка $\beta\text{-TiCl}_3$ (коллоиднодисперсный

катализатор), на поверхности которого находятся активные центры, содержащие алкильные группы:



Алюминийалкилхлорид распределяется между раствором и осадком, с поверхностью которого он связан в виде комплекса I или II. Этильные радикалы, отщепившиеся в результате реакции, могут диспропорционироваться:



или в определенных условиях инициировать радикальную полимеризацию. При значительном избытке алюминийалкила возможно восстановление Ti(III) до Ti(II), что снижает активность каталитической системы.

Как при гетерогенном катализе, так и при гомогенном происходит алкилирование переходного металла; этим, однако, не ограничивается функция алюминийалкила, который, по-видимому, также входит в состав каталитического центра, стабилизируя мало устойчивую связь углерод — переходный металл. Эти центры, занимающие лишь сравнительно небольшую часть поверхности катализатора, имеют «вакансии», число которых зависит от того, какая кристаллическая модификация (α - или β -) TiCl_3 лежит в основе каталитической системы.

Число центров можно определить с той или иной точностью с помощью алюминийалкилов, содержащих радиоактивный углерод, и другими методами [20]. Могут присутствовать центры разных типов, отличающиеся друг от друга по активности и степени окисления переходного металла, что подтверждается полимодальностью (см. с. 552) кривых молекулярномассового распределения ряда полимеров, полученных, например, на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$.

Координация мономера и рост полимерной цепи осуществляются примерно таким же образом, как при гомогенном катализе, с тем различием, что эти процессы протекают на поверхности каталитического комплекса, где находятся «вакансии». При этом молекулы мономера (например, пропилена) занимают строго определенное положение: двойная связь ориентирована параллельно связи Ti—C и группа CH_3 направлена от поверхности кристалла TiCl_3 . При этом пространственные затруднения минимальные. Возникает ситуация, напоминающая ферментативный катализ (см. с. 332): величина полости («вакансии») на поверхности кристалла настолько мала, что молекулы мономера могут входить в нее только остатком CH_2 , размеры которого значительно меньше, чем у фрагмента CH_3-CH .

(рис. 46). Этим и обеспечивается стереоспецифичность реакции роста цепи. Образование стереоблочных полимеров можно объяснить случайным нарушением ориентации на отдельных стадиях этого процесса.

Следует отметить, что столь строгая фиксация положения мономерной молекулы наблюдается только у катализаторов на основе $\alpha\text{-TiCl}_3$, когда на каждый активный центр имеется только одна вакансия. В случае β -формы, где одна половина центров имеет одну вакансию, а другая — две, эта строгость нарушается и стерео-

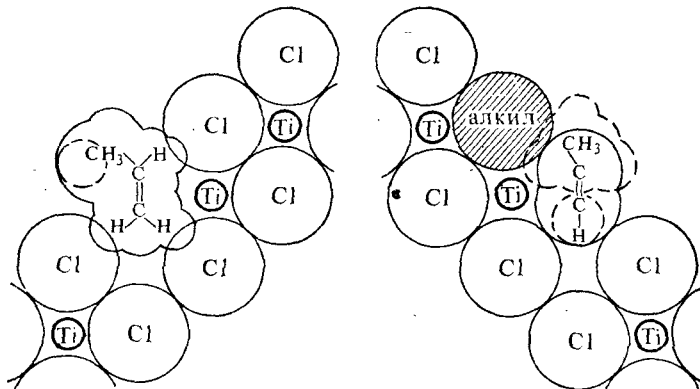


Рис. 46. Расположение молекул пропилена в вакансии на поверхности кристалла после алкилирования; поперечные разрезы по взаимно перпендикулярным плоскостям

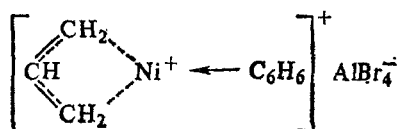
специфичность катализатора значительно ниже. Существенное значение имеет температура полимеризации. Например, система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \alpha\text{-TiCl}_3$ — пропилен при $50-100^\circ\text{C}$ дает изотактические полимеры, при -70°C — преимущественно синдиотактические, а при температурах, превышающих 100°C , — атактические.

На стереоспецифичность и активность каталитической системы влияют ее кристаллическая структура, размеры, число и электроотрицательность групп или атомов, связанных с металлом, а также природа самого металла. С ростом размера групп снижается стереоспецифичность катализатора, вероятно, вследствие ухудшения его координационной способности. При полимеризации пропилена в присутствии TiCl_3 в сочетании с алкильными производными металлов I—III группы стереоспецифичность падает в ряду: $\text{Be} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li} \approx \text{Na} \approx \text{Zn}$. Существенную роль играет введение в систему третьего компонента: кислорода, водорода, оксисоединений, аминов, галогенидов металлов и органических соединений, гексаметилфосфамида, простых эфиров и т. д. Влияние многих из них, по-видимому, обусловлено тем, что, будучи донорами электронов, они координируются с одним или с обоими металлами, входящими в состав катализатора. Некоторые увеличивают его стереоспецифичность, снижая активность, а другие не влияют на эти свойства, но уменьшают молекулярную массу полимера. Известен ряд каталитических

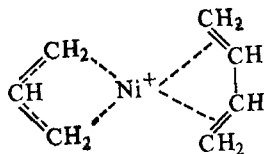
систем, близких по своей природе к катализаторам Циглера — Натта, которые инициируют радикальную полимеризацию.

Сходны с катализаторами Циглера — Натта *окиснометаллические*, которые получают нанесением дисперсии окисей переходных металлов (CrO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , NiO_3 и др.) на носители (окись алюминия, силикагель, алюмосиликаты и др.) с последующим восстановлением (активацией) водородом, окисью углерода, NaNH , NaAlH_4 или другими восстановителями; среди них наиболее эффективны окиснохромовые катализаторы [21]. Так же как в случае обычных комплексных катализаторов, переходный металл проявляет наибольшую активность, когда он находится в промежуточной степени окисления. Полимеризация протекает при сравнительно высоких температурах порядка 100—200°C. Несмотря на низкую стереоспецифичность окиснометаллических катализаторов, они представляют промышленный интерес для получения полиэтилена линейного строения.

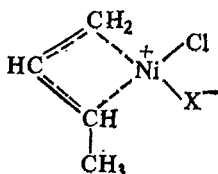
За последние годы усилился интерес к новым видам комплексных катализаторов, к которым относятся π -аллильные комплексы [22], хелаты алкиллития (см. с. 178), комплексы металлорганических соединений, ацетилацетонаты металлов [23], различные их сочетания и т. д. Среди них особенно выделяются π -аллильные комплексы, позволяющие при полимеризации диенов регулировать в широких пределах соотношение 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-структур. При введении в каталитическую систему кислот Льюиса (AlCl_3 , AlBr_3 , VCl_4 , TiCl_4) значительно увеличивается скорость полимеризации. Продукт реакции π -аллилникельбромида с AlBr_3 , выделенный из бензольного раствора, имеет строение



и при взаимодействии с бутадиеном дает аддукт вида



благоприятствующий образованию полимеров с 1,4-*цис*-строением. Комплекс, образующийся при взаимодействии π -критилникельхлорида с хинонами (X)



и представляющий собой соединение типа комплекса с переносом заряда, дает возможность получить полибутадиен с 98%-ным содержанием 1,4-*цис*-звеньев.

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Кроме трудностей, обусловленных неопределенным составом катализатора и нахождением переходного металла в различных валентных состояниях, изучение кинетики полимеризации на гетерогенных катализаторах* Циглера — Натта осложняется адсорбционными явлениями. На типичных кинетических кривых (рис. 47) видно, что после завершения начального периода реакции она в дальнейшем протекает с постоянной скоростью (стационарное состояние).

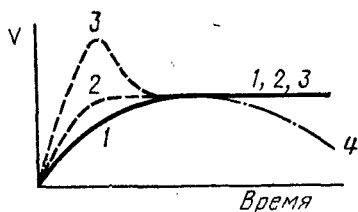


Рис. 47. Влияние исходной величины частиц катализатора на полимеризацию (v — скорость):

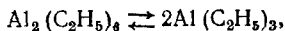
1 — сравнительно большие кристаллы катализатора; 2 — предварительно измельченный катализатор; 3 — катализатор повышенной активности, который дезактивируется в ходе полимеризации; 4 — дезактивация обычного катализатора в результате его разложения

протекает с постоянной скоростью (стационарное состояние). Если на этом этапе удалить непрореагировавший мономер и затем добавить новую порцию его, то полимеризация возобновляется с прежней скоростью, если при этом не происходит дезактивации катализатора (кривая 4), что указывает на отсутствие кинетического обрыва цепи (в отличие от гомогенных систем). В случае сравнительно больших кристаллов катализатора, приготовленных, например, из $\alpha\text{-TiCl}_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, постепенное ускорение реакции вначале (кривая 1) связано, вероятно, с возрастанием поверхности катали-

тического комплекса и числа активных центров на ней, что, в свою очередь, обусловлено расщеплением частиц катализатора на более мелкие кристаллы под действием давления, вызванного ростом полимерной цепи. Такой взгляд согласуется с сокращением времени наступления стационарного состояния при предварительном измельчении катализатора (кривая 2). Наблюдающееся у некоторых систем повышение скорости полимеризации с последующим быстрым падением ее (кривая 3) можно объяснить дезактивацией части центров полимеризации (наименее активных) или действием растворимых нестереоспецифических каталитических образований, возникших при начальном взаимодействии компонентов катализатора, а затем исчезающих в дальнейшем ходе реакции. Иногда, когда температура достаточно высока, чтобы вызвать разложение катализатора, или если рост цепи лимитируется диффузией мономера через слой полимера, на-

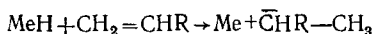
* Кинетические закономерности полимеризации на гомогенных каталитических системах Циглера — Натта во многом напоминают некоординатную ионную полимеризацию. Они подробно рассмотрены в [24].

Это уравнение выводится так же, как в случае радикальной полимеризации (см. с. 121); порядок 0,5 по-алюминиевому компоненту можно объяснить наличием сдвинутого влево равновесия



причем в реакцию вступает главным образом мономерная форма — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

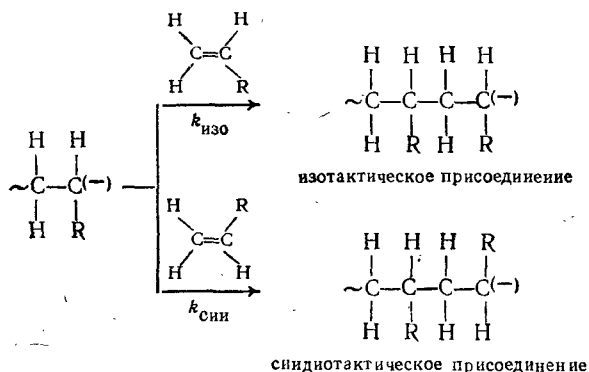
Неустойчивый гидрид, получающийся по реакции (1), способен реагировать с олефином, образуя металлалкил $\text{Me}^+\text{CHR}-\text{CH}_3$, который кладет начало новой цепи:



Этим, по-видимому, объясняется длительная активность катализатора.

Полимеры, полученные на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта, имеют очень широкое молекулярномассовое распределение.

Тактичность стереорегулярных полимеров. Регулярность, с которой асимметрические атомы углерода одной и той же конфигурации размещаются по цепи, определяет суммарный порядок, или тактичность ее: Если к растущей частице, имеющей концевое звено с *D*-или *L*-конфигурацией, присоединяется мономер таким образом, что снова получается звено с той же конфигурацией, то говорят об *изотактическом присоединении*; в том случае когда новое звено обладает противоположной конфигурацией, происходит *синдиотактическое присоединение*:



В простейшем случае, когда пространственное положение нового мономерного остатка, вступающего в растущую цепь, определяется только конфигурацией концевой звена, вероятность возникновения той или иной последовательности конфигураций (DDD... или LLL

и т. д.) зависит от относительных скоростей изотактического (α) и синдиотактического (β) присоединения, т. е. от величины

$$\alpha = \frac{k_{\text{изо}}}{k_{\text{изо}} + k_{\text{син}}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{k_{\text{син}}}{k_{\text{изо}} + k_{\text{син}}}, \quad \text{причем } \alpha + \beta = 1 \quad \text{или} \quad \alpha = 1 - \beta,$$

где $k_{\text{изо}}$ и $k_{\text{син}}$ — соответствующие константы скорости.

Чем ближе α (коэффициент тактичности) к 0,5, когда $k_{\text{изо}} = k_{\text{син}}$, тем больше атактичность полимера и меньше его стереорегулярность.

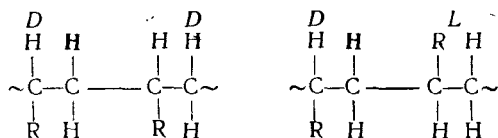
Величины α и β , являющиеся функциями $k_{\text{изо}}$ и $k_{\text{син}}$, связаны со строением и устойчивостью переходного комплекса*, образование которого предшествует тому или иному виду присоединения. В этом комплексе конец растущей цепи и приближающаяся к нему молекула мономера взаимно ориентированы таким образом, чтобы они могли постепенно занять те же пространственные положения, что и в полимере. Естественно, что строение переходного комплекса (ориентация реагирующих частиц) при изотактическом и синдиотактическом присоединении неодинаково и связано со значениями параметров A и E в уравнении Аррениуса. Следовательно, стереоспецифичность реакции тем выше, чем больше A и E для каждого способа присоединения отличаются от соответствующих параметров при другом способе присоединения. Различие в значениях E при двух видах присоединения, оцененное для некоторых систем, оказалось равным 1,5—3,1 кДж/моль; также очень близки величины A . Все же $E_{\text{син}} < E_{\text{изо}}$ и $A_{\text{син}} < A_{\text{изо}}$, а поскольку энергия активации сильнее влияет на константу скорости, чем предэкспонент ($K = Ae^{-E/RT}$), вероятность синдиотактического присоединения в обычных условиях несколько больше, что связано с меньшим взаимным стерическим и электростатическим отталкиванием групп R. Кроме того, так как $E_{\text{син}} < E_{\text{изо}}$, повышение температуры больше ускоряет изотактическое присоединение по сравнению с синдиотактическим; поэтому охлаждение должно привести к возрастанию степени синдиотактичности полимера. Этот вывод был подтвержден экспериментально на примере полимеризации винилхлорида и некоторых других мономеров винильного ряда.

Важной характеристикой стереорегулярности полимеров является их микротактичность, т. е. вид распределения D - и L -конфигураций и их последовательность в макромолекуле.

Можно рассчитывать это распределение так же, как для сополимеров (с. 136), рассматривая звенья той или иной конфигурации как остатки различных мономеров. Другой метод состоит в том, что условно делят макромолекулярную цепь на участки, содер-

* Если сжимаемость переходных комплексов, отвечающих изо- и синдиприсоединению, различна, увеличение давления изменит отношение $k_{\text{изо}}/k_{\text{син}}$. В. А. Каргин и соотр. изучая полимеризацию метилметакрилата, показали, что при повышении давления от 1 до 7500 атм это отношение возрастает от 0,33 до 0,54. При снижении температуры, как было установлено на примере ряда систем, доля изотактических звеньев, наоборот, уменьшается, а количество синдиотактических возрастает.

жащие два звена — *диады* (диадная тактичность), три звена — *триады* (триадная тактичность) и т. д., различая в зависимости от способа их присоединения друг к другу *синдиотактические*, *изотактические* и *гетеротактические диады*, *триады* и т. д.:



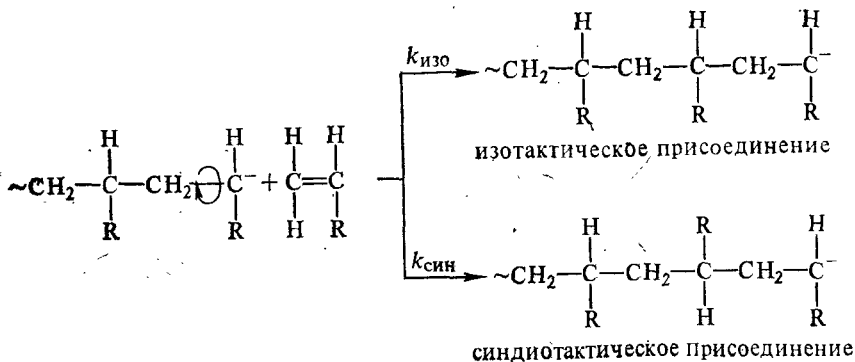
или условно



Как видно из формул, у атомов водорода, выделенных жирным шрифтом, в изотактической диаде ближайшими соседями на одной стороне цепи являются два атома водорода, а в синдиотактической диаде — атом водорода и *R*. Это различие можно обнаружить в спектрах ядерного магнитного резонанса высокого разрешения по положению пиков [25]; зная величину площади под пиками, вычисляют относительное содержание (молярную долю) изотактических и синдиотактических диад — *i* и *s*, которые эквивалентны величинам α и β , рассмотренным выше, т. е. $\alpha + \beta = i + s = 1$. При статистическом распределении диад $i = s = 0,5$ и полимер имеет атактическую структуру; в других случаях будет преобладать изотактическая или синдиотактическая структура.

Как видно из приведенных выше рассуждений, микротактичность может быть оценена как на основе кинетических данных, так и путем исследования полученного полимера. Другими словами, изучение структуры макромолекулы позволяет делать выводы о кинетике и механизме образования полимера.

В рассмотренных до сих пор случаях достаточно велика была вероятность как изотактического, так и синдиотактического присоединения вследствие возможности вращения концевых углеродных атомов растущей цепи вокруг связи C—C:



При этом преобладание той или иной стереохимической конфигурации и образование полимера определенной тактичности зависит от отношения $k_{\text{син}}/k_{\text{изо}}$. Если на всех этапах роста цепи оно равно нулю, получается изотактический полимер, а если оно стремится к бесконечности — синдиотактический. Промежуточным значениям $k_{\text{син}}/k_{text{изо}}$, находящимся между 1 и ∞ , которые к тому же могут быть различными на разных стадиях роста цепи, соответствуют атактические полимеры с тем или иным соотношением изотактических и синдиотактических участков в макромолекуле.

Иная картина наблюдается в том случае, когда между концом растущей цепи и внедряющимся в нее мономером создается предва-

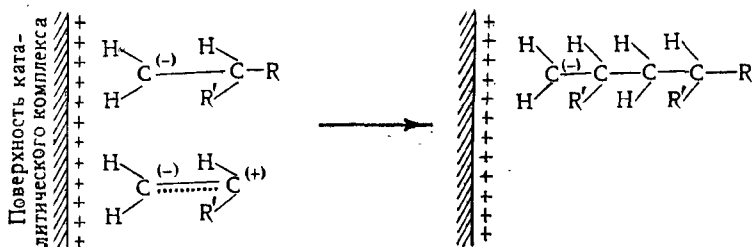
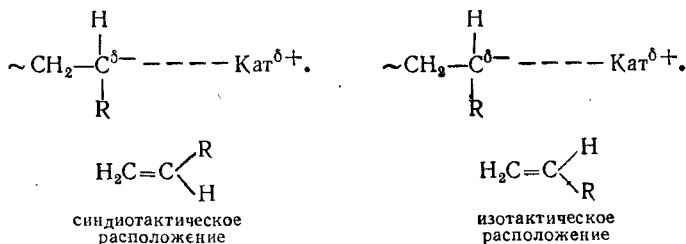


Рис. 48. Схема образования изотактического полимера

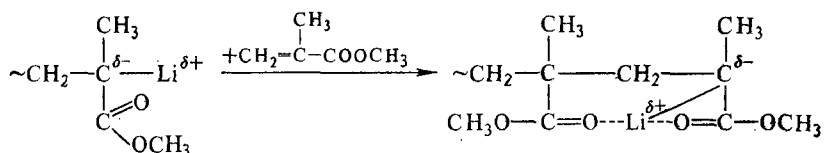
рительно определенная пространственная ориентация вследствие координации и применения катализатора высокой стереоспецифичности. При этом, как правило, $k_{\text{син}}/k_{\text{изо}} \rightarrow 0$, т. е. получается изотактический полимер, у которого стереоспецифичность, оцененная по значениям i и s , превышает 90%, достигая иногда даже 99%; синдиотактическая структура возникает редко из-за взаимного отталкивания между осколком катализатора и заместителем R в мономере:



«Громоздкие» заместители в молекуле мономера, обуславливающие возникновение одного наиболее «выгодного» в стерическом отношении переходного комплекса, и низкие температуры (уменьшение дезориентирующего действия теплового движения, препятствующего ориентации) также повышают стереорегулярность полимеров.

Способность мономера координироваться относительно мала у этилена, пропилена, бутена-1 и других α -олефинов и несколько

больше в случае 1,3-диенов* и стирола. При этом для достижения требуемой стереоспецифичности пользуются гетерогенными катализаторами типа Циглера — Натта, когда необходимая ориентация обеспечивается определенной фиксацией растущей цепи на поверхности катализатора (рис. 48). В этом случае полимерная цепь растет подобно волосу. Однако стереорегулярные полимеры могут образоваться и при отсутствии такой поверхности в гомогенных средах, а также при протекании реакции по свободнорадикальному или катионному механизму. Это возможно тогда, когда исходные мономерные молекулы содержат в α -положении по отношению к двойной связи полярные заместители, участвующие в комплексообразовании (акрилаты, акрилонитрил, винилхлорид, винилфторацетат, простые виниловые эфиры и т. д.):



Входя в состав промежуточного комплекса наряду со специально добавленными полярными веществами (эфир, амины, амиды), заместители повышают его устойчивость и тем самым стабилизируют те переходные состояния, которые обеспечивают образование стереорегулярного полимера.

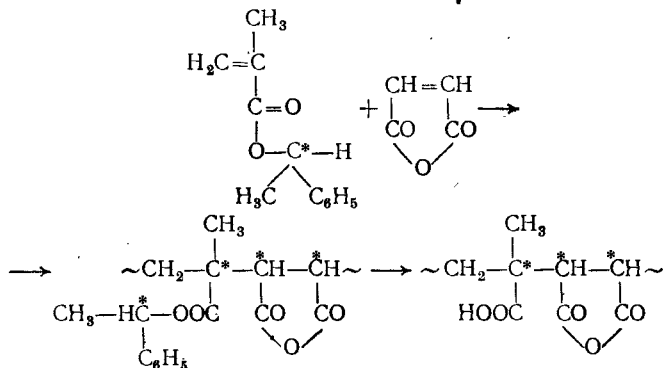
Хотя приведенные схемы не отражают всех особенностей роста цепи, приводящих к закреплению определенной структуры макромолекулы, они объясняют образование полимера 97—98% изотактического строения при полимеризации метилметакрилата в углеводородной среде при -78°C . Возможна фиксация и другой ориентации, способствующей синдиотактическому присоединению. В некоторых случаях возникают обе структуры с той или иной степенью преобладания одной из них — изотактической или синдиотактической.

Образование стереоблок-полимеров, по-видимому, связано с тем, что катализаторы не обладают абсолютной стереоспецифичностью, а также с тем, что имеется некоторая вероятность нарушения строгой ориентации присоединяющихся мономеров, необходимой для возникновения стереорегулярного полимера. Для получения стереоблок-полимера достаточно одного такого нарушения, вероятность которого растет с температурой. Поэтому количество получаемого стереоблок-полимера увеличивается с повышением температуры. Подобными же нарушениями можно также объяс-

* Для направления полимеризации изопрена в сторону преимущественного образования *цис*- или *транс*-изомера не обязательно присутствие твердой фазы и применение катализаторов типа Циглера — Натта; вполне достаточно наличия обычных металлорганических соединений и подходящего растворителя (см. с. 175).

три участка, обуславливающих возможность стереоизомерии — два асимметрических атома углерода и двойная связь.

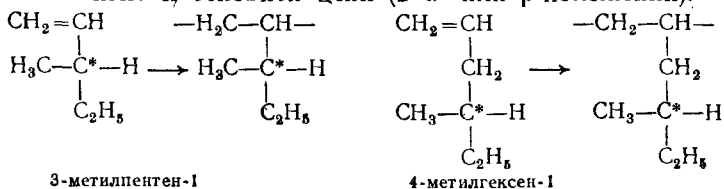
Другой способ проведения асимметрического синтеза состоит в радикальной сополимеризации малеинового ангидрида с непредельными эфирами *l*-метилбензилового спирта и последующем удалении начальных асимметрических центров при помощи гидролиза:



Образование оптически деятельных полимеров объясняется, по-видимому, тем, что сразу же после первого акта присоединения двух мономеров друг к другу возникают два различных радикала, которые, будучи диастереоизомерами, реагируют с неодинаковой скоростью. Так как такое же различие соблюдается при дальнейшем росте цепи, получается сополимер, в котором преобладает *D*- или *L*-конфигурация, т. е. продукт реакции оказывается оптически деятельным. Аналогично можно объяснить оптическую активность полимеров, синтезированных в присутствии оптически активных катализаторов.

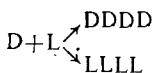
Асимметрические синтезы, подобные вышеприведенным, могут быть использованы для приготовления оптически активных катализаторов, обладающих, как и ферменты, стереоспецифическим действием (стереоспецифический катализ реакций низкомолекулярных соединений и синтеза полимеров)

Более перспективный путь, чем асимметрический синтез, который обычно приводит к полимерам низкой оптической деятельности, состоит в радикальной, ионной или стереоспецифической полимеризации оптически активных мономеров (α -олефины, эфиры винилового спирта, акрилаты и т. д.). Максимальная активность достигается, когда асимметрические атомы боковых ответвлений макромолекул находятся близко к основной цепи (в α - или β -положении):



Оптическая активность мономера может оказать влияние на тактичность полученного полимера. Например, при полимеризации оптически активной окиси пропилена в присутствии нестереоспецифического катализатора КОН образуется изотактический полимер; в случае же неактивной окиси получается атактический полимер.

При полимеризации рацематов таких мономеров в некоторых случаях получается вместо ожидаемого сополимера антиподов (неактивная мезоформа) смесь двух энантиоморфных гомополимеров (DDDD и LLLL) — происходит *стереоселективная полимеризация*:



Если, к тому же, применять при этом катализатор, содержащий асимметрическую группу с такой же абсолютной конфигурацией, как у одного из антиподов, наблюдается преимущественная полимеризация его с образованием оптически активного продукта (DDDD или LLLL) — *стереозлективная полимеризация*.

Полученные полимерные смеси можно разделить на D- и L-фракции при помощи хроматографической колонки; носителем при этом служит нерастворимый оптически активный полимер, предпочтительно адсорбирующий из раствора компонент с таким же, как у него, направлением вращения.

Для синтеза оптически активных полимеров можно пользоваться другими видами полимеризации (полимеризация циклических соединений, миграционная полимеризация), поликонденсацией, химическими превращениями полимеров (реакция недействительных полимеров с алкалоидами, углеводами, аминокислотами и т. д.).

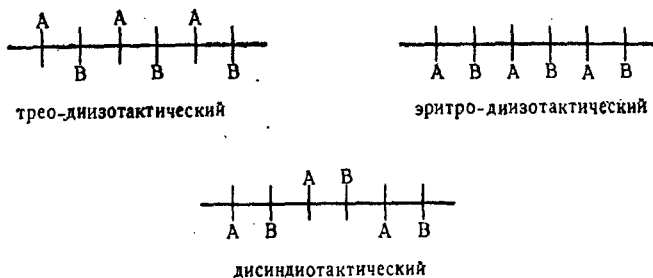
Как показал П. Пино, оптическая деятельность приготовленных им поли- α -олефинов в растворе намного выше, чем у низкомолекулярных парафинов, сходных по строению с мономерными звеньями полимеров. Это объясняется, по мнению Пино, тем, что макромолекула этих полимеров при переходе их в раствор сохраняет спиральную конформацию (см. с. 175), которая вследствие своей асимметричности вносит дополнительный вклад в величину оптического вращения — *конформационная оптическая активность*. В пользу этого мнения говорят результаты, полученные при полимеризации олефинов, не содержащих асимметрических боковых групп, в условиях, благоприятствующих образованию правой или левой спирали.

Вместе с тем в полиолефинах отсутствуют водородные связи, способные стягивать макромолекулу в спираль (см. с. 578) и противостоять дезориентирующему действию теплового движения. Поэтому некоторые исследователи, не соглашаясь с точкой зрения Пино, объясняют повышенную оптическую деятельность растворов полученных им полимеров другими причинами, например наличием заторможенных конформаций.

Дитактические полимеры. Свойства стереорегулярных полимеров. Натта с сотрудниками синтезировал другие типы стереорегу-

лярных полимеров на основе производных этилена вида $\text{СНА}=\text{СНВ}$.

При замещении водорода с обеих сторон двойной связи увеличивается количество простых регулярных последовательностей чередования конфигураций. Такие *дитактические* полимеры могут существовать в виде следующих стереоизомеров:



Аналогичные структуры возможны при полимеризации мономеров типа $\text{АНС}=\text{СНА}$. Может осуществляться стереорегулярность по отношению к одному заместителю, но атактичность по отношению к другому.

При практическом проведении стереорегулярной полимеризации обычно получается смесь различных стереоизомеров, которые разделяются методами экстракции при помощи соответствующих растворителей, хроматографическими методами или другими путями.

Конфигурация стереорегулярных полимеров весьма устойчива. Даже продолжительное их нагревание при $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в присутствии катализаторов, когда уже начинается деполимеризация, не вызывает потери стереорегулярности.

Стереорегулярная полимеризация открывает широкие возможности для синтеза из одного и того же мономера полимеров с самыми различными свойствами, зависящими от характера чередования звеньев и их конфигурации в макромолекуле, от формы последней и от способности полимера кристаллизоваться или оставаться аморфным. Например, изотактический полипропилен представляет собой жесткий пластик с т. пл. 176°C , а атактический полимер — каучукоподобный материал. Подобные же различия наблюдаются в свойствах оптически деятельных полимеров и их рцематбв.

Стереоспецифические реакции, лежащие в основе синтеза биополимеров в живом организме, позволяют получить из сравнительно узкого ассортимента мономеров многочисленные, резко отличающиеся друг от друга вещества. Например, макромолекулы всех белков, входящих в состав растений и животных, построены главным образом из остатков одних и тех же двадцати аминокислот. Вместе с тем характер чередования конфигураций в молекулах биополимеров значительно сложнее, чем у синтетических сте-

реорегулярных полимеров, что связано с более высокой стереоспецифичностью биокатализаторов.

ИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ [1, гл. 2 и 3], [28]

Различие между анионной, катионной и радикальной полимеризацией наиболее заметно проявляется в составе сополимеров, образующихся из одних и тех же мономеров* (табл. 8), и в величине

Таблица 3

Зависимость состава сополимеров стирола от механизма полимеризации и природы растворителя

Тип полимеризации	Инициатор	Сомономер	Содержание стирольных звеньев в сополимере, %	Растворитель	Примечание
Анионный	C_6H_5MgBr	Акрилонитрил	1		Эквимолекулярное соотношение мономеров
Катионный	$SnCl_4$	»	99		
Радикальный	Перекись бензоила	»	58		
Анионный	Бутиллитий	Изопрен	16	Углеводород Этил. эфир Тетрагидрофуран	Концентрация суммы мономеров 33,3 объёмн. %
		»	68		
		»	80		

констант сополимеризации. При ионной сополимеризации сильное влияние на константы скорости роста цепи r_1 и r_2 оказывают природа противоионов и катализаторов, соотношение ионных пар и

Таблица 9

Зависимость r_1 и r_2 от механизма полимеризации и природы растворителя (M_1 — стирол)

Тип полимеризации	Инициатор	M_2	Растворитель	r_1	r_2
Анионный	$Li-R$	Изопрен	Толуол	0,25	9,5
»	$Li-R$	»	Тетрагидрофуран	9	0,1
Анионно-координационный	$\alpha-TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$	»	—	20	0,05
Радикальный		»	—	1,38	2,05
Катионный	$AlCl_3$	o-Хлорстирол	CCl_4	1,8	0,7
»	$AlCl_3$	»	$C_6H_5NO_2$	3,1	0,4

* Это различие может быть использовано для выяснения механизма полимеризации. Например, в случае сополимеризации изобутилена с винилиденхлоридом под действием γ -облучения константы сополимеризации при $0^\circ C$ ($r_1=0$, $r_2=1,5$) близки к тем, которые получены в присутствии радикальных инициаторов; при $-78^\circ C$, когда реакция протекает по ионному механизму, $r_1=25$ и $r_2=0$.

«свободных» ионов, степень их сольватации, зависящая от характера растворителя, и т. д. (табл. 9). Эти особенности обусловлены неодинаковым изменением реакционной способности каждого из сомономеров при замене одного активного центра другим.

Ионная сополимеризация по сравнению с радикальной более чувствительна к изменению температуры и более селективна. Например, снижение температуры от -30 до -90°C при сополимеризации изобутилена со стиролом (среда — CH_2Cl_2 , катализатор — AlCl_3) вызывает падение r_1 в 1,5, а r_2 в 3 раза.

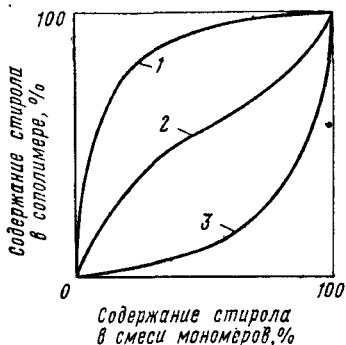


Рис. 49. Зависимость состава сополимеров стирола и метилметакрилата от соотношения мономеров в исходной смеси:

1 — иницирование SnCl_4 ($r_1=10$; $r_2=0,1$); 2 — иницирование перекисью бензоила ($r_1=0,52$, $r_2=0,46$); 3 — иницирование натрием ($r_1=0,1$, $r_2=6$)

винильной группы стирола больше, нежели у метилметакрилата. По той же причине электронная плотность на активном конце растущей цепи выше, если там находится стирольный остаток, а не звено метилметакрилата. В связи с тем что частицы с повышенной электронной плотностью стремятся прежде всего реагировать с такими, у которых электронная плотность меньше, радикал со стирольным концевым звеном будет предпочтительно присоединять метилметакрилат, а радикал с остатком метилметакрилата на конце цепи — стирол. Следовательно, в макромолекуле сополимера будет соблюдаться более или менее правильное чередование стирольных и метакрилатных звеньев, что находится в соответствии со значениями

$$r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} = 0,46; \quad r_2 = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} = 0,52.$$

Кроме того, скорости присоединения каждого мономера к тому или другому растущему радикалу хотя и не одинаковы, но все же близки друг к другу. Это значит, что оба мономера расходуются почти с одной и той же скоростью, а состав сополимера мало отличается от состава мономерной смеси.

При катионной полимеризации растущий катион, будучи заряженным положительно, все время предпочтительно реагирует со

стиролом, обладающим повышенной электронной плотностью, и содержание стирольных остатков в сополимере составит почти 100%; только при резком увеличении количества метилметакрилата в мономерной смеси эта тенденция к присоединению одного стирола ослабляется вследствие возрастания вероятности столкновения растущего иона с молекулами метилметакрилата, в результате чего сополимер обогащается остатками этого мономера.

При анионной сополимеризации, наоборот, будет реагировать почти исключительно метилметакрилат, так как сравнительно низкая электронная плотность у двойной связи его молекул благоприятствует присоединению к аниону.

Таким образом, при анионной полимеризации более активным мономером окажется метилметакрилат, а при катионной — стирол; при радикальной же полимеризации эти активности почти одинаковы.

В тех случаях когда одним из мономеров является стирол (M_1), а вторым — его производное, содержащее заместитель в *meta*- или *para*-положении (M_2), хорошо соблюдается уравнение Гаммета — Тафта [29], принимающее для реакции сополимеризации следующий вид:

$$\lg 1/r_1 = \lg \frac{k_{1,2}}{k_{1,1}} = \rho\sigma,$$

где σ — постоянная, зависящая от природы и положения заместителя (находится по справочным таблицам), и ρ — константа, характеризующая тип полимеризации и условия ее проведения (температура, растворитель и т. д.).

Определив ρ по углу наклона прямой в координатах $\lg \frac{1}{r_1} - \sigma$ для ряда мономерных пар, можно в дальнейшем использовать полученную величину при вычислении значения r_1 других систем. Так как величина ρ зависит от вида сополимеризации (радикальная, катионная, анионная и т. д.), то она может служить индикатором механизма реакции.

Исходя из экспериментально найденных констант сополимеризации и условно приняв $k_{1,1} = 1$ (с. 137), можно оценить активность различных мономеров по отношению к определенному радикалу, иону карбония или карбаниону и составить соответствующие ряды активности. Наиболее полные сведения получены для радикальной сополимеризации (см. табл. 10).

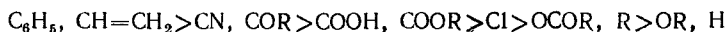
Данные, приведенные в вертикальных столбцах табл. 10, позволяют судить об активности того или иного мономера по отношению к одному и тому же радикалу, которая изменяется приблизительно одинаково для различных радикалов; некоторые отклонения, связанные с полярным эффектом заместителя, рассмотрены ниже (данные горизонтальных рядов таблицы несопоставимы, так как цифры получены из отношения $k_{1,2}/k_{1,1}$, причем $k_{1,1}$ имеет различное значение для каждого вертикального ряда).

Относительная активность некоторых мономеров $1/r_1$ по отношению к макрорадикалу при радикальной полимеризации

Мономер M_1	Макрорадикал (его концевой остаток)						
	Бут	Стир	ВА	ВХ	ММА	МА	АН
Бутадиен (Бут)	—	1,7	—	29	4	20	50
Стирол (Стир)	0,4	—	100	50	2,2	6,7	25
Метилметакрилат (ММА)	1,3	1,9	67	10	—	2	6,7
Акрилонитрил (АН)	3,3	2,5	20	25	0,82	1,2	—
Метилакрилат (МА)	1,3	1,4	10	17	0,52	—	0,67
Винилхлорид (ВХ)	0,11	0,059	4,4	—	0,10	0,25	0,37
Винилацетат (ВА)	—	0,019	—	0,59	0,050	0,11	0,24

Активность радикалов по отношению к одному и тому же мономеру можно найти, умножая $1/r_1 = k_{1,2}/k_{1,1}$ на $k_{1,1}$, определенную при гомополимеризации соответствующего мономера: результаты таких расчетов приведены в табл. 11.

Данные табл. 10 и результаты некоторых других исследований показали, что активность мономеров вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ по отношению к растущим радикалам зависит от природы заместителя X и убывает от C_6H_5 к H в ряду:



Приблизительно в той же последовательности убывает значение Q мономера (табл. 11) — показатель его «общей» реакционной способности в схеме $Q-e$ (см. с. 140).

При переходе к ионной полимеризации картина осложняется вследствие того, что нередко строение мономера влияет на его активность в меньшей степени, чем условия реакции (растворитель,

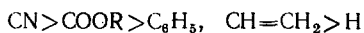
Таблица 11

Активность макрорадикалов ($\frac{1}{r_1} k_{1,1}$) по отношению к некоторым винильным мономерам (константа скорости $k_{1,2}$)

Мономер M_1	Концевой остаток макрорадикала								
	Бут	Стир	ММА	АН	МА	ВА	ВХ	Q,	e_1
Бут	100	246	2820	98 000	41 800	—	357 000	2,39	—1,05
Стир	40	145	1550	49 000	14 000	230 000	615 000	1,00	—0,80
ММА	130	276	705	13 100	4 180	154 000	123 000	0,74	0,40
АН	330	435	578	1 960	2 510	46 000	178 000	0,60	1,20
МА	130	203	367	1 310	2 090	23 000	209 000	0,42	0,60
ВХ	11	8,7	71	720	520	10 100	12 300	0,044	0,20
ВА	—	2,9	35	230	230	23 000	7 760	0,026	—0,22

природа противоиона, температура и т. д.), которые при сопоставлении мономеров должны быть одинаковы. Так как в настоящее время мало опубликованных работ, где это требование соблюдается, практически невозможно выявить четкую количественную характеристику реакционной способности мономеров для ионной полимеризации. Все же установлено, что в случае катионного механизма их активность обычно снижается в следующем порядке: простые виниловые эфиры > изобутилен > стирол, изопрен.

Аналогичный ряд для анионной сополимеризации, построенный по степени активации двойной связи заместителем, имеет вид



Для частного случая сополимеризации стирола с его пара- и мета-производными в сравнимых условиях найдены с помощью уравнения Гаммета—Тафта более определенные зависимости:

радикальная сополимеризация: $n\text{-NO}_2 > n\text{-CN} > m\text{-Br}$, $m = \text{Cl} > n\text{-I} > n\text{-Br}$, $n\text{-Cl} > \text{H} > n\text{-N}(\text{CH}_3)_2 > n\text{-OCH}_3$;

анионная сополимеризация: $n\text{-Cl} > n\text{-F} > \text{H} > n\text{-CH}_3 > n\text{-OCH}_3$;

катионная сополимеризация: $n\text{-OCH}_3 > n\text{-CH}_3 > \text{H} > n\text{-Cl} > m\text{-Cl} > m\text{-NO}_2$.

Как видно из сопоставления этих рядов, и при радикальной и при анионной сополимеризации наименьшую активность имеют мономеры с электронодонорными заместителями, такими, как $n\text{-OCH}_3$ (она особенно низка для анионной сополимеризации). Положительное значение ρ , найденное по уравнению Гаммета—Тафта, указывает на нуклеофильный, электронодонорный характер реакционного центра на макрорадикале или макроионе, проявляющийся сильнее при анионном процессе, чем при радикальном. Для катионной полимеризации наблюдается обратная картина: $\rho < 0$ вследствие электроноакцепторного характера растущего катиона, и наибольшая активация мономера создается электроноакцепторными заместителями, такими, как NO_2 . Аналогичная зависимость наблюдается и при анионно-координационной сополимеризации.

Если способность заместителей при двойной связи мономеров оттягивать или притягивать электроны значительно различается, тенденция мономерных остатков к чередованию в макромолекуле во время ионной полимеризации почти полностью подавляется, так как растущий ион будет все время предпочтительно реагировать с одним и тем же мономером до тех пор, пока концентрация его не станет очень малой.

Методом ионной полимеризации в известных условиях могут быть синтезированы регулярные (чередующиеся, или альтернатные) сополимеры, но так как произведение $r_1 r_2$ часто значительно превышает 1 и роль стерического фактора невелика, наблюдается тенденция к образованию блок-сополимеров, т. е. нерегулярных сополимеров.

Хотя некоторые сополимеры, синтезированные по ионному механизму, производятся в промышленном масштабе, высокая селективность ионной сополимеризации ограничивает ее практическое применение. В то время когда почти все винильные мономеры сополимеризуются по радикальному механизму, образуя сополимеры с самыми различными свойствами, только незначительное число мономеров способно к ионной сополимеризации.

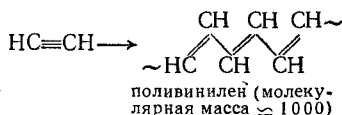
ЛИТЕРАТУРА

1. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации.— М.— Л.: Химия, 1974.
2. Ионы и ионные пары в органической химии/Под ред. М. Шварца.— М.: Мир, 1975.
3. Yamazaki N., Nakahama S., Kambara S.— J. polym. Sci., 1965, В 3, 57.
4. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов.— М.: Мир, 1978.
5. Гейлорд Н.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 6, 1067.
6. Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров.— М.: Наука, 1970, гл. 5.
7. Okamura S., Higashimura T., Watanaba T.— Makromol. Chem. 1961, 50, № 1, 137.
8. Осима К., Табата.— Хим. и технол. полим., 1967, № 11, 77.
9. Шварц М. Анионная полимеризация.— М.: Мир, 1971.
10. Багдасарьян Х. С. и др.— Высокомолек. соед., 1969, 11А, вып. 10, 2191.
11. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры.— М.: ИЛ, 1962.
12. Долгоплоск Б. П., Тинаякова Е. И.— В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул.— М.: Наука, 1968, с. 69.
13. Ерусалимский Б. Н.— Там же, с. 113.
14. Гантмахер А. Р.— Там же, с. 173.
15. Долгоплоск Б. Н.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 11, 2027.
16. Worsfold D., Bywater S.— Canad. Journ. Chem., 1962, 40, 1564.
17. Батнагар В.— Хим. и технол. полимер., 1966, № 1, 15.
18. Мазурек В. В. Полимеризация под действием соединений переходных металлов.— М.: Наука, 1974.
19. Bier G., Messwarb G. и др.— Angew. Chem., 1962, 74, 977.
20. Ермаков В. А., Захаров В. А.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 3, 377.
21. Реакционная способность, механизм реакций и структуры в химии полимеров/Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса.— М.: Мир, 1977, гл. 14.
22. Долгоплоск Б. А. и др. Полимеризация под действием *n*-аллильных комплексов.— М.: Наука, 1968.
23. Кастинг Е. и др.— Хим. и технол. полим., 1966, № 1, 3.
24. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах.— М.— Л.: Химия, 1976.
25. Платэ Н. А., Строганов Л. В.— Высокомолек. соед., 1976, А18, № 5, 955.
26. Пио П.— Хим. и технол. полим., 1967, № 12, 54.
27. Клабуновский Е. И., Латов В. К.— В кн.: Химия и технология полимеров (Итоги науки, сер. хим., т. 3) — М.: Наука, 1971.
28. Чирков Н. М., Матковский П. Е. Соплимеризация на комплексных катализаторах.— М.: Наука, 1974.
29. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского университета, 1966, с. 291.

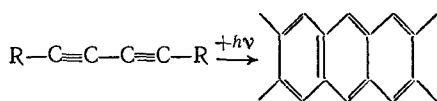
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ,
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ИЗОЦИАНАТОВ**

Полимеризация мономеров, содержащих тройную связь, изучена значительно меньше, чем полимеризация винильных мономеров, и данные о строении и молекулярной массе соответствующих полимеров вследствие их небольшой растворимости часто носят дискуссионный характер; имеющиеся сведения все же указывают на то, что во многих случаях такие полимеры сравнительно низкомолекулярны.

Пропусканием ацетиленов, например, через гексановый раствор комплекса триэтилалюминия с $Ti(O\text{-}i\text{-}C_4H_9)_4$ при $20^\circ C$ и атмосферном давлении получают кристаллизующиеся полнвинилены:



аналогичными методами синтезируют полимеры арилацетиленов. Фотополмеризация сопряженных диацетиленов приводит к образованию полициклических соединений:



Полимеризуя при температуре, превышающей $200^\circ C$, комплексы нитрилов с кислотами Льюиса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$) в присутствии обычных сокатализаторов катионной полимеризации, получают окрашенные полимеры вида $\left(\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ R \end{array} \right)_x$ с молекулярной массой по-

рядка нескольких тысяч.

Полимеризация карбонильных соединений проводится при минусовых температурах из-за низких значений предельной температуры полимеризации (см. с. 633); исключение составляет формальдегид, у которого она значительно выше $0^\circ C$. Вследствие сильной

Для получения полимера необходимо, чтобы исходные мономеры содержали не менее двух функциональных групп. При замене гликолей многоатомными спиртами (глицерин, пентаэритрит и др.) или диизоцианата триизоцианатами вместо линейной макромолекулы образуется разветвленная или трехмерная, аналогично тому, как это происходит при синтезе поликонденсационных полимеров. Наибольшую реакционную способность проявляют ароматические изоцианаты и спирты жирного ряда; алифатические изоцианаты и фенолы обычно реагируют очень медленно.

Так как основная цепь полученного полимера содержит наряду с атомами углерода еще кислород и азот, полиуретаны являются гетероцепными полимерами.

В отличие от поликонденсации реакция образования полиуретанов обычно не является равновесной и в противоположность цепной полимеризации не сопровождается возникновением С—С-связи между элементарными звеньями. Реакция очень экзотермична; например, при взаимодействии 1,6-гександиизоцианата и бутандиола-1,4 выделяется 217 кДж/моль. У бифункциональных мономеров она протекает по кинетическому уравнению второго порядка, подобно аналогичным реакциям поликонденсации. Обрыв цепи происходит путем взаимодействия концевых функциональных групп с какими-нибудь иными группами. Во многих случаях неясны причины прекращения роста цепи.

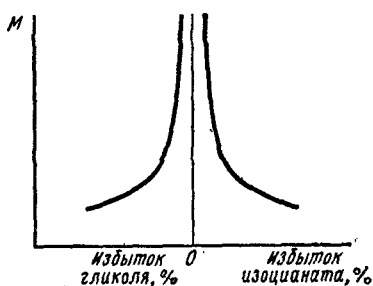


Рис. 50. Влияние соотношения компонентов на молекулярную массу полиуретана

Анализ кинетических закономерностей миграционной полимеризации сильно осложняется при переходе к 2,4-толуилендиизоцианату, широко применяемому для промышленного синтеза полиуретанов, вследствие различной активности групп NCO.

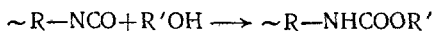
Повышение вязкости растворов полиуретанов в ходе полимеризации показывает, что средняя молекулярная масса полимера растет с увеличением продолжительности реакции. Существенное влияние на молекулярную массу оказывают температура и соотношение диизоцианата и гликоля (рис. 50).

Появление максимума на кривой зависимости молекулярной массы от соотношения мономеров объясняется тем, что в условиях миграционной полимеризации диизоцианат и гликоль не способны в отдельности полимеризоваться; реакция возможна только тогда, когда на каждую группу NCO приходится хотя бы одна гидроксильная. При эквивалентном соотношении мономеров это условие соблюдается*. В тех случаях когда имеется в наличии избыток одного из мономеров, рост цепи прекращается после того, как

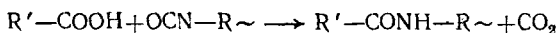
* На практике берут небольшой избыток диизоцианата, чтобы компенсировать расход его на побочные реакции.

полностью израсходован второй, что приводит к снижению молекулярной массы полимера. Так как происходит сополимеризация мономеров, не способных в условиях реакции к гомополимеризации, то остатки диизоцианата и гликоля в макромолекуле чередуются совершенно регулярно.

Добавляя определенные количества одноатомных спиртов или моноаминов (кроме третичных), можно прерывать рост цепи и тем самым регулировать молекулярную массу полимера. Эти вещества, по-видимому, взаимодействуют с концевыми группами растущей цепи, что приводит к образованию продуктов, не способных реагировать ни с диизоцианатом, ни с гликолем:



В присутствии кислот часть изоцианатных групп реагирует с ними, выделяя CO_2 , что используется в производстве пенопластов:



Ввиду большой экзотермичности реакции целесообразно при синтезе полиуретанов разбавлять реакцию смесь такими инертными растворителями, как толуол или хлорбензол (растворитель должен быть абсолютно сухим, так как вода разлагает изоцианаты). Хотя природа растворителя не играет существенной роли, количество его (точнее, концентрация исходных веществ) довольно сильно отражается на молекулярной массе (рис. 51). При интенсивном перемешивании можно проводить реакцию в отсутствие растворителя.

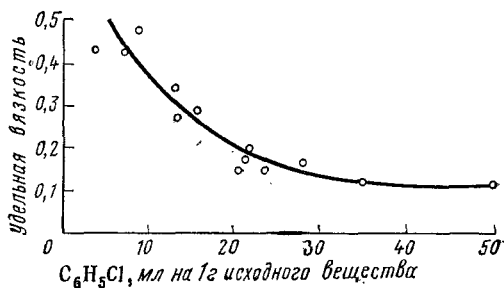
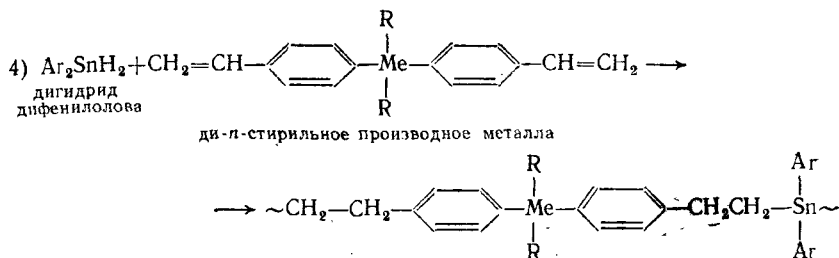


Рис. 51. Зависимость удельной вязкости растворов полиуретана от количества хлорбензола, добавленного при полимеризации

Известный интерес представляет синтез полиуретанов на поверхности раздела фаз, но получаемые при этом полимеры сравнительно низкомолекулярны. Аналогичные процессы используются для получения полимочевин.

Миграционная полимеризация происходит также при смешивании диизоцианатов с полиаминами вследствие миграции водорода аминогруппы; процесс протекает во много раз быстрее, чем при образовании полиуретанов со скоростью ионных реакций. Молекулярная масса получающихся при этом полимочевин зависит от природы растворителя; известное значение также имеет температура реакции.

При применении диизоцианатов и алифатических первичных аминов в большинстве случаев образуются вместо ожидаемых линейных полимочевин неплавкие гидрофильные полимеры. Это объ-

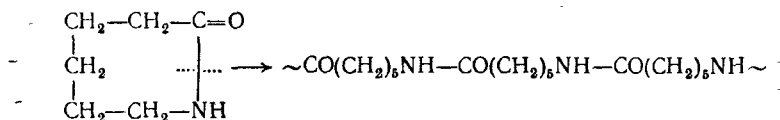


Здесь Me — это Ge, Sn, Pb.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ [4—6]

В настоящее время доказана принципиальная возможность получения полимеров из самых различных карбоциклических и гетероциклических соединений за счет раскрытия их кольца. Этим путем осуществлена полимеризация ϵ -капролактама, ω -энантолактама, окиси этилена, окиси пропилена, тетрагидрофурана, диоксана, триоксана, этиленimina, циклических силоксанов и сульфидов и др.

Характерная особенность полимеризации циклических соединений, отличающая ее от поликонденсации и цепной полимеризации, состоит в том, что превращение мономеров в линейные полимеры происходит без возникновения новых типов химических связей. Например, связь $-\text{CO}-\text{NH}-$, разрывающаяся при расщеплении кольца у капролактама, заменяется точно такой же связью между мономерными остатками в макромолекуле:



Более того, если пренебречь концевыми звеньями, составляющими ничтожную долю всей макромолекулы, общее число химических связей при полимеризации не меняется. Это значит, что полимеризация мономеров с ненапряженными циклами должна протекать с нулевым тепловым эффектом без изменения энтальпии системы ($\Delta H=0$). Следовательно, чтобы полимеризация стала возможной термодинамически и приращение свободной энергии системы ΔF было меньше нуля, процесс должен сопровождаться возрастанием энтропии S , т. е.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S < 0.$$

Полимеризация циклов осуществима и тогда, когда она сама по себе не сопровождается уменьшением свободной энергии, при условии, что одновременно происходят другие процессы, для которых $\Delta F < 0$; при этом, если суммарное изменение свободной энергии меньше нуля, реакция становится термодинамически возможной.

При наличии напряженных циклов энтальпия мономера больше, чем у его остатка в макромолекуле, у которого такая напряженность отсутствует. Поэтому полимеризация соединений с напряженными кольцами протекает с заметным тепловым эффектом.

При увеличении числа членов в цикле от 3 до 7 напряженность его сначала падает, а затем снова возрастает, а энтропия перехода циклического мономера в линейный остаток непрерывно повышается. Этот рост энтропии объясняется тем, что возможность превращения мономера в полимер — следствие разности вероятностей нахождения мономера в виде цикла и линейного остатка. Изменение энтропии, являясь функцией этих вероятностей, будет зависеть главным образом от расстояния между концами линейного остатка. С увеличением этого расстояния уменьшается вероятность встреч концов и, следовательно, снижается вероятность существования циклической формы. Поэтому в общем случае возрастание числа членов в цикле должно привести к падению энтропии мономера и повышению ΔS в процессе полимеризации.

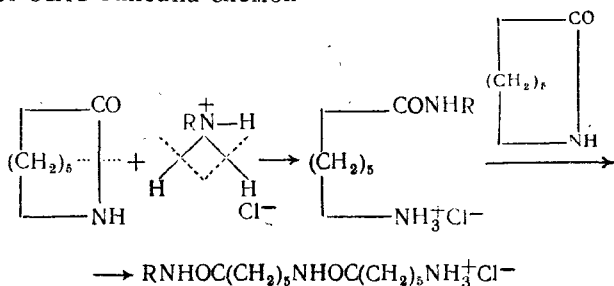
При полимеризации мономеров с трехчленными циклами решающее значение имеет ΔH . В случае пяти- и шестичленных циклов полимеризация затруднена, так как напряженность кольца мала, а вероятность циклизации еще достаточно велика. У легко полимеризующегося капролактама вероятность циклизации уже меньше и напряженность имеет заметную величину.

Реакция полимеризации циклических мономеров обратима, поэтому продукты полимеризации всегда содержат некоторое количество мономера, зависящее от условий реакции. Если тщательно удалить мономер и нагреть полимер в условиях его синтеза, то снова произойдет накопление мономера до восстановления первоначального соотношения мономера и полимера. Как следует из термодинамического уравнения $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$, при тепловом эффекте полимеризации Q , равном нулю (ненапряженные циклы), константа K и положение равновесия не должны зависеть от температуры. В тех случаях, когда полимеризация протекает с выделением тепла, как у капролактама, содержание мономера в продукте реакции составляет 1,8% при 220°C и 8,9% при 300°C.

Несмотря на то что мономеры с напряженным циклом неустойчивы с точки зрения термодинамики, в совершенно чистом и безводном виде они обычно не обнаруживают никаких признаков полимеризации даже после длительного нагревания их при высоких температурах порядка 200°C. Следовательно, эти соединения отличаются высокой кинетической устойчивостью, обусловленной близостью энергетических параметров всех связей цикла и незначительной вероятностью избирательного разрыва одной из них под действием только тепловой энергии. Однако при наличии в кольце подвижной связи (у гетероциклов — связь углерода с гетероатомом) и возбuditеля, способствующего ее селективному расщеплению, кинетическая устойчивость мономера резко падает и полимеризация его легко осуществляется.

С увеличением температуры возрастает скорость гидролиза и, следовательно, уменьшается молекулярная масса, одновременно повышается скорость полимеризации.

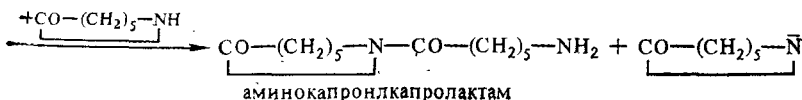
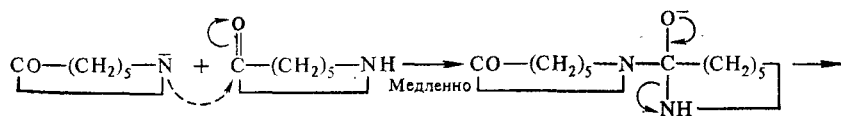
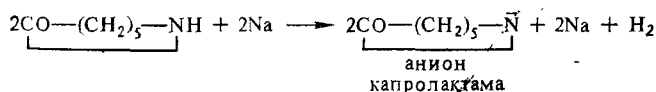
Полимеризация ϵ -капролактама, катализируемая солями аминов, может быть описана схемой



Реакция протекает без индукционного периода и даже в отсутствие воды, а скорость роста цепи имеет первый порядок по отношению к концентрации соли; эти факты говорят в пользу указанного механизма.

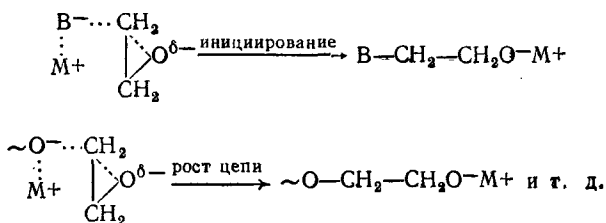
За последние годы все больше привлекает внимание исследователей ионная и координационная полимеризация циклических мономеров, протекающая (обычно с большой скоростью) под влиянием таких катализаторов, как сильные щелочи, щелочные и щелочноземельные металлы, металлоорганические соединения, катализаторы Фриделя — Крафтса и т. д. [7].

Как пример можно привести анионную полимеризацию ϵ -капролактама, применяющуюся в производстве литых изделий (капролит, капролон — СССР, найлон М. С. — США; см. с. 312); при этом методе реакция катализируется анионами, возникающими в результате действия на мономер щелочных металлов, их гидроксидов или карбонатов. Сравнительно медленный процесс иницирования сводится к нуклеофильной атаке аниона на молекулу капролактама с последующим присоединением протона к продукту реакции:



ропиран, замещенные тетрагидрофураны), у которых $\Delta F_{\text{пол}} > 0$, не способны к гомополимеризации, но могут сополимеризоваться с более активными мономерами.

Анионная полимеризация таких α -окисей, как окиси этилена и пропилена, которая обычно протекает ступенчато, с постепенным возрастанием молекулярной массы, инициируется основаниями общей формулы $M+V^-$ (щелочи, алкоголяты и др.), окислами металлов, некоторыми металлоорганическими соединениями и др.:



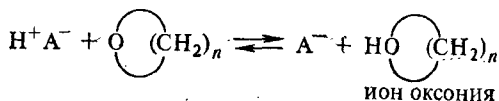
Степень полимеризации в момент t определяется формулой

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[Kat.]}$$

где $[M]_0$ и $[M]_t$ — концентрации мономера в начале реакции и через время t .

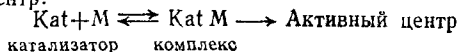
Если инициатором служит, например, натрийнафталин и отсутствуют вещества, обрывающие цепь, могут получаться «живые» полимеры.

Катионную полимеризацию окисей, протекающую относительно быстро даже при низких температурах, можно инициировать* протонными кислотами или продуктами взаимодействия кислот Льюиса с сокатализаторами; при этом сначала образуются, вероятно, вторичные ионы оксония:

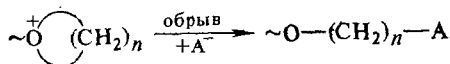
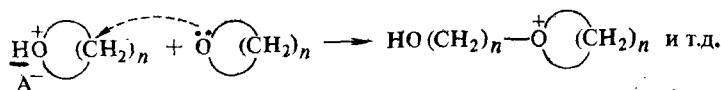


(где $A^- = HSO_4^-, BF_3OH^-$ и т. д.), концентрация которых зависит от основности исходного мономера, а активность — от напряженности кольца. Реакция роста цепи состоит в нуклеофильном присоединении окиси к иону оксония; обрыв происходит за счет образования

* Иницирование включает хотя бы две стадии: а) быстрое образование комплекса мономер — катализатор и б) более медленное превращение комплекса в собственно активный центр:

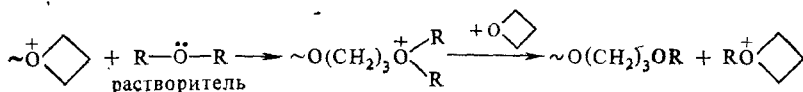


ковалентной связи растущего катиона с противоионом и тем легче, чем больше его нуклеофильность:

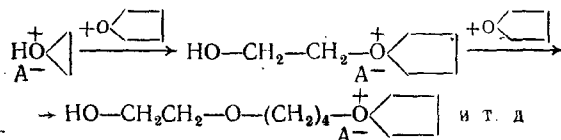


В случае комплексных кислот типа $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ к концу цепи присоединяется вместо иона A^- осколок сокатализатора OH^- с одновременным выделением BF_3 .

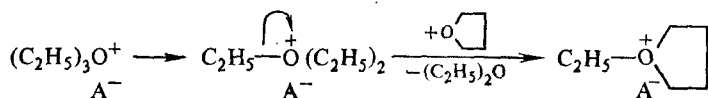
Катионная полимеризация окисей часто сопровождается передачей цепи на сокатализатор и растворитель:



Ввиду низкой активности тетрагидрофурана, затрудняющей образование третичных оксониевых активных центров, нередко добавляют для ускорения полимеризации небольшие количества эпоксидов (промоторы):



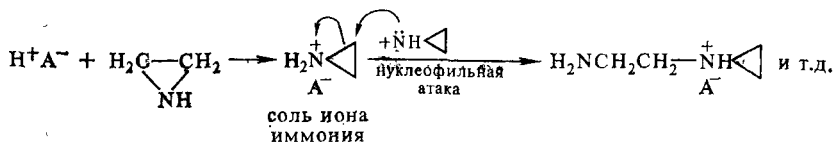
Катионную полимеризацию окисей инициируют и триалкилоксониевыми солями



(где $\text{A}^- = \text{BF}_4^-, \text{SbCl}_6^-$ и т. д.), стабильными ионами карбония (см. с. 271) и металлорганическими соединениями (обычно с добавлением воды или спирта, а иногда в сочетании с такими промоторами, как эпихлоргидрин). В последнем случае реакция может идти по обычному механизму с участием оксониевого иона, но чаще всего она протекает по координационному механизму (см. ниже).

Особый интерес представляет координационная полимеризация окисей олефинов, которая в отличие от вышеприведенных методов, часто приводящих к сравнительно низкомолекулярным про-

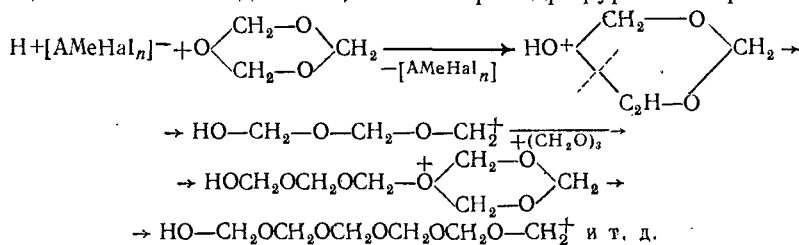
Азотистый аналог окиси этилена, этиленимин, несмотря на высокую напряженность его трехчленного кольца, мало склонен к анионной полимеризации из-за неустойчивости растущего аниона $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^-$, но он легко реагирует по катионному механизму [9]:



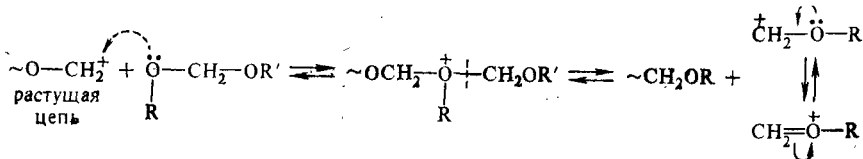
иницирование полимеризации и рост цепи

Под действием кислотных катализаторов полимеризуются также алкиленсульфиды (с. 323), фосфонитрилхлорид (с. 349) и циклические кремнийорганические мономеры (с. 321).

По катионному механизму могут полимеризоваться и такие гетероциклические соединения, как тетрагидрофуран и триоксан:



Характерная особенность такой полимеризации триоксана состоит в том, что она сопровождается реакцией передачи цепи с разрывом (Н. С. Ениколопян):



где $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}'$ — низкомолекулярный ацеталь или цепь полимера, которая содержит ацетальные или другие связи, способные разрываться под действием электрофильных агентов. Реакция передачи цепи с разрывом может быть использована для стабилизации полимеров триоксана и формальдегида (см. с. 318), а также для получения блок-сополимеров.

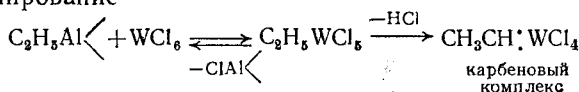
Радиационная полимеризация циклических мономеров, в том числе кристаллических, также протекает по ионному механизму.

Независимо от механизма инициирования ионная полимеризация циклических соединений представляет собой обратимый процесс, причем положение равновесия определяется напряженностью цикла и выбранными условиями реакции. Скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора, но не зависит от концентрации мономера в растворе. На поверхности

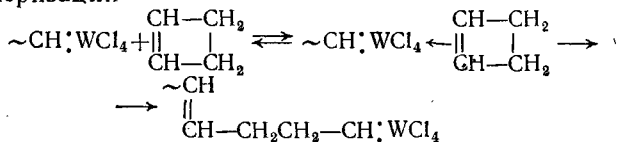
нерастворимых катализаторов образуются полимеры кристаллического строения.

Среди новых методов получения полимеров за счет раскрытия кольца мономера следует отметить полимеризацию циклоолефинов в присутствии катализаторов Циглера — Натта (например, $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2$) [10], напоминающую реакцию метатезиса (перераспределение радикалов у двойной связи алкенов) и протекающую, вероятно, по цепному карбеновому механизму с образованием макромолекул, содержащих двойную связь в цепи. Инициирование, по мнению Б. А. Долгопоска, осуществляется карбенами, которые получают при взаимодействии компонентов катализатора и стабилизируются комплексообразованием:

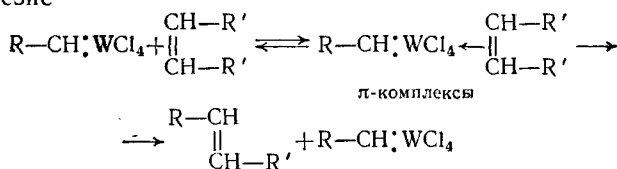
а) инициирование



б) полимеризация

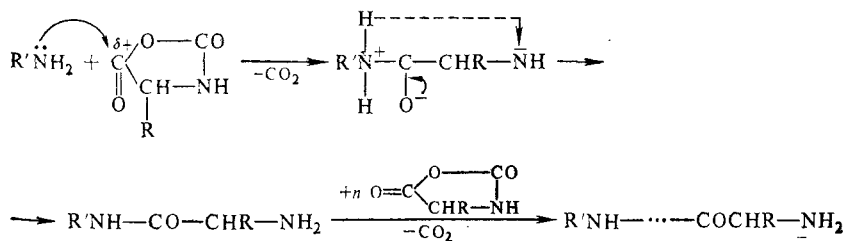


в) метатезис



Своеобразным методом получения полимеров, напоминающим полимеризацию циклов и поликонденсацию (выделяется побочный продукт CO_2 , реакция протекает только по схеме $M_x + M \rightarrow M_{x+1}$), является синтез полипептидов из смешанных ангидридов α-аминокислот и угольной кислоты [11] (N-карбоксиянгидриды Лейхса).

Если полимеризация иницируется первичными аминами или полисаркозином*, то она происходит главным образом по «аминному» механизму с регенерацией группы NH_2 после каждого этапа:



* Высокая скорость реакции под действием полисаркозина сближает ее с ферментативными процессами.

В некоторых случаях наблюдается ускорение реакции в 5—6 раз после достижения длины цепи, достаточно большой для образования устойчивой спиральной конформации — полимеризация на макромолекулярных спиралях. Это можно объяснить благоприятной взаимной ориентацией растущей цепи и мономера (рис. 53), что способствует совместной нуклеофильно-электрофильной атаке на остаток СО концевой аминогруппой и протоном группы NH, находящейся в средней части цепи (сравните действие α -химо-трипсина, с. 333). Такое представление согласуется со стереоселективным характером полимеризации рацемических смесей карбоксангидридов — растущая цепь реагирует с мономером той же стереохимической конфигурации в 5—6 раз быстрее, чем в случае противоположной.

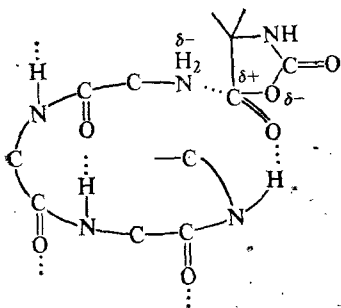


Рис. 53. Взаимная ориентация спиральной цепи и мономера при полимеризации

При полимеризации циклов в зависимости от природы исходного мономера цепь макромолекулы может содержать наряду с углеродом, кислородом и азотом еще серу и другие элементы.

Циклические соединения способны вступать в различные реакции ионной сополимеризации [4, гл. 7] [12]. При этом можно использовать сомономеры одной и той же химической природы с одинаковым (окиси этилена и пропилена) или различным (окись олефина и тетрагидрофуран) числом атомов в кольце, а также сомономеры другой природы — сополимеризация этиленимина с окисью пропилена, окисей олефинов с винильными мономерами, альдегидами или нитрилами. Практическое осуществление таких реакций наталкивается на ряд осложнений, обусловленных следующими причинами.

1. Условия, благоприятные для одного из мономеров, могут быть слишком мягкими для другого (он не вступит в реакцию) или слишком жесткими (мономер разлагается с образованием веществ, ингибирующих полимеризацию).

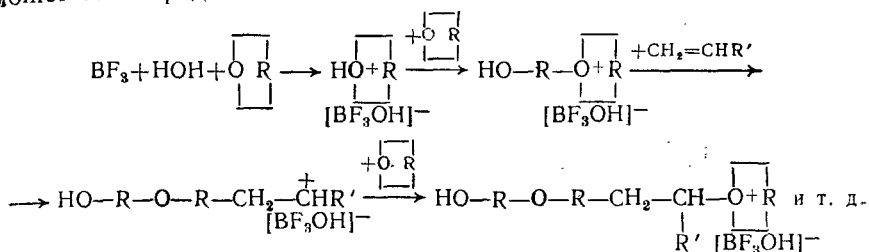
2. Обратимый характер процесса, который не учитывается уравнением Майо и Льюиса и различие в кислотности сомономеров.

3. Принципиальное различие механизма полимеризации каждого из сомономеров, обусловленное природой активных центров, может исключить возможность сополимеризации. Некоторые мономеры, которые инертны по отношению к анионным инициаторам (окись пропилена, циклические эфиры), легко полимеризуются по катионному механизму. Образование статистических сополимеров из окисей и винильных соединений обычно наблюдается в тех случаях, когда они способны полимеризоваться по одному и тому же механизму. В то время как радикальная сополимеризация протекает с трудом и приводит в некоторых случаях

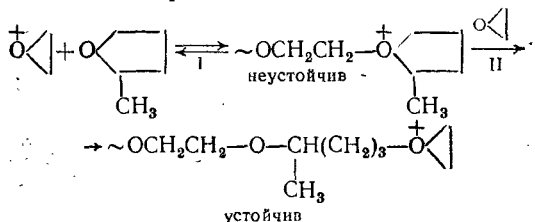
к возникновению блок-сополимеров, катионный механизм охватывает большинство непредельных и циклических мономеров.

4. Существенное влияние на реакцию может оказать изменение температуры и природы растворителя.

Катионная сополимеризация окисей с винильными мономерами может быть представлена схемой



Циклические соединения, не способные к гомополимеризации из-за нестабильности растущих частиц (2-метилтетрагидрофуран, 1,3-диоксан), сополимеризуются с мономерами, дающими более устойчивые активные центры:



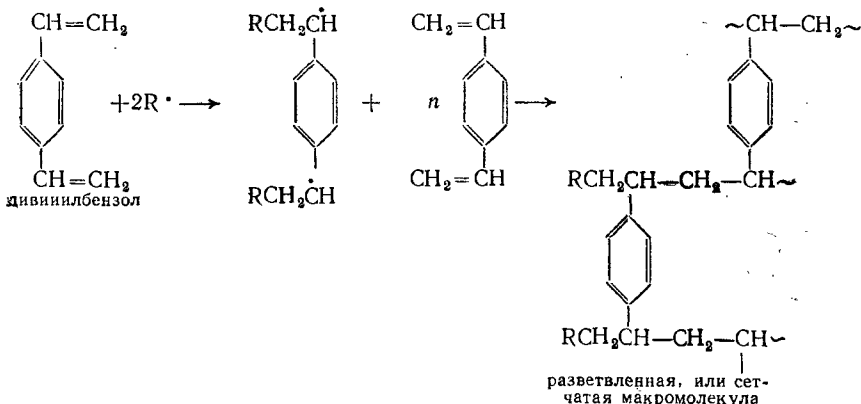
Если при гомополимеризации 2-метилтетрагидрофурана равновесие стадии I практически нацело сдвинуто влево, в присутствии окиси этилена оно смещается вправо вследствие образования более устойчивой частицы (стадия II).

Описаны сополимеризация лактонов с лактамами, приводящая к образованию полиамидоэфиров, синтез полиэфиров из смесей циклических ангидридов с окисями, циклическими карбонатами или сульфитами, получение непредельных полиэфиров на основе малеинового ангидрида и окиси пропилена, сополимеры окисей с циклическими сульфидами и т. д. Значительный интерес представляет вопрос о синтезе из циклических мономеров блок-сополимеров, особенно регулярных.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ [14, 15]

Полимеризация полиеновых мономеров во многом напоминает процессы трехмерной поликонденсации, но имеются и существенные отличия. При наличии в мономере двух или более двойных связей вследствие участия их в полимеризации могут возникать разветвленные, или сетчатые, макромолекулы. Если двойные связи близки по реакционной способности и достаточно активны (*n*-ди-

винилбензол, дивиниладипинат, диметакрилат этиленгликоля), они реагируют почти одновременно и фактически сразу образуются разветвленный, или трехмерный, полимер:



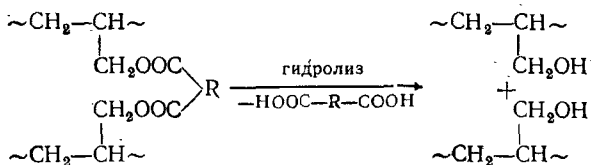
В тех случаях, когда активность этих связей мала (например, у диаллилового эфира $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OOCRCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, условно изображаемого в дальнейшем как $\text{A}-\text{R}-\text{A}$) или реакционность существенно отличается, процесс протекает ступенчато*: сначала возникает линейная макромолекула с ненасыщенными группами в боковой цепи (растворимый «форполимер»), которая в дальнейшем «сополимеризуется» с мономером, образуя нерастворимый сетчатый полимер:



Для установления химического строения подобных полимеров определяют их остаточную ненасыщенность, путем гидролиза по сложноэфирным связям расщепляют мостики, соединяющие цепи, а затем находят число и степень полимеризации полученных линейных молекул**:

* В присутствии таких катализаторов, как бутиллитий или натрий-нафталин, полимеризация аллиловых эфиров акриловой или метакриловой кислоты протекает без участия двойной связи аллильной группы с образованием непредельных линейных полимеров.

** При наличии мостиков иной химической природы применяются другие методы расщепления.



В случае сополимеризации соединения, содержащего одну двойную связь, с полиеновым мономером (сшивающий агент) произойдет сшивание образующихся полимерных цепей, возникновение мостиков в тех местах, где находятся остатки полиенового мономера, что также приведет к образованию трехмерного полимера. При этом число мостиков будет тем больше, чем выше доля сшивающего агента в исходной мономерной смеси и длиннее цепи (т. е. чем больше их степень полимеризации \bar{x}_m). Другими словами, гелеобразование, соответствующее возникновению одной поперечной связи на каждую линейную цепь, должно будет наступать тем раньше и критическая степень превращения $\rho_{кр}$ должна быть тем меньше, чем больше доля сшивающего агента и \bar{x}_m .

Как показал статистический анализ, проведенный П. Флори, в простейшем случае сополимеризации дивинилового мономера (ДВ) с моновиниловым (МВ), когда активности обеих двойных связей первого мономера одинаковы и такие же, как у второго (эти условия приблизительно соблюдаются для систем диметакрилат этиленгликоля—метилметакрилат, дивиниладипинат—винилацетат, *n*-дивинилбензол—стирол и ряда других), величина $\rho_{кр}$ определяется выражением

$$\rho_{кр} = \frac{1}{\frac{[\text{ДВ}]}{[\text{МВ}]+[\text{ДВ}]}} \cdot \frac{1}{\bar{x}_m} = \frac{[\text{МВ}]+[\text{ДВ}]}{[\text{ДВ}]\bar{x}_m} = \frac{1}{\bar{x}_m} \left[\frac{[\text{МВ}]}{[\text{ДВ}]} + 1 \right], \quad (\text{V.1})$$

где [ДВ] и [МВ] — соответственно «концентрации» двойных связей первого и второго мономера. В отсутствие моновинильного мономера, когда [МВ]=0, $\rho_{кр} = 1/\bar{x}_m$. К этому же соотношению можно прийти, исходя из формулы для критического значения коэффициента разветвленности, $\alpha_{кр} = \rho_{кр} = \frac{1}{f-1}$, характеризующего процесс трехмерной поликонденсации полифункциональных мономеров (см. с. 72). Для этого необходимо заменить f на \bar{x}_m , что вполне допустимо, так как каждая мономерная единица дивинильного компонента в сшитых цепях является источником разветвления или сшивания и играет ту же роль, что боковые функциональные группы цепей при поликонденсации. Тогда

$$\rho_{кр} = \frac{1}{\bar{x}_m - 1} = \frac{1}{\bar{x}_m} \quad (\text{так как } \bar{x}_m \gg 1).$$

Согласно (V.1) $\rho_{кр}$ должно быть тем меньше, чем больше дивинилового мономера в исходной реакционной смеси; этот вывод

получит качественное подтверждение* при исследовании системы дивинилбензол—стирол. Как видно из табл. 12, по мере повышения содержания дивинилбензола в исходной мономерной смеси расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями $\rho_{кр}$ становится все больше, что, вероятно, связано с внутримолекуляр-

Таблица 12

Теоретические и экспериментальные значения $\rho_{кр}$ сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом (температура реакции -70°C , 1% перекиси бензоила)

Молярная доля дивинилбензола в исходной смеси	$\rho_{кр}$	
	расчитанное по (V.1)	найденное экспериментально
0,004	0,21	0,16
0,032	0,026	0,074
1,00	0,002	0,049 (без стирола)

ной циклизацией (расходуются винильные группы, но не происходит сшивания, см. ниже).

Рассмотренный пример отвечает случаю $r_1 = r_2 \left(\frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} = 1 \right)$;

если это равенство не соблюдается, то можно при помощи аналогичных статистических методов доказать, что в случае небольшой доли сшивающего агента

$$\rho_{кр} = \frac{[\text{MB}] \bar{r}_i^2}{[\text{ДВ}] \bar{x}_m}$$

(здесь r_1 относится к моновинильному компоненту M_1).

Если $r_2 > r_1$, то сшивание наступает на начальных этапах реакции; при $r_2 < r_1$ оно происходит значительно позже. Можно также задержать гелеобразование и одновременно снизить «густоту» полимерной сетки, добавляя в систему «передатчики цепи», — *телогены*.

В случае сополимеризации метилметакрилата с аллилметакрилатом и других подобных систем, где одна из двойных связей сшивающего агента такая же, как у другого мономера, а вторая значительно менее активна, на первой стадии реакции образуются макромолекулы, состоящие главным образом из метакрилатных звеньев, с боковыми непрореагировавшими аллильными подвесками; в дальнейшем эти аллильные остатки могут взаимодействовать с оставшимися мономерами или с другой полимерной цепью

* Значение \bar{x}_m принимают равным тому, которое получается при гомополимеризации моновинильного мономера в тех же условиях, что и сополимеризация, или находят путем расщепления мостиков полимерной сетки (когда это легко осуществимо, см. выше) с последующим определением молекулярной массы образующихся линейных макромолекул.

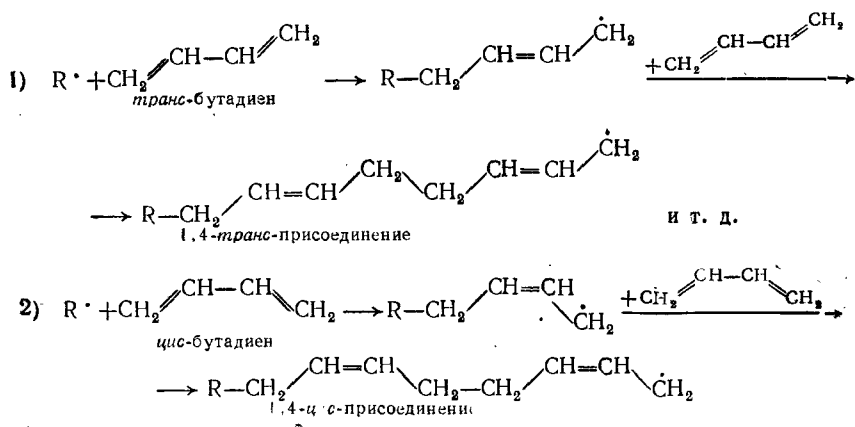
аналогичного строения с образованием трехмерного полимера (сравните схему полимеризации диаллиловых эфиров, см. с. 224).

Теоретический анализ трехмерной сополимеризации при помощи методов, сходных с теми, которые были использованы для трехмерной поликонденсации, показал, что массовая доля полимера быстро убывает с ростом числа цепей в молекулярной сетке и что, следовательно, в продукте полимеризации преобладают сетчатые молекулы с небольшим числом цепей.

Описанные методы синтеза трехмерных полимеров приводят к продуктам неопределенной и неоднородной структуры, представляющим собой сложные смеси, содержащие не только остаточные мономеры и олигомеры с различными молекулярными массами и распределением сшивающих звеньев, но также сетчатые частицы с хаотическим распределением мостиков, лестничные полимеры (см. с. 324), катенанные структуры* (кольцо, прдетое в кольцо).

Применение вместо мономеров реакционноспособных олигомеров (см. с. 263) позволяет получать сетчатые полимеры более однородного строения, которое, к тому же, поддается регулированию.

При радикальной полимеризации сопряженных диенов также получаются ненасыщенные макромолекулы, но в этом случае двойные связи находятся не в боковом ответвлении, а в основной цепи:



Вследствие меньших пространственных затруднений и легкой переноса радикального центра к концу растущей цепи реакция протекает преимущественно в положении 1,4, а повышенная устойчивость транс-формы мономера благоприятствует транс-присоединению. Однако по мере повышения температуры, когда возможно преодоление барьера внутреннего вращения (разность между свободными энергиями транс- и цис-формы составляет всего 2,3 ккал/моль,

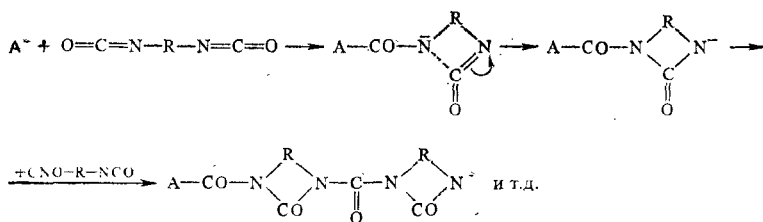
* Такие структуры были обнаружены в некоторых синтетических и природных полимерах методами электронной микроскопии.

в ароматические; последние были обнаружены по соответствующим частотам в ультрафиолетовом и инфракрасном спектрах. Этим было доказано образование циклов при полимеризации. О справедливости приведенного механизма циклополимеризации также говорят насыщенность и растворимость полученных при этом продуктов.

Как показал Марвел с сотр., легче всего возникают циклополимеры, когда двойные связи мономера разделены тремя атомами и образуются шестичленные кольца; при ином числе атомов циклизация затруднена, вследствие чего появляются ненасыщенные или сетчатые структуры. На характер синтезируемого полимера также влияют условия полимеризации. Вполне возможно, что в макромолекуле могут одновременно существовать циклическая структура, линейная с ненасыщенными боковыми группами и сетчатая.

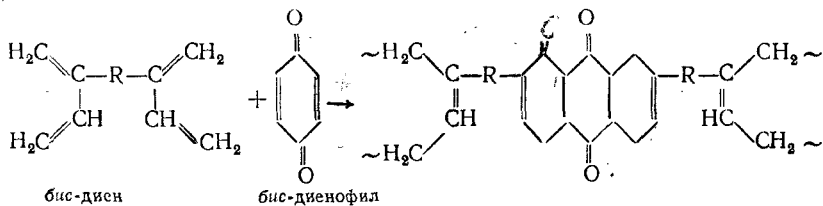
Циклополимеризацию можно инициировать свободными радикалами, анионными и катионными катализаторами, катализаторами Циглера — Натта или радиоактивным облучением (полимеризация в твердой фазе).

Циклополимеры можно получить анионной полимеризацией диизоцианатов:

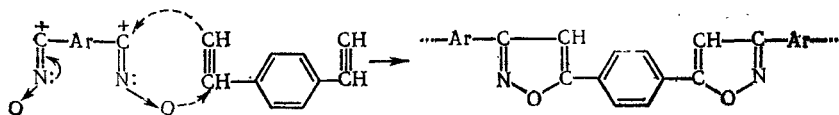


Среди новых перспективных, но мало изученных разновидностей циклополимеризации следует отметить методы, основанные на диеновом синтезе Дильса — Альдера [17] или реакция 1,3-диполярного присоединения [18], и трансанулярную полимеризацию [19]:

1) диеновый синтез



2) 1,3-диполярное циклоприсоединение

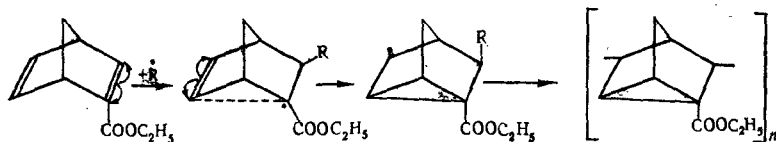


ароматический
динитрооксид
(1,3-диполь)

1,4-диэтинилбензол
(бис-дипольофил)

циклополимер

3) трансанулярная полимеризация



2-карбоксигидроинден-2,2,1-гексагидроинден-2,5

циклополимер

Продукты циклополимеризации сходны с сетчатыми полимерами тем, что они тоже обладают высокой теплостойкостью (некоторые плавятся с разложением лишь при 400°C), но в отличие от сетчатых полимеров они способны растворяться.

В зависимости от условий реакции и строения исходных мономеров получают полимеры, обладающие сопряженной системой двойных связей или содержащие бициклические звенья, с гетероатомами в кольце (азот, сера, фосфор, кремний, металлы и т. д.). В качестве сомономеров наряду с диенами можно использовать моновинильные соединения. В реакцию циклополимеризации, кроме того, вступают глицидиловые эфиры непредельных кислот, диэпоксиды и диальдегиды. Столь разнообразный выбор мономеров открывает широкие возможности для синтеза этим методом полимеров с самыми различными свойствами и назначением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тигер Р. П. и др.—Усп. хим., 1972, 41, вып. 9, 1672.
2. Коршак В. В.—Высокомолек. соед., 1974, А16, № 5, 926.
3. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А.—Усп. хим., 1979, 48, вып. 1, 148.
4. Фурукава Дж., Саэгуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей.—М.: Мир, 1965.
5. Розенберг Б. А., Людвиг Е. Б.—В кн.: Успехи химии полимеров.—М.—Л.: Химия, 1966, с. 222.
6. Олжок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе.—М.: Мир, 1970.
7. Сэкигути Х.—Усп. хим., 1969, 38, вып. 11, 2075.
8. Эitelis С. Г., Казанский К. С.—В кн.: Успехи химии и физики полимеров.—М.—Л.: Химия, 1970, с. 324.
9. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленамин.—М.: Наука, 1971.
10. Долгоплюск Б. А., Маковецкий К. Л. и др.—Высокомолек. соед., 1977, 19А, № 11, 2464.
11. Шварц М. Анионная полимеризация.—М.: Мир, 1971, гл. 10.
12. Фрунзе Т. М., Курашев В. В.—Усп. хим., 1968, 37, вып. 9, 1600.
13. Flory P. Principles of polymer Chemistry. 1953, гл. 9.
14. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г.—Усп. хим., 1971, 40, № 1, 117.
15. Мацоян С. Г.—Усп. хим., 1966, 35, вып. 1, 70.
16. Батлер Г.—Хим. и технол. полим., 1967, № 12, 19.
17. Миноура Ю.—Хим. и технол. полим., 1965, № 2, 39.
18. Кронгауз Е. С.—В кн.: Прогресс полимерной химии.—М.: Наука, 1969, с. 24.
19. Разводовский Е.—Хим. и технол. полим., 1966, № 1, 100.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ФАКТОРОВ [1, 2]

При оценке реакционной способности мономеров можно пользоваться термодинамическим или кинетическим методом.

С точки зрения термодинамики мономер тем более реакционно-способен, чем больше падение свободной энергии ΔF системы при полимеризации; значение ΔF , определяемое соотношением*

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S,$$

чем выше, чем больше тепловой эффект $-\Delta H$ и прирост энтропии при полимеризации. Так как соединение молекул мономера в макромолекулу приводит к утрате ими некоторых степеней свободы, полимеризация сопровождается уменьшением энтропии системы. Это уменьшение обычно равняется 25—35 энтропийным единицам, что отвечает для наиболее часто применяемых условий полимеризации величине $T\Delta S$ порядка от -31 до -42 кДж/моль. Поскольку полимеризация термодинамически возможна только тогда, когда $\Delta F < 0$, полимеры могут образовываться только из тех мономеров, для которых теплота полимеризации $-\Delta H$ не меньше 31—42 кДж/моль**.

Теоретический расчет теплоты полимеризации исходя из энергии двойных и одинарных связей дает

$$-\Delta H = 2E_{C-C} - E_{C=C} = 94 \text{ кДж/моль.}$$

Практическое значение $-\Delta H$ для реальных мономеров [3] меньше этой идеальной величины и обычно колеблется в пределах от 89 кДж/моль для винилацетата до 37,6 кДж/моль для метилстирола. Это расхождение вызвано влиянием замещающих групп при двойной связи, которое может быть сведено к двум моментам***:

* При термодинамическом рассмотрении полимеризации пренебрегают этапами роста и обрыва цепи, представляющими собой единичные акты, для которых изменение энергии очень мало по сравнению со стадией роста, состоящей из большого числа элементарных реакций. Величины ΔF , ΔH и ΔS относят к 1 молю мономера и к 1 молю мономерных звеньев в полимере.

** Речь идет о полимеризации жидких мономеров при сравнительно небольших давлениях; при очень высоких давлениях (см. с. 127) положение может измениться.

*** Известную роль играют также сверхсопряжение (например, в пропилене и изобутилене), водородные связи и дипольные взаимодействия, проявляющиеся по-разному в мономере и полимере.

1) потеря энергии взаимодействия π -электронов двойной связи с заместителями (энергия сопряжения $Q_{\text{сопр}}$) при переходе от мономера к полимеру, так как энергия, выделяющаяся вследствие образования одинарных связей между мономерными остатками, частично расходуется на нарушение сопряжения (резонансная стабилизация, которая отсутствует в полимере);

2) стерический эффект $Q_{\text{стер}}$, или пространственные затруднения, обусловленные взаимодействием заместителей между собой и создающее напряжение при образовании полимерной цепи.

Таким образом, экспериментальная величина теплоты полимеризации — $\Delta H = 94 - Q_{\text{сопр}} - Q_{\text{стер}}$.

Уменьшение теплоты полимеризации за счет $Q_{\text{сопр}}$, как показывают расчеты, не превышает 20,9—29 кДж/моль, и так как $-\Delta H$ нередко меньше 65 кДж/моль ($94 - 29 = 65$ кДж/моль) существенное значение имеет $Q_{\text{стер}}$. В некоторых случаях эти энергетические потери настолько велики, что теплота полимеризации не в состоянии компенсировать энтропийный эффект, и полимеризация становится термодинамически невозможной, например у дифенилэтилена $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$.

При термодинамической оценке способности мономера полимеризоваться большое значение имеет так называемая предельная температура полимеризации $T_{\text{пр}}$ (см. с. 633), т. е. температура, при которой константы скорости роста цепи и деполимеризации равны. Изобутилен, например, не дает высокомолекулярного соединения в условиях, обычных для радикальной полимеризации, так как $T_{\text{пр}}$ существенно ниже нуля. Однако подобная реакция легко протекает при -100°C по катионному механизму*. Термодинамическая возможность осуществления радикальной полимеризации этилена, стирола, винилхлорида и метилметакрилата при более высоких температурах, характерных для таких процессов, обусловлена тем, что $T_{\text{пр}}$ этих мономеров равна соответственно 407, 225, 312 и 200°C .

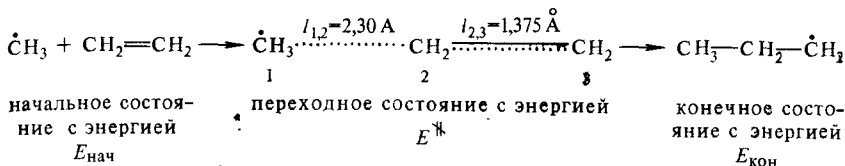
У большинства реакций полимеризации ΔH и приращение объема ΔV отрицательны, следовательно, в соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона $\ln T_{\text{пр}} = P \frac{\Delta V}{\Delta H}$, приложенным к равновесию полимеризации — деполимеризации, повышение давления P должно приводить и действительно приводит к возрастанию $T_{\text{пр}}$. Это, в свою очередь, позволяет получить высокомолекулярные соединения из мономеров, не полимеризующихся в обычных условиях.

Для кинетической оценки реакционной способности мономера критерием активности их служит скорость реакции, которая зависит не только от структурных факторов (строение мономера, природа заместителей и т. д.), но также от механизма полимеризации (радикальный, катионный или анионный). Одни и те же структурные

* Устойчивость этого полимера в обычных условиях обусловлена не термодинамическими причинами, а кинетическими (ничтожная скорость деполимеризации), т. е. наличием «замороженного» равновесия.

факторы должны учитываться при использовании как термодинамического, так и кинетического методов, но во втором случае важна связь этих факторов не с параметрами ΔH и ΔS , а с влиянием на энергию активации и величину A в уравнении Аррениуса.

Несмотря на различие в подходе к реакции термодинамического и кинетических методов, они взаимно связаны. Чтобы уяснить сущность этой связи, остановимся вначале на взаимодействии метильного радикала с молекулой этилена, т. е. на простейшей системе, моделирующей процесс роста полимерной цепи:



При этом разность $E_{\text{кон}} - E_{\text{нач}}$ определяет тепловой эффект реакции ($Q = -\Delta H$), а величина $E^{\ddagger} - E_{\text{нач}}$ — энергию активации E_a .

Пренебрегая изменением энергии связи C—H при сближении радикала с мономером и допуская, что общая энергия системы $E_{\text{общ}}$ во время реакции зависит главным образом от расстояний между углеродными атомами $l_{1,2}$ и $l_{2,3}$, можно методами квантовой механики приблизительно вычислить энергию трех делокализованных $2p$ -электронов в поле трех атомных орбиталей, отождествляя её с $E_{\text{общ}}$, и найти зависимость $E_{\text{общ}}$ от $l_{1,2}$ и $l_{2,3}$. Как показали соответствующие расчеты, $E_{\text{общ}}$ достигает максимума, отвечающего E^{\ddagger} ,

когда $l_{1,2} = 2,30 \text{ \AA}$ и $l_{2,3} = 1,375 \text{ \AA}$; при этом $E_a = E^{\ddagger} - E_{\text{нач}} = -585,2 - (-606,1) = 20,9 \text{ кДж/моль}$. Несмотря на приближенный характер вычислений, найденная величина E_a близка к экспериментальной.

В графическом методе М. Эванса и М. Поляни, позволяющем учитывать влияние различных заместителей на параметры реакции, E_a определяется по точке пересечения кривых зависимости потенциальной энергии $E_{\text{п}}$ радикала и мономера от $l_{1,2}$ при постоянном $l_{2,3}$, выбранном таким образом, чтобы значение E_a было минимальным (рис. 54). Если это влияние обусловлено только сопряжением заместителя с π -электронами мономера или с непарным электроном радикала, то можно различить четыре варианта взаимодействия:

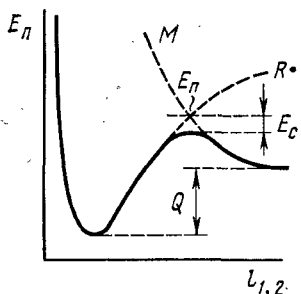
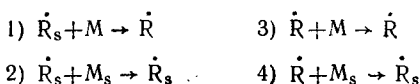


Рис. 54. Энергетические кривые, иллюстрирующие взаимодействие полимерного радикала R с мономером M при постоянном $l_{2,3}$ ($E_{\text{п}}$ — энергия, соответствующая точке пересечения кривых)

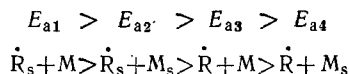


где индекс s указывает на присутствие заместителя. При наличии заместителя в радикале и отсутствии его в мономере (реакция 1) энергия активации больше, чем когда в мономере имеется заместитель и нет его в радикале (реакция 4); в случае сопоставления тепловых эффектов Q наблюдается обратное соотношение, т. е. возрастание Q сопровождается падением E_a . В этой взаимной связи Q и E_a и заключается суть полуэмпирического правила Эванса—Поляни—Семенова, которое может быть записано в виде уравнения

$$E_a = A - \alpha Q,$$

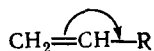
где A и α — константы, равные соответственно 51 кДж/моль и 0,25. Хотя при этом не учитывается энергия делокализации π -электронов в переходном состоянии * E_c (и E_a поэтому имеет несколько завышенное значение), а также не учитываются полярные и пространственные эффекты, обусловленные присутствием заместителя, это правило нередко используется для приблизительной оценки скорости реакции по термохимическим данным и для предсказания характера изменения E_a в ряду однотипных мономеров.

Более детальное рассмотрение влияния сопряжения с заместителем при помощи метода М. Эванса и М. Поляни показало, что E_a растет в ряду:



откуда видно, что введение заместителя в мономер или радикал оказывает противоположное действие на скорость реакции: в первом случае она увеличивается, а во втором замедляется, причем сопряжение сильнее дезактивирует радикал, чем оно активирует мономер (E_{a3} больше E_{a4} , но меньше E_{a1} и E_{a2}). Подобное явление можно объяснить следующим образом.

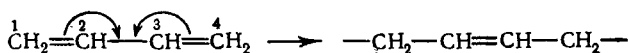
В случае мономера сопряжение π -электронов двойной связи с заместителями приводит к смещению облаков этих электронов в сторону заместителя:



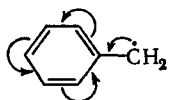
Такое смещение сопровождается уменьшением степени взаимного перекрывания облаков π -электронов в направлении двойной связи, снижением энергетических затрат (энергии активации) на раскрытие этой связи и ее поляризацию, в результате чего повышается реакционная способность мономера. Аналогичное сопряжение в молекуле бутадиена, облегчая разрыв крайних двойных связей, увели-

* Если учитывать ее, то $E_a = (E_n - E_c) - E_{\text{нач}}$.

чивает активность первого и четвертого атомов углерода и тем самым склонность диена к реакции присоединения:



Иную роль играет сопряжение при реакции свободных радикалов. В таких случаях активность радикала, обусловленная стремлением «холостого» электрона образовать электронную пару, снижается вследствие взаимодействия радикала с подвижными электронами заместителя. Например, в метильном радикале непарный электрон локализован у одного атома углерода; в бензильном радикале, где один из атомов водорода метильной группы замещен на C_6H_5 , этот «одинокый» электрон в известной мере «насыщается» благодаря взаимодействию с π -электронами бензольного кольца и образованию единого электронного облака, охватывающего все семь атомов углерода:

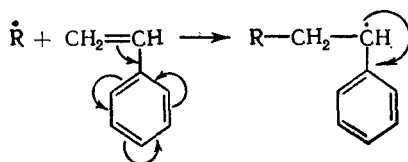


Для того чтобы бензильный радикал реагировал с молекулой мономера, необходимо затратить дополнительную энергию на разрушение связи или сопряжения холостого электрона с бензольным кольцом. Поэтому энергия активации бензильного радикала выше, чем метильного, где такого сопряжения нет. Эта пониженная активность бензильного радикала также находит свое отражение в том, что на образование его путем отрыва водорода от молекулы толуола требуется всего 323,4 кДж/моль, в то время как на отщепление водорода от метана необходимо уже 426,4 кДж/моль; энергетические затраты на отрыв водорода частично компенсируются выигрышем энергии при образовании сопряжения холостого электрона с ароматическим кольцом. Такая же разница (с обратным знаком) в тепловых эффектах будет наблюдаться при присоединении водорода к метильному и бензильному радикалам. Следовательно, можно судить о влиянии того или иного заместителя на активность радикала или мономера по теплоте гидрирования.

Разница между теплотами гидрирования замещенного и незамещенного радикала или мономера получила название *термохимического эффекта сопряжения* Q_c : он тем больше, чем выше активность мономеров и меньше реакционная способность радикалов.

Так как сопряжение, увеличивая реакционную способность мономеров, оказывает противоположное действие на радикалы — *правило антибатности*, то активный мономер стирол ($Q_c = 19,3$ кДж/моль) дает в процессе полимеризации малоактивный радикал ($Q_c =$

=92 кДж/моль)* и, наоборот, малоактивный винилацетат превращается при этом в очень реакционноспособный радикал.

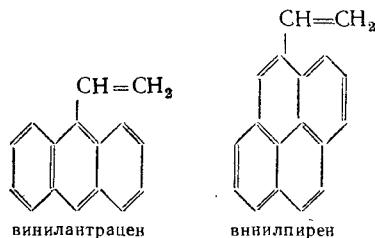


Далее, так как замена водорода в радикале на ту или иную группу сильнее влияет на термодимический эффект сопряжения, чем такое же замещение в молекуле мономера, скорость роста цепи k_p при радикальной полимеризации определяется преимущественно активностью радикала **; как видно из табл. 16, значения k_p меняются в том же порядке, что $k_{2,1}$.

В соответствии с изложенным менее активный мономер реагирует быстрее, чем более активный. Например, винилацетат ($Q_c=0$) полимеризуется по радикальному механизму скорее, чем стирол ($Q_c=19,3$ кДж/моль).

До сих пор, рассматривая влияние заместителей на скорость радикальной полимеризации, мы учитывали только роль сопряжения. Такой подход характерен для теории идеальной радикальной реакционности, где реакционная способность мономеров и радикалов оценивается по одной энергии сопряжения без учета пространственных и полярных эффектов, обусловленных заместителем. Вместе с тем эти эффекты в некоторых случаях могут оказывать существенное влияние на энергию активации полимеризации.

По мере возрастания размеров заместителя у производных этилена все сильнее начинает сказываться эффект экранирования двойной связи, что затрудняет присоединение радикала к молекуле мономера и, следовательно, снижает скорость полимеризации. При наличии только одного заместителя, даже очень громоздкого, например у винилантрацена или винилпирена, полимеризация еще возможна:



* Малая склонность винилацетата сополимеризоваться со стиролом ($r_1=55$; $r_2 \approx 0$) объясняется, по-видимому, тем, что такой радикал практически не реагирует со сравнительно инертным винилацетатом; однако весьма реакционноспособный радикал винилацетата предпочтительно присоединит стирол, что снова приводит к образованию неактивного стирольного радикала.

** При анионной полимеризации (и в некоторых случаях радикальной полимеризации) скорость реакции, наоборот, определяется активностью мономера.

В тех случаях когда количество заместителей возрастает, экранирование может оказаться настолько полным, а присоединение свободных радикалов настолько затрудненным, что мономер утрачивает способность к полимеризации: этот эффект может быть иллюстрирован соответствующими стереохимическими моделями (рис. 55).

При наличии таких заместителей, как фтор, обладающих малым радиусом, полимеризация производных этилена происходит независимо от числа замещенных атомов водорода. Но достаточно замещения двух атомов водорода в этилене фенильными группами,

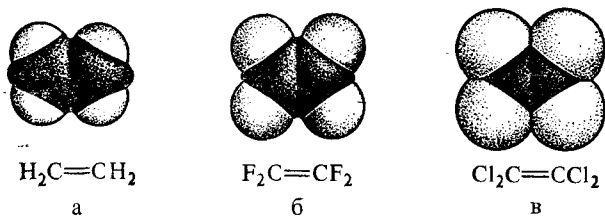


Рис. 55. Стереохимические модели этилена и его галогенпроизводных (атомы углерода заштрихованы):

а, б — неполное экранирование (полимеризуются); в — полное экранирование (не полимеризуются)

радиус которых в 2,5 раза больше, чем у фтора, чтобы исчезла способность мономера к полимеризации. Некоторые двузамещенные этилены полимеризуются только в случае несимметрического строения, когда экранирование менее полное, как у $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, тогда как у $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ способность полимеризоваться отсутствует.

Аналогичная картина влияния заместителей наблюдается у производных бутадиена.

Эффект экранирования сказывается сильнее при радикальной полимеризации, чем при ионной. Например, α -метилстирол, не полимеризующийся по радикальному механизму, способен к ионной полимеризации. Это связано с тем, что сила взаимодействия между радикалом и молекулой мономера убывает с расстоянием гораздо быстрее, чем между ионом и этой же молекулой.

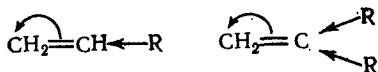
Стерические затруднения играют важную роль и при сополимеризации, но во многих случаях значение их меньше, чем при гомополимеризации. Например, неспособные к радикальной гомополимеризации $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ и $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ дают сополимеры с винилацетатом и со стиролом, так как эти последние сомомеры, содержащие заместитель только у одного из атомов углерода при двойной связи, дают сравнительно слабо экранированные радикалы, относительно легко присоединяющиеся к 1,2-замещенным этиленам.

Стерические эффекты могут оказать заметное влияние на характер чередования мономерных остатков в сополимере. Напри-

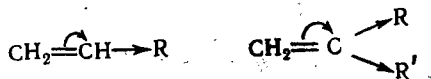
мер, стирол более склонен к чередованию с акрилонитрилом ($r_1r_2=0,55$), чем винилацетат ($r_1r_2=0,21$), несмотря на более высокое значение r_1r_2 , т. е. с точки зрения пространственных затруднений предпочтительно соседство со стирольным звеном остатка акрилонитрила (объем группы CN меньше, чем группы OОССН₃).

На реакционноспособности кратной связи и, следовательно, на способности мономера полимеризоваться сильно отражаются эффекты поляризации и сопряжения, вызванные заместителями:

1) действие электроотталкивающего заместителя R (здесь R — алкил)



2) действие электропритягивающего заместителя (R — галоген, COOH, CN, SO₃H и т. д.)



Электроотталкивающие заместители, такие, как CH₃, усиливая электронную плотность у атома углерода, с которым они непосредственно связаны, в то же время способствуют смещению π-электронов от этого атома к соседнему атому углерода. Точно так же электропритягивающие заместители (COOH, галоген, фенильная группа и т. д.) создают повышенную электронную плотность у того атома углерода, с которым они соединены. В обоих случаях увеличивается реакционноспособность мономера по отношению к свободным радикалам, которые, будучи электрофильными частицами (тенденция непарного электрона к образованию электронной пары), стремятся присоединиться в первую очередь у места повышенной электронной плотности. При ионной полимеризации смещение π-электронов под влиянием заместителей благоприятствует гетеролитическому разрыву двойной связи и возникновению ионов, легко реагирующих с положительными или отрицательными частями катализатора.

В подавляющем большинстве случаев скорость роста цепи макромолекулы увеличивается с возрастанием дипольного момента мономера; например, хлоропрен с дипольным моментом 1,42 D полимеризуется быстрее бутадиена, у которого дипольный момент равен нулю. Таким образом, несимметричное расположение заместителей в соответствии с экспериментальными наблюдениями повышает способность мономеров полимеризоваться.

Иная картина наблюдается при симметричном расположении

заместителей, когда возможна взаимная компенсация противоположно действующих эффектов поляризации:



В этом случае, если заместители одинаковы, может наблюдаться некоторое ослабление полимеризационной способности мономеров; часто они вовсе не полимеризуются.

Для количественной оценки полярного эффекта заместителей можно пользоваться уравнением Гаммета — Тафта (с. 201). Если при этом применять полярные (индукционные) константы заместителя Тафта σ^0 , то для сополимеризации стирола (M_1) с его замещенными (M_2) достаточно отчетливо наблюдается прямолинейная зависимость

между $\lg \frac{1}{r_1} = \frac{k_{1,2}}{k_{1,1}}$ и σ^0 (рис. 56). Как

видно из рисунка, активность M_2 по отношению к M_1 ($k_{1,2}$) увеличивается с ростом σ^0 , т. е. с усилением электроноакцепторной способности заместителя. Положительный знак ρ (+0,51), определенного по наклону прямой, указывает на то, что в данном случае радикал M_1 играет, по-видимому, роль нуклеофила, передавая электроны мономеру M_2 :

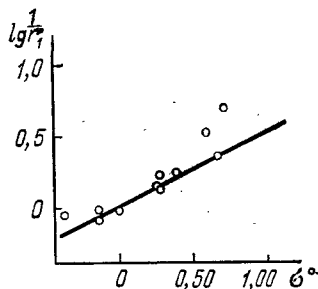
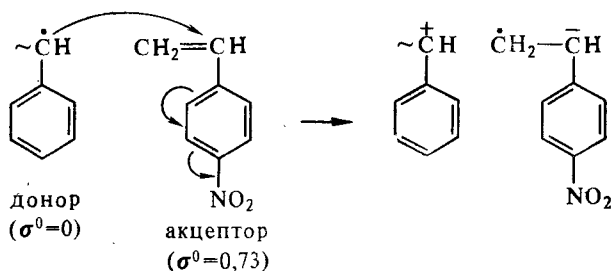


Рис. 56. Зависимость реакционной способности замещенных стиролов по отношению к полистирольному радикалу от константы заместителя σ ($\lg \alpha = \rho = +0,51$)

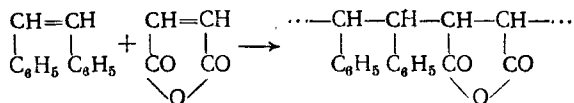


В результате снижается энергетический уровень переходного состояния, а следовательно, и энергия активации.

Как видно из табл. 10 и 11, порядок возрастания активности мономеров несколько меняется при переходе от одного радикала к другому. Другими словами, реакционная способность радикала зависит от природы мономера, к которому он присоединяется, и нельзя рассматривать их активность независимо друг от друга. Это явление также обусловлено полярным эффектом заместителя, вызывающим поляризацию растущего радикала и двойной связи мономера.

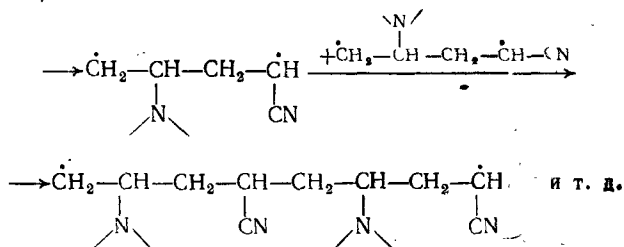
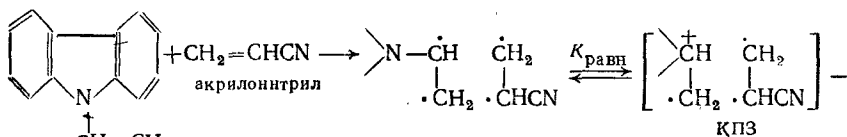
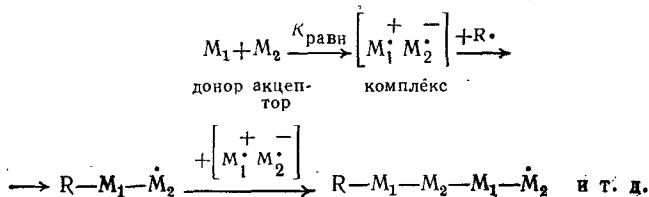
Таким образом, существует отчетливо выраженная связь между тенденцией к чередованию и полярными свойствами сомономеров:

чем меньше произведение $r_1 r_2$, тем больше различие в их полярности и тем дальше система находится от идеальной, где $r_1 r_2 = 1$. Как пример, когда особенно ярко проявляются полярные эффекты, можно привести сополимеризацию малеинового ангидрида с 1,2-дифенилэтиленом, приводящую к образованию макромолекулы со строгим чередованием разноименных мономерных звеньев — *альтернатные сополимеры*:



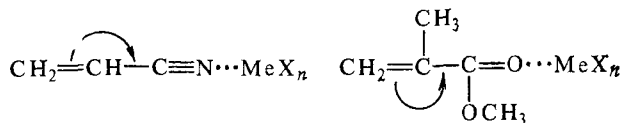
При этом растущая полимерная цепь, подобно тому как это происходит при биосинтезе белка (с. 338), присоединяет строго определенный мономер и в одном заданном положении (обычно «голова к голове» или «хвост к хвосту»). Например, цепь с концевым остатком дифенилэтилена присоединяет только малеиновый ангидрид.

Можно получать альтернатные сополимеры из других мономеров (олефинов, винильных соединений, диенов, CO_2 , SO_2 и др.) при условии, что они предварительно дают эквимолекулярный комплекс, способный полимеризоваться как единое целое [4]:



Регулярное строение имеют, вероятно, также сополимеры, образующиеся при простом смешивании 2, 4, 6-тринитростирола (акцептор электронов) с винилпиридином (донор электронов) [5].

Скорость реакции сильно зависит от природы растворителя, концентрации мономеров и температуры, оказывающих существенное влияние на константу равновесия $K_{равн.}$; добавление веществ, усиливающих различие в полярности двойных связей сомономеров вследствие образования комплекса с одним из них [6], также способствует образованию альтернатных сополимеров:



где MeX_n — металлорганическое соединение.

В результате делокализации электронов связи $\text{C}=\text{C}$ закомплексованный мономер становится донором электронов по отношению к незакомплексованному.

О наличии правильного чередования в альтернатных сополимерах судят не только по величине r_1r_2 , но и по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, которые к тому же позволяют доказать присутствие 1,2- или 1,4-звеньев при участии в реакции 1,3-диенов.

При наличии ионогенных групп в молекуле винильного мономера сильное влияние на его способность к радикальной полимеризации может оказывать кислотность среды [7]. Например, в случае водных растворов акриловой или метакриловой кислоты скорость радикальной полимеризации резко падает с возрастанием рН от 2 до 6 (рис. 57), что связано, вероятно, с усиливающейся диссоциацией их и образованием взаимно отталкивающихся анионов. Такое замедление реакции обусловлено главным образом снижением k_p ; отсутствие подобного влияния рН на k_0 можно объяснить тем, что скорость обрыва цепи лимитируется диффузией концов макроионов друг к другу. При дальнейшем повышении рН до 11 (добавлением основания) возрастает количество ионов основания Me^+ , адсорбируемых анионами, нивелируется электростатическое отталкивание их и скорость полимеризации увеличивается:

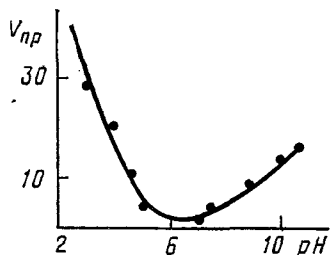
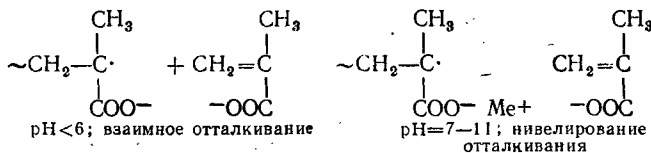


Рис. 57. Зависимость от рН приведенной скорости полимеризации $V_{пр}$ (скорость, отнесенная к минимальному значению ее при выбранной концентрации мономера в исследуемом интервале рН) метакриловой кислоты в водных растворах (инициатор — азонитрил, 60°C)



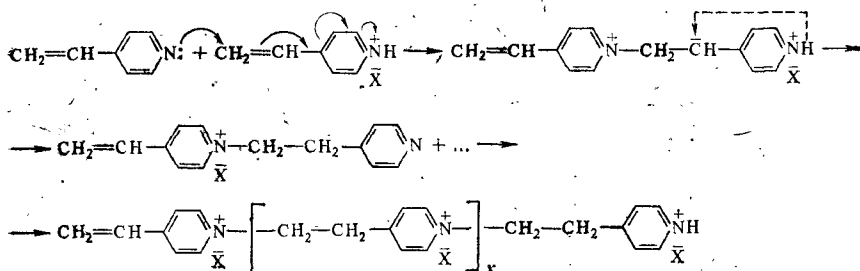
Аналогичные явления имеют место и при сополимеризации слабых непредельных кислот и оснований с неионогенными мономерами и проявляются в зависимости констант сополимеризации (относительной активности ионогенного мономера) от pH.

Значительное влияние на радикальную полимеризацию слабых мономеров-электролитов оказывает природа растворителя, который может давать ассоциаты с растущими цепями или мономером, благоприятствовать или затруднять взаимную ассоциацию мономерных или полимерных частиц и т. д. и тем самым изменять реакционную способность реагирующих веществ.

У сильных непредельных кислот и оснований (*n*-стиролсульфокислота, этиленсульфокислота, $R_2N-CH_2-CH_2OOC-C=CH_2$

и др.), когда мономер и растущие цепи в водном растворе полностью ионизированы независимо от pH среды, наблюдаются несколько иные закономерности, а иногда спонтанная неконтролируемая полимеризация, например у сульфокислот.

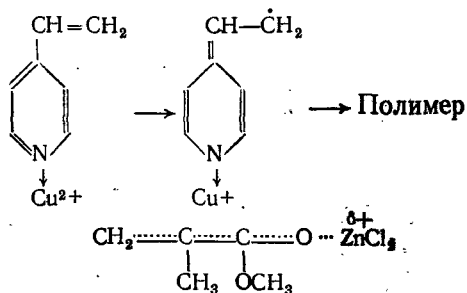
На скорость полимеризации 4-винилпиридина в водных растворах, инициируемой сильными протонными кислотами НХ, большое влияние оказывает pH. При низкой кислотности среды, когда в системе присутствует наряду с протонированными молекулами еще свободное основание, реакция протекает за счет присоединения азота одной молекулы мономера к активированной винильной группе другой:



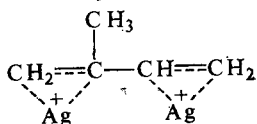
Большое влияние на реакционную способность мономеров и направление полимеризации может оказать химическая активация [8], т. е. ведение реакции в активирующей среде; при этом различают внутримолекулярный и межмолекулярный эффекты.

Примером проявления первого эффекта может служить рассмотренная выше полимеризация 4-винилпиридина, где взаимодействие мономера с НХ приводит к внутримолекулярному перерас-

пределению электронной плотности и активации винильной группы. Аналогичный результат достигается за счет образования комплексов винилпиридинов и других мономеров с солями металлов при радикальной полимеризации [6]:



Радикальная полимеризация изопрена в водном растворе AgNO_3 протекает в 20—50 раз быстрее, чем в отсутствие соли, с промежуточным образованием комплекса вида



Таким образом, принцип химической активации может быть использован не только при ионной полимеризации, но также при радикальной.

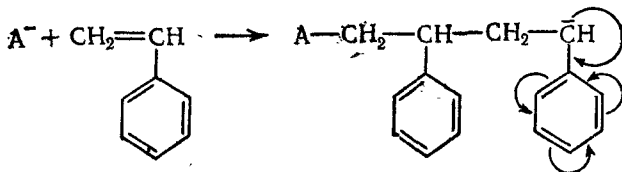
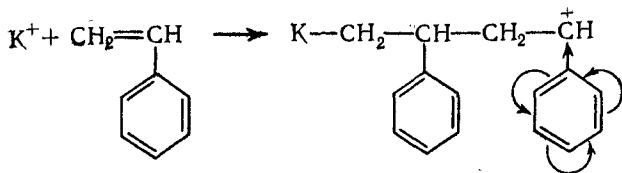
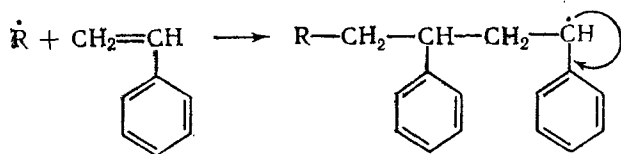
Комплексообразование, препятствуя передаче цепи при фотохимической или радиационной полимеризации сложных аллиловых эфиров, ускоряет реакцию и способствует образованию более высокомолекулярных продуктов.

Межмолекулярный эффект в чистом виде можно наблюдать при полимеризации мономеров в виде канальных комплексов (см. с. 178), где возникают организованные агрегаты молекул диена, при этом благоприятная ориентация двойных связей обеспечивает не только образование регулярного полимера, но и приводит к резкому возрастанию скорости реакции по сравнению с обычной радиационной полимеризацией.

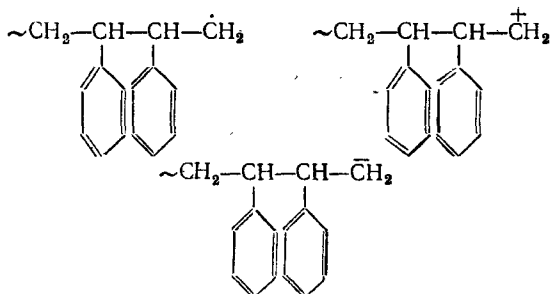
При синтезе полимеров на макромолекулярных матрицах (см. с. 260) одновременно проявляются внутри- и межмолекулярные эффекты.

Строение мономера оказывает влияние на характер взаимного расположения звеньев в цепи и на структуру макромолекулы. Например, при полимеризации стирола радикалы или ионы присоединяются к мономеру преимущественно по схеме «голова к хвосту»,

что энергетически выгодно вследствие наличия сопряжения с бензольным кольцом в конце цепи:



При ином взаимном расположении звеньев это сопряжение исчезает, и заряды или холостой электрон оказываются локализованными у β -атома углерода; радикалы и ионы не стабилизируются, их запас энергии больше, например



Кроме того, пространственные затруднения больше, чем при присоединении по схеме «голова к хвосту». Все же методом ЯМР высокого разрешения доказано, что в случае небольших размеров заместителя содержание звеньев, соединенных «голова к голове», в полимере достаточно заметно.

В соответствии с изложенным полимеризация в положении 1,2 требует меньше энергии активации, чем 1,1-присоединение; кроме того, в первом случае теплота реакции больше.

Несмотря на невыгодность присоединения по схеме «хвост к хвосту», вероятность его благодаря большой энергии активации возрастает с повышением температуры.

При сравнении активности различных мономеров необходимо учитывать кроме рассмотренных факторов еще и механизм полимеризации. Например, полимеризация этилена по радикальному механизму требует жестких условий (давление около 1500 атм и повышенная температура). При анионной полимеризации реакция не требует повышенного давления и больших температур, в результате чего «неактивный» мономер становится весьма реакционно-способным. Очень большое значение имеют еще чисто физические факторы и способ проведения полимеризации (гомогенность или гетерогенность реагирующей системы, агрегатное состояние мономера и т. д.).

Можно судить о склонности мономера к полимеризации по величине $k_p/k_o^{1/2}$, которую находят из наклона прямой, построенной в координатах $1/\bar{x} - V/[M]^2$ (с. 122). Она меняется приблизительно в той же последовательности, что k_p (см. табл. 13).

В результате применения подобных методов кинетической оценки составлены ряды активности мономеров, приведенные на с. 202.

Таблица 13

Константы k_p и значения $k_p/k_o^{1/2}$ для ряда мономеров и константы реакции соответствующих им полимерных радикалов со стиролом при 60°C

Мономер или соответствующий ему полимерный радикал	k_p	$k_{t,1}$	$k_p / k_o^{1/2}$
Винилацетат	1700	$2 \cdot 10^3$	0,33
Метилакрилат	1260	8000	0,67
Метилметакрилат	513	1100	0,10
Стирол	190	190	0,022
Бутадиен	105	60	—
Изопрен	50	25	0,0021

Активность применяющихся на практике мономеров, которые содержат ингибирующие примеси, оценивается по их «кинетической чистоте». Для этого сначала находят из экспериментальной зависимости общей скорости полимеризации от скорости инициирования

$$V = kv_n^m \quad \text{значение } m = \frac{1}{1 + V/V_\infty}, \text{ а затем рассчитывают значение } V_\infty,$$

отвечающее «кинетически чистому» мономеру.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ерусалимский Б. Л.** Ионная полимеризация полярных полимеров.— М.: Наука, 1970, гл. 3.
2. **Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г.** Процессы ионной полимеризации.— М.— Л.: Химия, 1974, с. 92, 123.
3. **Йоши Р.**— В кн.: Полимеризация винильных полимеров.— М.— Л.: Химия, 1973, с. 250.
4. **Чирков Н. М., Матковский П. Е.** Сополимеризация на комплексных катализаторах.— М.: Наука, 1974, с. 183.
5. **Янг Н., Гаони В.**— Хим. и техн. полим., 1965, № 6, 35.
6. **Гейлорд Н.**— Усп. хим., 1972, 41, вып. 6, 1067.
7. **Кабайов В. А., Топчиев Д. А.** Полимеризация ионизирующихся мономеров.— М.: Наука, 1975.
8. **Кабайов В. А.** Усп. хим., 1967, 36, вып. 2, 217.

ПРАКТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В зависимости от требований, предъявляемых к полимеру, и условий его дальнейшей переработки и использования применяются различные способы полимеризации: 1) полимеризация в блоке или массе; 2) полимеризация в растворе; 3) эмульсионная полимеризация; 4) суспензионная (гранульная) полимеризация.

Первые два метода относятся к гомогенным процессам, а остальные — к гетерогенным.

Полимеризация в блоке или массе. Для проведения полимеризации в блоке при строго определенной температуре выдерживают в форме раствор инициатора в мономере; при надобности в реакционную массу добавляют еще регуляторы и пластификаторы. Готовый полимер может иметь форму блока, стержня, трубки и т. д. Этим путем получают наиболее прозрачные материалы, широко используемые в качестве органического стекла. Метод отличается простотой и дает полимеры, практически не содержащие загрязнений.

Ввиду большой вязкости и плохой теплопроводности реакционной массы, а также проявления гель-эффекта теплота реакции отводится недостаточно быстро, вследствие чего, возникают местные перегревы, усиливающие роль передачи цепи на полимер и приводящие к снижению степени полимеризации.

В связи с этим полимеризация различных слоев мономера происходит при неодинаковой температуре, нарушается линейное строение макромолекулы и увеличивается полидисперсность по молекулярной массе. Кроме того, давление паров мономера в глубине блока, вызванное перегревом, создает внутренние напряжения в полимере; в лучшем случае такие напряжения приводят к неоднородности блока по физико-механическим свойствам, а в худшем — к вздутиям и трещинам. Чем больше размеры отливаемого образца, тем труднее получить технически годный материал. Значительная усадка при полимеризации в блоке, обусловленная большей плотностью полимера по сравнению с плотностью мономера, уменьшает точность отливки.

В известной мере эти недостатки могут быть устранены применением «слабых» ингибиторов, ведением полимеризации с небольшой скоростью или при температурах, превышающих температуру плавления полимера, что, однако, возможно, если плавление не сопровождается разложением его.

Метод полимеризации в блоке используется в технике главным образом для получения полиметакрилатов, полистирола, поливи-

нилацетата и полиэтилена, а также когда полимер нерастворим в мономере (полимеризация винилхлорида или акрилонитрила); в последнем случае реакцию прерывают на относительно небольших степенях и отделяют нерастворимый полимер от мономера. Аналогично, проводя полимеризацию метилметакрилата или стирола до глубины 30%, получают сиропообразные «форполимеры» с последующим доведением их до твердого состояния в колоннах (см. ниже).

За последние годы получили распространение непрерывные методы полимеризации в массе [1]. Процесс проводится в обогреваемых башнях, куда подается «форполимер»; расплавленный готовый полимер по мере образования выдавливается в виде ленты или стержня. К преимуществам непрерывного метода относятся большая стандартность полимера, высокая производительность и упрощение регулирования молекулярной массы.

Полимеризация в растворе. Различают два варианта полимеризации в растворе: когда полимер и мономер растворимы в растворителе и когда растворим только мономер, а полимер осаждается по мере образования.

В первом случае конечным продуктом является раствор полимера, который может быть непосредственно применен как лак, клей или для пропитки. Этот метод удобен только тогда, когда полимер подвергается дальнейшей химической переработке в растворенном состоянии. Благодаря реакции передачи цепи радикальная полимеризация в растворе дает сравнительно низкомолекулярные продукты, что ограничивает их использование.

Второй вариант дает более высокомолекулярные продукты: в частности, при проведении реакции в смеси метанола и воды (1:1) молекулярная масса полиметилметакрилата составляет 166 000. По этой причине и благодаря легкости отделения полимера от растворителя такой метод полимеризации нашел значительное применение, особенно для ионной полимеризации, когда передача цепи на растворитель относительно слабо выражена.

Технически ценной разновидностью этого метода является *гетерогенная полимеризация* растворенного мономера под действием диспергированных или гранулированных твердых катализаторов и радикальных инициаторов (катализаторы Циглера — NiTa , Na_2O_2 , BaO_2 и т. д.).

Роль растворителя очень важна для тех процессов полимеризации, при которых реакция протекает практически моментально, по мере смешивания катализатора с мономером. При этом количество теплоты, выделяющееся в единицу времени, очень велико; избыток ее отводится не только в результате разбавления, перемешивания и охлаждения, но также и испарения растворителя.

При полимеризации в растворе добавление растворителя снижает вязкость системы, что облегчает перемешивание реакционной массы и отвод из нее избыточного тепла. Благодаря этому уменьшаются опасность перегрева и полидисперсность полимера по молекулярной массе.

Важными техническими методами полимеризации являются эмульсионный и суспензионный, которые, обладая рядом достоинств полимеризации в растворе, лишены ее недостатков. Если при полимеризации в растворе очень высокая вязкость системы в конце процесса затрудняет перемешивание реакционной массы и, следовательно, отвод тепла, то при эмульсионной и суспензионной полимеризации система остается достаточно жидкой вплоть до самого завершения реакции.

Эмульсионная полимеризация [2, 3]. Для проведения эмульсионной (латексной) полимеризации мономер предварительно диспергируется в жидкости, практически не растворяющей ни мономер, ни полимер, обычно в воде, и в виде эмульсии подвергается полимеризации. Конечный продукт реакции представляет собой коллоидный раствор полимера, легко коагулируемый обычными методами. Подобные коллоидные растворы благодаря известному сходству с латексом натурального каучука получили название *синтетических латексов*. Для облегчения эмульгирования мономера и повышения агрегатной устойчивости синтезированных латексов в систему вводятся специальные эмульгаторы (соли высших жирных кислот, мыла, соли органических сульфокислот, синтетические моющие средства или другие поверхностно-активные вещества), действие которых заключается в понижении поверхностного натяжения на границе фаз мономер — вода. Однако роль эмульгатора этим не ограничивается.

В отсутствие эмульгатора дисперсия капель мономера в воде, полученная перемешиванием, сразу же после остановки мешалки снова разделяется на два слоя; вследствие высокого натяжения на границе двух фаз, стремящегося уменьшить поверхность раздела, капли сливаются в сплошную массу (коалесценция). Однако если добавить эмульгатор, последний адсорбируется на поверхности капель, образуя прочный защитный слой, препятствующий коалесценции. При этом углеводородная цепь молекул мыла, обладающая гидрофобным характером, обращена к мономерной фазе, а гидрофильная солеподобная группа — к воде. Устойчивость появляющегося таким образом «частокола» (рис. 58) обусловлена двойственным характером молекул мыла, тем, что они обладают средством как к диспергированным частицам мономера, так и к дисперсионной фазе.

Скорость полимеризации в эмульсии значительно выше, чем в гомогенных системах, и молекулярная масса полимера больше. Исходя из уравнения

$$\bar{x} = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t V}$$

(см. с. 123), можно ожидать, что увеличение скорости полимеризации приведет к соответствующему снижению степени полимеризации. Однако, как показали экспериментальные данные, это уравнение неприменимо к латексной полимеризации, так как один и тот же фактор (изменение условий инициирования, pH среды,

природа эмульгатора, его концентрация и т. д.) может по-разному влиять на скорость и степень полимеризации*. Например, при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси третичного бутила добавление восстановителя (железистосинеродистого калия) вызывает ускорение полимеризации в 50 раз, т. е. на 5000%, в то время как средняя молекулярная масса снижается всего на 20% и остается очень высокой.

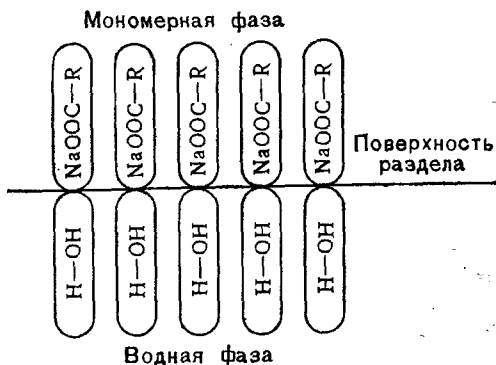


Рис. 58. Ориентация молекул мыла (эмульгатора) на поверхности раздела фаз.

казали, что с повышением концентрации эмульгатора скорость полимеризации непрерывно возрастает, тогда как степень полимеризации, достигнув определенного значения, в дальнейшем не меняется.

На кинетику эмульсионной полимеризации, резко отличающуюся по своим закономерностям от других способов полимеризации, влияют не только температура, количество и природа инициатора, но также количество и характер эмульгатора, соотношение фаз (т. е. концентрация мономера в системе), pH среды, скорость и способ перемешивания. Число и величина** диспергированных частиц зависят от соотношения фаз и некоторых других факторов и резко меняются в ходе реакции. При этом изменения тем значительнее, чем более грубодисперсна исходная эмульсия (рис. 59). Столь большое сокращение размера частиц (в несколько раз) не может быть объяснено одной усадкой, величина которой при полимеризации около 20%. Этот факт, а также и то, что число частиц иногда возрастает в 1000 раз и больше, опровергают мнение, что латексная полимеризация протекает внутри частиц эмульсии.

Для выяснения причин указанных особенностей эмульсионной полимеризации необходимо прежде всего коротко остановиться

* В частности, из теории Смита и Юэрта (с. 253) вытекает, что общая скорость полимеризации V прямо пропорциональна $v_n^{2/5}$, а средняя степень полимеризации \bar{x} обратно пропорциональна $v_n^{3/5}$; при полимеризации в гомогенных системах V прямо, а \bar{x} обратно пропорциональны одной и той же степени v_n (с. 116 и 119).

** Обычно они определяются методами электронной микроскопии, светорассеяния, ультрацентрифугирования и т. д.; как правило, диаметр капель не менее 1 мкм, но больше, чем у мицелл. Концентрация мицелл обычно составляет 10^{16} в 1 мл, а капля — не менее 10^{10} — 10^{11} в 1 мл.

на свойствах растворов мыл, являющихся средой для этой реакции.

Молекулярная растворимость мыл очень мала, и основная масса их в растворе находится в виде мицелл, содержащих 50—100 молекул эмульгатора.

В зависимости от концентрации раствора могут образоваться круглые или пластинчатые мицеллы. В том и другом случае гидрофобные углеводородные цепи направлены друг другу навстречу (рис. 60). Расстояния h и d в пластинчатых мицеллах могут быть измерены рентгеноскопически или методами светорассеяния.

Нерастворимые в воде углеводороды и мономеры обладают сравнительно большой растворимостью в растворах мыл, достигающей 6,8% у стирола и 9% у изопрена (коллоидное растворение). При коллоидном растворении изменяются размеры мицелл; в частности, расстояние d растет пропорционально проценту растворенного мономера (ω), т. е. $\Delta d = K\omega$, но величина h остается практически постоянной. Эти данные подтверждают мнение А. И. Юрженко, что во время перемешивания раствора мыла с мономером его молекулы диффундируют из капель эмульсии через воду внутрь мицелл.

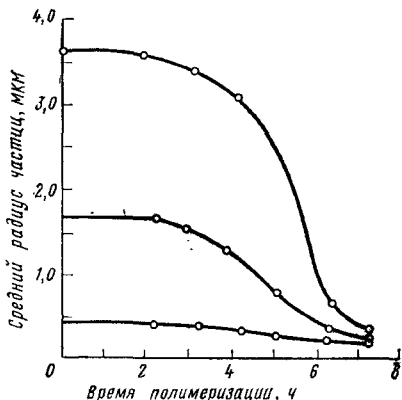


Рис. 59. Уменьшение среднего размера частиц при полимеризации

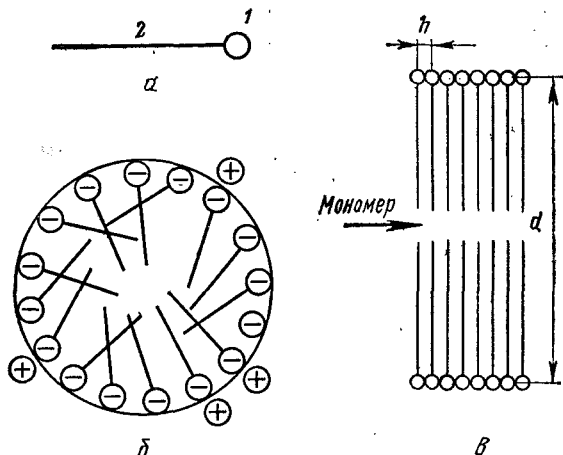


Рис. 60. Строение мицелл:

a — схематическое изображение молекулы мыла (1 — полярная гидрофильная группа; 2 — гидрофобная углеводородная цепь); b — строение круглой (нонной) мицеллы; $в$ — поперечное сечение пластинчатой мицеллы (расстояние d несколько больше удвоенной длины молекулы мыла)

Процесс коллоидного растворения в отличие от процесса образования самой эмульсии протекает самопроизвольно с уменьшением свободной энергии ($\Delta F < 0$), а вычисленная теплота растворения близка к значению, наблюдаемому при образовании истинных растворов. Другими словами, мономер образует истинный раствор с углеводородными цепями мыла.

По современным представлениям эмульсионная или латексная полимеризация нерастворимых в воде мономеров (стирол, винилацетат, винилхлорид, бутадиен, изопрен и др.) под действием персульфатов, перекиси водорода и аналогичных им водорастворимых соединений начинается в мицеллах мыла, содержащих растворенный мономер. Это подтверждается практически полным отсутствием полимера в капельках мономера (по результатам анализа в них находится меньше 0,1% полимера), выделенных на промежуточных этапах реакции. Хотя не исключена возможность полимеризации в водном растворе, вклад ее должен быть очень небольшим вследствие незначительной концентрации мономера; кроме того, при этом можно было бы ожидать образования сравнительно низкомолекулярных полимеров, что противоречит экспериментальным данным.

Высокая молекулярная масса продуктов реакции и большая скорость ее указывают на то, что полимеризация происходит главным образом в мицеллах, в которых содержание мономера гораздо выше и где отношение поверхности к объему значительно больше, чем в каплях. Свободные радикалы, инициирующие реакцию, возникают в водной фазе, где находится персульфат или перекись, при этом обычно образуются приблизительно 10^{18} радикалов в 1 мл в минуту.

По мере полимеризации мономера свежие порции его, поступающие по-прежнему из капель эмульсии, растворяются в полимере с образованием полимерно-мономерных частиц, в которых и происходит дальнейшая реакция*. Капли при этом играют роль резервуара, откуда мономер поступает в зону реакции; величина их не оказывает существенного влияния на ход полимеризации. Таким образом, становится понятной большая разница в величине диспергированных частиц до и после реакции (см. рис. 59).

Другим подтверждением этого механизма латексной полимеризации является то, что до известного предела с увеличением концентрации эмульгатора (она обычно равна 1—5% от массы мономера) одновременно растет и скорость полимеризации и коллоидная растворимость мономера.

Так как полимер в отличие от мономера не образует истинного раствора с углеводородными цепями молекул мыла, последние постепенно вытесняются; вследствие нарушения равновесия усиливается приток мономера из капель эмульсии в мономерно-

* Эмульсионная и суспензионная полимеризация, при которых цепи растут только в одной фазе, являются, по существу, гомофазными процессами; этим они отличаются от гетерофазной полимеризации (с. 103), где рост цепи происходит в нескольких фазах.

полимерную частицу. При степени превращения мономера в полимер, равной 10—20% (фактический процент зависит от соотношения фаз и концентрации эмульгатора), мицеллярное мыло полностью расходуется на образование защитных слоев вокруг полимеризующихся частиц. В конце полимеризации система представляет собой синтетический латекс, в котором твердые коллоидные частицы стабилизированы адсорбированным на их поверхности электролитом (молекулы мыла). Совершенно очевидно, что эти коллоидные частицы значительно меньше по размерам, чем капли эмульсии. При добавлении электролитов (кислоты, соли и т. д.) к синтезированному латексу и нагревании его происходит коагуляция с выпадением полимера в виде порошка. На рис. 61 приведена схема эмульсионной полимеризации.

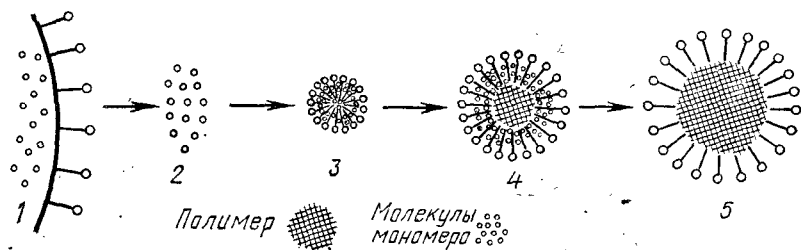


Рис. 61. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации:

1 — капля эмульсии; 2 — диффузия молекул мономера из капли эмульсии; 3 — раствор мономера в мицелле; 4 — полимерно-мономерная частица; 5 — коллоидная частица латекса

Изучение кинетики полимеризации под влиянием окислительно-восстановительных систем (гидроперекись изопропилбензола + соединения Fe^{2+}) С. С. Медведевым, а также работы Г. Марка, В. Гогенштейна и ряда других исследователей показали, что суммарная энергия активации E латексной полимеризации и значение предэкспоненциального члена A в уравнении Аррениуса обычно значительно меньше, чем при проведении процесса в гомогенных условиях. Это уменьшение обусловлено прежде всего повышением энергии активации и падением значения A для реакции обрыва цепи, что приводит к замедлению этого процесса. В результате общая скорость полимеризации на 2—3 порядка выше и средняя молекулярная масса на один порядок больше, чем в случае гомогенных систем при тех же инициаторах.

По мнению С. С. Медведева, эти факты объясняются малой скоростью диффузии макрорадикалов внутри полимерно-мономерных частиц, где вязкость велика и где в основном протекает полимеризация. Благодаря этому снижается вероятность обрыва, что находит свое выражение в малой величине A .

Другое толкование было дано У. Смитом и Р. Юэртом для латексной полимеризации стирола в присутствии персульфата калия. Как показали расчеты этих исследователей, если все свободные радикалы, полученные при распаде инициатора, попадают в поли-

мерно-мономерную частицу, то в среднем в нее проникает один радикал каждые 10—100 с. Обрыв инициированной этим радикалом полимерной цепи может произойти только через еще 10—100 с. Так как скорость присоединения молекулы мономера к растущему радикалу составляет величину порядка 1000 молекул в секунду, за это время цепь успевает «вырасти» до очень больших размеров. Таким образом, в результате того что свободные радикалы проникают в полимерно-мономерную частицу «с опозданием», уменьшается скорость обрыва и возрастает молекулярная масса полимера. Хотя такое объяснение пригодно для латексной полимеризации нерастворимых в воде мономеров в присутствии водорастворимых инициаторов, когда первоначальные свободные радикалы возникают в водной фазе, оно неприемлемо в случае малорастворимых инициаторов, когда инициирование происходит в мицеллах.

Несмотря на то что теория У. Смита и Р. Юэрта дает возможность понять ряд особенностей эмульсионной полимеризации, в количественном аспекте она плохо согласуется с поведением многих применяемых на практике систем, особенно таких, у которых полимер нерастворим в собственном мономере (например, нерастворимость поливинилхлорида в винилхлориде). Некоторые наблюдающиеся при этом аномалии лучше объясняются теорией С. С. Медведева, где основную роль играет поверхность мономерно-полимерной частицы. Теория У. Смита и Р. Юэрта, по-видимому, лучше описывает процессы, при которых полимер растворим в собственном мономере (например, полистирол), когда реакция протекает во всем объеме частицы.

При применении мономеров, обладающих сравнительно хорошей растворимостью в воде (например, акрилонитрил), и водорастворимых инициаторов полимеризация протекает сначала в молекулярном (истинном) растворе, а затем в выпадающих из раствора агрегатах макромолекул. Если растворимость мономера в воде составляет 1—3% (виниловые эфиры, метилметакрилат и др.) и инициатор водорастворим, происходят, по-видимому, одновременно процессы, характерные для мономеров как с хорошей, так и с плохой растворимостью. Когда применяются нерастворимые в воде инициаторы, инициирование и полимеризация, независимо от растворимости мономера, протекают в мицеллах мыла, содержащих растворенные мономер и инициатор (а также в каплях эмульсии).

Во всех случаях основная масса полимера образуется в полимерно-мономерных частицах небольших размеров.

Увеличение скорости полимеризации при проведении реакции в эмульсиях и применение весьма активных окислительно-восстановительных систем для инициирования дают возможность осуществлять процесс при низких температурах. Благодаря тому что энергия активации очень мала и значительно ниже энергии активации разветвления цепи, получаемые полимеры содержат меньше разветвлений, чем при других методах полимеризации. При-

менение окислительно-восстановительных систем* позволяет синтезировать латексные полимеры и сополимеры бутадиена при 10°C и более низких температурах, причем присоединение идет преимущественно в положение 1,4.

В присутствии растворимых солей переходных металлов ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, IrCl_3 , CoSiF_6) можно осуществить стереоспецифическую эмульсионную полимеризацию бутадиена, что, вероятно, связано с образованием устойчивых к воде комплексов, являющихся активными центрами полимеризации [4]; микроструктура полимера определяется характером металла и его лигандов. С. С. Медведев [5] с сотр. получил синдиотактический кристаллический полиметилметакрилат, полимеризуя мономер при 20°C в присутствии перекиси бензоила и катионного эмульгатора (цетилпиридинийхлорид), который одновременно выступает как компонент иницирующей системы с образованием ион-радикалов.

Эти исследования указывают на принципиальную возможность сочетания очень выгодного в технологическом отношении метода эмульсионной полимеризации с получением высококачественных стереорегулярных полимеров.

Кроме инициаторов** и эмульгаторов при эмульсионной полимеризации часто добавляют регуляторы pH (буферы), регуляторы поверхностного натяжения (одноатомные алифатические спирты), позволяющие изменять величину капель эмульсии в желаемых пределах, регуляторы полимеризации, стабилизаторы и пластификаторы. Реакцию можно проводить в обогреваемых аппаратах непрерывным способом.

Наиболее серьезным недостатком латексной полимеризации является загрязнение полимера остатками эмульгатора, который, будучи электролитом, значительно ухудшает диэлектрические свойства полимера. Загрязненность латексных полимеров ограничивает их применение.

За последние годы повысился интерес к проведению эмульсионной полимеризации с неионными эмульгаторами типа моющих средств (полиэтоксипропилированные высшие жирные спирты, пропиленгликоли и др.). Закономерности этих процессов несколько отличаются от тех, которые имеют место при применении обычных ионных эмульгаторов [7]. Кроме того, соответствующими исследованиями и практикой установлено, что наилучшая стабильность латексов обеспечивается применением смеси ионогенных и неионных эмульгаторов.

* Чаще всего системы Fe^{2+} — персульфат и Fe^{2+} — гидроперекись кумола. В настоящее время эмульсионная полимеризация стала основным методом получения полимеров на основе сопряженных диенов.

** Можно возбудить эмульсионную полимеризацию радиохимическими методами; при этом наиболее вероятными инициаторами реакции являются радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$, возникающие в результате радиолиза воды [6]:



Латексные полимеры очень удобны для приготовления резиновых смесей, так как они легко смешиваются с наполнителями и другими ингредиентами. Синтетические латексы широко применяются для производства водных красок [8] (с добавлением красителя); они могут быть непосредственно использованы для химической модификации полимеров (например, путем хлорирования), формования волокна (см. с. 295), пропитки, в качестве клеев и т. д.

Суспензионная полимеризация. При суспензионной полимеризации реакция проводится таким же образом, как при эмульсионной полимеризации, путем перемешивания мономера с водой, но вместо эмульгаторов добавляются такие гидрофильные полимеры, как поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, крахмал, а также окись алюминия, тальк, тонкодисперсная глина (стабилизаторы). Эта разновидность полимеризации иногда называется гранульной, бисерной или жемчужной полимеризацией.

Стабилизаторы, которые применяются в сравнительно больших концентрациях (3—5%), адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании, и препятствуют их слиянию. Капли относительно большие — диаметр их колеблется от 0,1 до 5 мм в зависимости от условий перемешивания, природы и количества стабилизатора.

Так как инициаторы обычно растворимы в мономере, полимеризация протекает внутри капель с образованием шарообразных частиц (бисер, гранулы), легко оседающих без специальной коагуляции по прекращении перемешивания.

Вследствие малой удельной поверхности сравнительно крупных гранул и слабых сил адсорбции стабилизатор легко отмывается и практически отсутствует в готовом полимере. Поэтому такие полимеры обладают высокими диэлектрическими свойствами, а изделия, приготовленные из них, отличаются хорошей прозрачностью.

Суспензионная полимеризация представляет собой, по существу, разновидность блочной полимеризации, так как гранулы являются как бы «микроблоками»; по кинетике полимеризация внутри капель не отличается от блочной. Благодаря малым размерам этих «микроблоков», диспергированию их в воде и возможности хорошего перемешивания исключаются перегревы вследствие достаточно интенсивного отвода тепла, достигаются высокие степени превращения и молекулярные массы, а также малая полидисперсность полимера.

Полимеризация в газообразном состоянии еще не нашла широкого распространения на практике. Примером ее может служить полимеризация этилена под давлением в присутствии кислорода, имеющая промышленное значение.

Полимеризация в газообразном состоянии (газофазная полимеризация) является разновидностью гетерофазной полимеризации, так как высокомолекулярные соединения, возникающие с самого начала процесса, практически нелетучи и реакция, начавшись

в газовой фазе, может продолжаться на поверхности или в объеме образовавшегося полимера. Механизм полимеризации может быть ионным или радикальным, и для инициирования ее применяются нелетучие (щелочные металлы) и летучие (кислород) возбуждители, ультрафиолетовое излучение и излучение высокой энергии.

Большое практическое значение имеет газофазная привитая сополимеризация для модификации волокон и пленок [9] (см. с. 277). Несомненный интерес представляет полимеризация из газовой фазы на вытянутых волокнах и пленках, приводящая к образованию ориентированных полимеров.

Полимеризация в твердой фазе [10]. Интенсивное излучение твердофазной полимеризации за последние годы обусловлено тем, что в ряде случаев скорость реакции и качество получаемых полимеров лучше, чем при проведении процесса в жидкой фазе,— радиационная полимеризация акрилонитрила, некоторых циклических мономеров и т. д. Особое значение имеет этот способ полимеризации для мономеров, являющихся твердыми веществами при комнатной температуре, например для акриламида.

Наиболее распространенные методы полимеризации соединений в кристаллическом состоянии — радиохимический (в объеме кристалла) и фотохимический (на поверхности кристалла). В случае кристаллических мономеров, обладающих палочкообразной формой молекулы и имеющих некоторые вращательные степени свободы, возможно термическое инициирование, например *n*-ацетамидо- и *n*-бензамидостирола мгновенно полимеризуются при 50—70°C, т. е. при температурах, которые значительно ниже их температур плавления. Механизм реакции в зависимости от условий может быть радикальным или ионным. Часто реакция продолжается после прекращения облучения — *пост-полимеризация*, что связано с низкой подвижностью реагирующих частиц, затрудняющих обрыв цепи.

Различают «быструю» и «медленную» полимеризацию в твердой фазе. «Быстрая» полимеризация была изучена методом «молекулярных пучков», заключающимся в испарении мономера (метилметакрилат, ацетальдегид и др.) и инициатора (галогениды металлов, металлический магний) в вакуум с последующей совместной конденсацией паров их на стенку, охлажденную до —196°C. Образующиеся при этом твердые, застеклованные пленки содержат «замороженные» активные центры (например, магний-органические радикалы) и способны мгновенно со взрывом превращаться в полимер при температурах от —160°C до —100°C. Те же мономеры, находясь в кристаллическом состоянии, при более высоких температурах полимеризуются гораздо медленнее.

Методом термического анализа доказано, что такая взрывная полимеризация наступает в момент неравновесного фазового перехода стекла в кристалл. Скорость полимеризации лимитируется скоростью фазового превращения. При этом, по-видимому, на границе кристаллической фазы возникают лабильные «заготовки» из упорядоченных молекул мономера, «освободившиеся» на очень

короткое время от твердой подложки, на которой они образовались, т. е. подвижность молекул мономера сочетается с их упорядоченностью.

Превращение «заготовок» в полимерную цепь происходит чрезвычайно быстро, вероятно, по механизму, сходному с тем, который был выдвинут для объяснения низкотемпературной катионной полимеризации.

Резкое возрастание скорости полимеризации наблюдается при других фазовых превращениях (плавление, затвердевание, полиморфные превращения). Быстрая радиационная полимеризация твердых акрилонитрила и винилацетата обусловлена, по-видимому, «размораживанием» на очень короткое время каких-нибудь степеней свободы молекул этих веществ; в результате молекулы мономера приобретают необходимую для полимеризации подвижность.

«Медленная» полимеризация кристаллических мономеров не связана с фазовыми переходами и обычно инициируется радиоактивным облучением. Полимеризация начинается с поверхности кристалла, где имеются дефекты и где молекулы наиболее подвижны, и потом распространяется в глубь массы мономера; при этом реакция все время протекает на границе раздела фаз мономер — полимер. Обработка поверхности кристалла растворителями, увеличивая подвижность молекул мономера, одновременно ускоряет его полимеризацию.

В большинстве случаев рост полимерной цепи в кристалле, сопровождающийся сокращением межмолекулярного расстояния, вызывает сжатие кристалла и разрушение его решетки. Вследствие этого утрачивается исходное упорядоченное расположение мономерных молекул и получается аморфный, нерегулярный и неориентированный полимер.

Иначе протекает радиационная полимеризация некоторых циклических мономеров (например, триоксана, ангидридов Лейкса) в твердой фазе, когда межмолекулярные расстояния почти не меняются. При этом не возникают крупные дефекты и сохраняются преимущества, связанные с предварительным упорядочением молекул в его кристалле. Так как решетка мономера обладает известным геометрическим соответствием с макромолекулами, рост цепей на ней происходит как на матрице — вдоль определенного кристаллографического направления, и приводит к образованию ориентированных кристаллических волокон достаточной механической прочности, т. е. возникновение макромолекул сопровождается формированием волокна («химическое формирование»).

В. А. Каргину с сотр. удалось синтезировать из кристаллического ацетальдегида стереорегулярный кристаллический полимер, что, по их мнению, свидетельствует о кооперативном* характере

* Термины «кооперативность», «кооперативный характер» означают, что состояние, подвижность и конформация соседних звеньев макромолекулы взаимно связаны и что поведение одного звена зависит от другого.

Полимеризация на матрицах (матричные полиреакции) [13]. Проводя полимеризацию или поликонденсацию на матрицах (макромолекулы, у которых определенная структурно-химическая информация заложена в последовательности мономерных звеньев), стремятся использовать вне живых клеток весьма совершенные принципы биосинтеза, добиться высоких скоростей реакции с образованием полимеров заданной физической и химической структуры. При этом различают структурные и динамические матричные эффекты. *Структурные матричные эффекты* связаны с характером чередования различных мономерных остатков в матричной

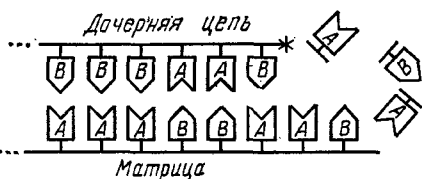


Рис. 63. Схема роста цепи на матрице, содержащей два типа звеньев. На звене А адсорбируется только комплементарный ему мономер В, на звене В — мономер А. После адсорбции возникает химическая связь между активным концом растущей цепи (помечен звездочкой) и находящейся рядом с ним мономерной молекулой

макромолекуле, молекулярной массой образующего полимера, изомерным составом его и последовательностью расположения в нем мономерных звеньев. *Динамические матричные эффекты* обуславливают ускорение или торможение полиреакции по сравнению с аналогичной реакцией в отсутствие матрицы.

Суть матричного синтеза состоит в том, что отдельные участки матрицы при определенном гомемерическом соотношении в форме этих участков и молекул мономеров А и В селективно адсорбируют эти частицы вследствие некоторого различия в энергии взаимодействия А и В с матрицей (принцип комплементарности, с. 336). В результате они оказываются благоприятно ориентированными и, будучи расположенными в непосредственной близости к активному концу растущей цепи, легко реагируют с ним — динамический матричный эффект (рис. 63).

Примером матричной полиреакции без участия биополимеров может служить полимеризация 4-винилпиридина на полистиролсульфонокислоте, полиакриловой кислоте и других органических поликислотах, которые, протонируя мономер так же, как низкомолекулярные кислоты (см. с. 242), активируют винильную группу. При этом активный комплекс стабилизируется отрицательными зарядами макроионов, выполняющих роль матрицы; вследствие кооперативной адсорбции и благоприятной ориентации практически всех катионных частиц скорость полимеризации значительно выше, чем в случае низкомолекулярных кислот, когда необходимые для роста цепи ионные пары образуются только в результате случайных столкновений противоположно заряженных ионов.

В качестве примеров проявления структурного матричного эффекта можно привести радикальную полимеризацию метилметакрилата в присутствии растворенного изотактического полиметилметакрилата, способствующего образованию синдиотактически

блоков, и радиационную сополимеризацию газообразной смеси акрилонитрила и винилиденхлорида на поверхности ориентированных полиамидных волокон, где последовательность мономерных звеньев в макромолекуле определяется, по-видимому, селективной адсорбцией первого мономера на амидных группах, а второго — на метиленовых остатках.

Матричный контроль полимеризации может быть осуществлен и при наличии химической связи мономера с носителем (после завершения полимеризации эту связь расщепляют); он открывает путь к синтезу кристаллических полимеров непосредственно в процессе их образования и биологических высокомолекулярных соединений.

Полимеризация в мономолекулярных слоях [14]. Полимеризацию в мономолекулярных слоях можно инициировать газообразным BF_3 или перекисью бензоила; образующиеся при этом полимеры вследствие особой ориентации мономерных молекул во время реакции, вероятно, отличаются по структуре от продуктов, полученных полимеризацией в блоке или в растворе.

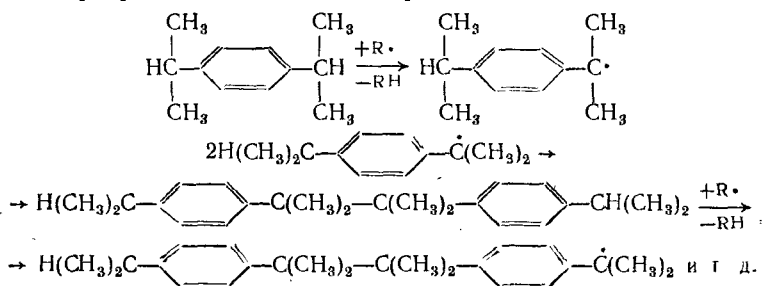
Весьма перспективны аналогичные методы получения полимерных покрытий и пленок путем полимеризации мономеров и непредельных олигомеров непосредственно на поверхности изделия или подложки; при этом отпадает необходимость в применении сушильных устройств [15, 16] и появляется возможность автоматизации процесса.

ЛИТЕРАТУРА

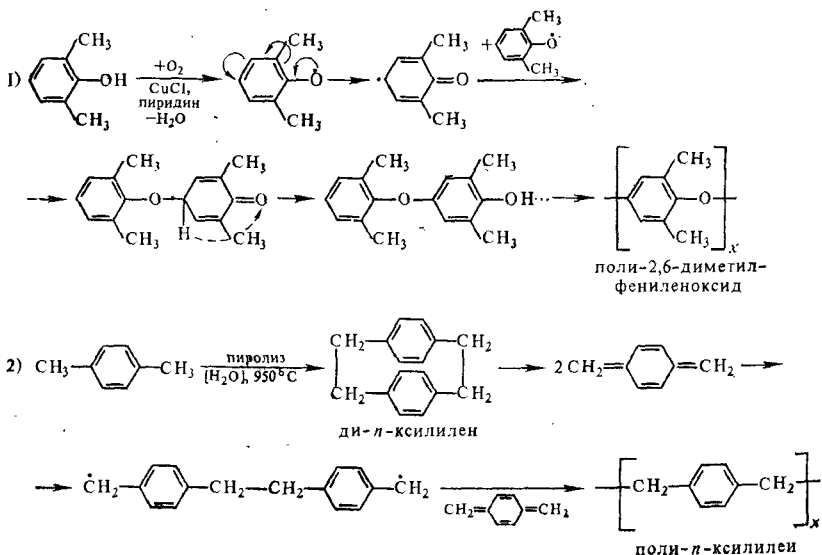
1. Хувинк Р., Ставерман А. Хим. и технол. полим.— М.—Л.: Химия, 1965, т. 2, с. 331.
2. Медведев С. С.— В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул.— М.: Наука, 1968, с. 5.
3. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности.— М.—Л.: Химия, 1976.
4. Canale A. и др. Chem. and Ind., 1962, № 24, 1054.
5. Трубицына С. Н., Маргаритова М. Ф., Медведев С. С.— ДАН СССР, 1966, № 2, 381.
6. Хуммель Д.— Хим. и технол. полим., 1963; № 12, 102.
7. Дудкин В. В., Назар Н. К., Грицкова И. А., Медведев С. С.— Высокомолек. соед. 1967, 9Б, 188.
8. Верхоланцев В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров.— М.—Л.: Химия, 1968.
9. Ткачук Б. В. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы.— М.—Л.: Химия, 1977.
10. Абкин А. Д., Шейнкер А. П. и др.— В кн.: Радиационная химия полимеров.— М.: Наука, 1973, с. 7.
11. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров.— М.—Л.: Химия, 1973, с. 97.
12. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы.— М.: Наука, 1966.
13. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизирующихся мономеров.— М.: Наука, 1975, гл. 4.
14. Новейшие методы исследования полимеров/Под ред. Б. Ки— М.: Мир, 1966, гл. 16.
15. Якубович С. В.— В кн.: Усп. хим. и технол. полим.— М.—Л.: Химия, 1970, с. 114.
16. Морозова Е. М.— В кн.: Полимеризационные пленкообразователи / Под ред. Елисейевой В. И., 1971, с. 84.

В открытой В. В. Коршаком с сотр. реакции полирекомбинации [1] сочетаются некоторые стороны как поликонденсации, так и полимеризации. По своему радикальному механизму эта реакция напоминает полимеризацию, а как процесс замещения — поликонденсацию.

Примером реакции полирекомбинации может служить взаимодействие *n*-дизизопропилбензола со свободными радикалами, полученными при разложении инициаторов:



Аналогичные механизмы лежат в основе промышленного синтеза полифениленоксидов и поли-*n*-ксилилена [2]:



ические олигомеры, способные превращаться в высокополимеры и представляющие большой практический интерес. Подобные циклоолигомеры получены также целенаправленным синтезом (циклоолигоамиды, олигоэтилентерефталаты и др.).

Рассмотренные до сих пор методы олигомеризации приводят к продуктам, отличающимся тем или иным распределением [7] не только по молекулярным массам, но и по числу и типу функциональных групп, причем активность групп увеличивается или уменьшается в зависимости от расстояния, разделяющего их в молекуле олигомера. Эти особенности большинства олигомеров, естественно, значительно затрудняют синтез из них высокомолекулярных соединений с заданным строением и определенным комплексом свойств. Поэтому большой интерес представляют монодисперсные олигомеры, которые получают с помощью твердофазного и матричного синтеза (см. с. 260, 340) или путем блокирования функциональных групп (см. с. 339).

Олигомеры являются жидкостями или легкоплавкими веществами, и процесс формования обычно совмещается с переводом их в полимеры, поэтому переработка олигомеров в изделия не требует применения высоких температур и давлений. Кроме того, так как число элементарных реакций при образовании высокомолекулярных соединений из олигомеров значительно меньше, чем непосредственно из мономерных молекул, то тепловой эффект и усадка (сокращение объема) при этом намного ниже. Это, в свою очередь, позволяет использовать олигомерную технологию для производства прочных монолитных и крупногабаритных изделий без больших внутренних напряжений и осуществить переход олигомера в полимер с относительно высокими скоростями. Благодаря перечисленным достоинствам олигомеры получили широкое применение в промышленности.

Все возрастающее значение в настоящее время приобретают блок- и привитые сополимеры [8, 9, 10], макромолекулы которых содержат цепи двух или более гомополимеров; так как последние обычно различны по природе и растворимости, эти сополимеры, как правило, дифильны. Синтез блок- и привитых сополимеров основан на использовании свободных функциональных групп олигомеров или на предварительной активации полимерной молекулы путем перевода ее в макрорадикал или макроион.

Методом блок-сополимеризации можно сочетать в одной макромолекуле стирол с винилацетатом, α -хлоракрилат с винилацетатом, что не удастся сделать при непосредственной сополимеризации этих мономеров. Вследствие различного характера распределения мономерных остатков в молекулярной цепи свойства блок- и привитых сополимеров отличаются от свойств обычных сополимеров с таким же химическим составом. Благодаря наличию в макромолекулах блок-сополимеров участков длиной до 100 Å, состоящих из одинаковых звеньев, такие сополимеры не утрачивают качеств, присущих гомополимерам, входящим в их состав, и как бы суммируют или совмещают свойства отдельных гомо-

полимеров*. Например, методом дифференциального термического анализа обнаруживаются две самостоятельные температуры плавления, характерные для каждого блока.

Зависимости температура плавления — состав (рис. 64) для блок-сополимеров и смеси соответствующих гомополимеров сходны, но резко отличаются от кривой, полученной для статистических сополимеров. Иногда в блок-сополимерах можно обнаружить две различных кристаллических фазы, каждая из которых характерна для соответствующего гомополимера. Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении некоторых других свойств.

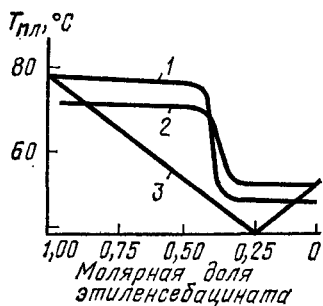


Рис. 64. Зависимость температуры плавления от состава для полиуретанового блок-сополимера олигоэтиленадипината и олигоэтиленсебаццината, связанных с помощью $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (2), смеси исходных олигомеров (1) и статистического сополимера этиленгликоля с адипиновой и себациновой кислотами (3)

Таким образом, блок-сополимеры (и привитые сополимеры), особенно те, которые содержат длинные последовательности идентичных звеньев, напоминают смесь гомополимеров с тем, однако, отличием, что блоки, будучи соединены между собой прочной химической связью, не могут быть разделены в отличие от гомополимеров, которые обычно термодинамически несовместимы (см. с. 516). Все же блоки достаточной длины ведут себя в известной степени независимо, и при действии на блок- и привитые сополимеры селективных растворителей, растворяющих только блоки одного типа, происходит своего рода «внутримолекулярное осаждение» нерастворимых блоков. В результате дальнейшей агрегации макромолекул наступает микрорасслоение (в отличие от макро-расслоения, характерного для смеси гомополимеров) с возникновением микрофаз, образуется система, в которой свернутый нерастворимый блок полностью окружен оболочкой из развернутого сольватированного блока — «молекулярная мицелла» (см. рис. 158, д), и получается мицеллярный раствор. С возрастанием концентрации полимера все больше появляется межмолекулярных контактов между нерастворимыми блоками, которые в совокупности дают лиофобное ядро, окруженное лиофильными блоками, т. е. возникают мицеллы, напоминающие мицеллы мыла в водной среде. Эти представления согласуются с результатами, полученными методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (см. 430) и рядом других методов.

Упомянутые мицеллярные растворы сходны с лиотропными жидкими кристаллами и по достижении определенной концентрации могут образовывать мезоморфные геди (рис. 65) с высокой

* В обычных сополимерах, полученных непосредственно из мономеров, эти свойства не суммируются, а усредняются.

степенью упорядоченности. Мицеллы при этом, не утрачивая связи с дисперсионной средой или матрицей, состоящей из растворимых блоков, остаются диспергированными в ней, становятся областями микронеоднородности (микрофазными) или *доменами* (см. с. 279). Хотя в пределах каждого домена имеет место некоторая упорядоченность макромолекул, сами домены расположены беспорядочно. При этом механические и физические свойства системы определяются свойствами непрерывной фазы, а домены играют роль наполнителя.

В подавляющем большинстве случаев продукты блок- и привитой сополимеризации содержат гомополимеры, не вступившие

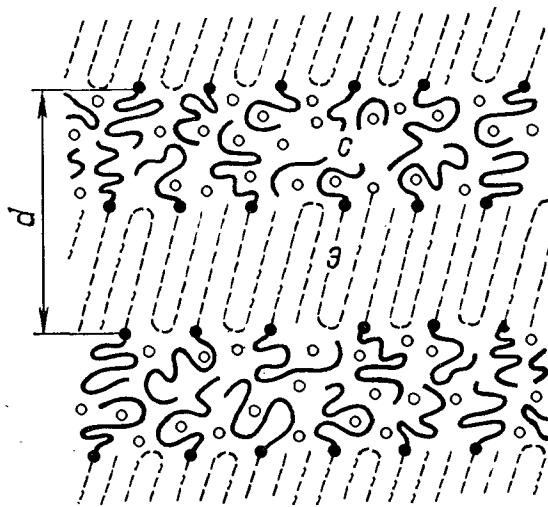
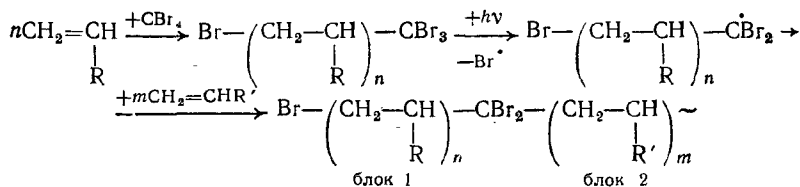


Рис. 65. Схема мезоморфного геля, приготовленного из блок-сополимера стирола и окиси этилена: полистирольные блоки (С) изображены сплошными линиями, полноксиэтиленовые (Э) — пунктирными, а молекулы растворителя (дибутилфталат) — кружочками, d — большой период (обычно порядка $100 - 200 \text{ \AA}$), определенный рентгенографически

в реакцию или образовавшиеся одновременно с сополимером; гомополимеры отделяются от сополимера с помощью селективных растворителей или путем дробного осаждения. Иногда, по-видимому, прививка происходит только на поверхности надмолекулярных структур (кристалл, сферолит) без глубокого проникновения прививаемого полимера внутрь их.

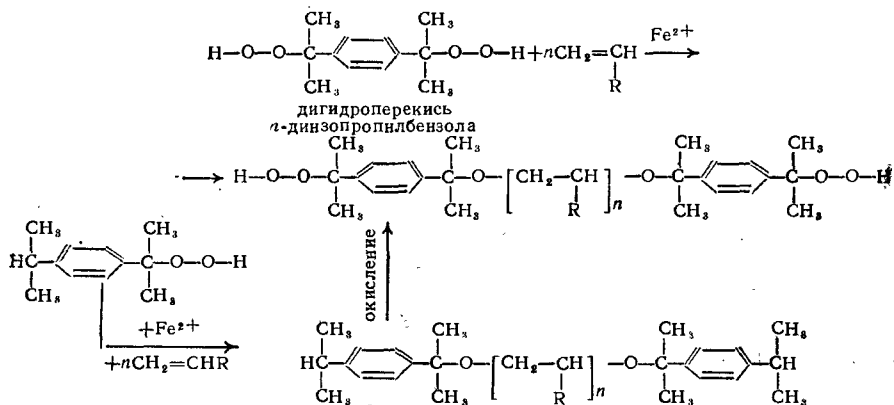
Отличить блок-сополимер или привитой сополимер от смеси гомополимеров, т. е. установить, произошла ли сополимеризация, можно так же, как это делалось при обычной сополимеризации (с. 142) — по характеру кривых осаждения или методом турбидиметрического титрования. Кроме того, разветвление макромолекулы, обусловленное образованием привитого сополимера, вызывает повышение средней молекулярной массы и резкое расхождение

регуляторов или растворителей, способных участвовать в реакции передачи цепи (CCl₄, третичные амины и др.), а потом подвергают полученный полимер облучению. При этом концевая группа легко отщепляет бром с образованием макрорадикала, который может инициировать полимеризацию другого мономера:



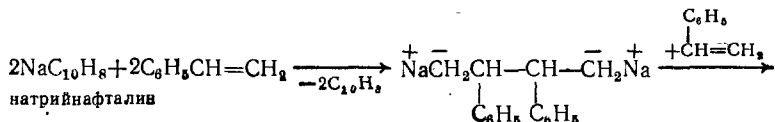
Ценный в практическом отношении способ приготовления блок-сополимеров состоит в том, что предварительно синтезируют полимерные перекиси или гидроперекиси, причем активные группы могут находиться в середине цепи или на ее конце.

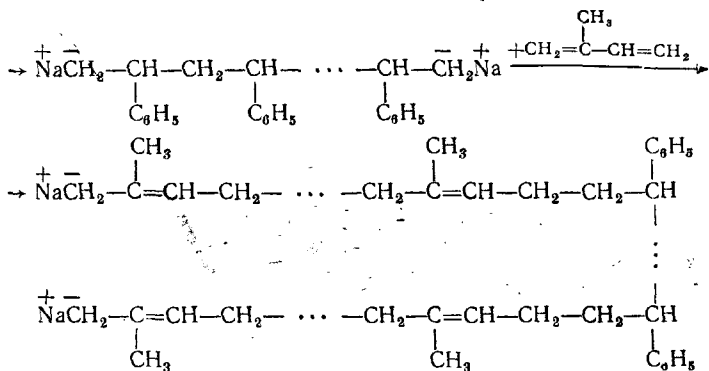
Полимеры с концевыми перекисными группами [11] получают путем полимеризации в присутствии третичных гидроперекисей и солей меди или железа; пригоден также метод окисления специально введенных в макромолекулу концевых групп:



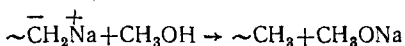
Высокоактивные макрорадикалы, полученные при нагревании полимерных перекисей (расщепление происходит по связи —O—O), инициируют полимеризацию винильных мономеров с образованием соответствующих блок-сополимеров.

Особый интерес представляет применение метода «живых цепей» [12] (с. 168), позволяющего синтезировать свободные от гомополимеров блок-сополимеры с заданными длиной, чередованием и количеством блоков («полиалломеры»). Например, синтез полиалломера стирола и изопрена сводится к проведению следующих реакций:



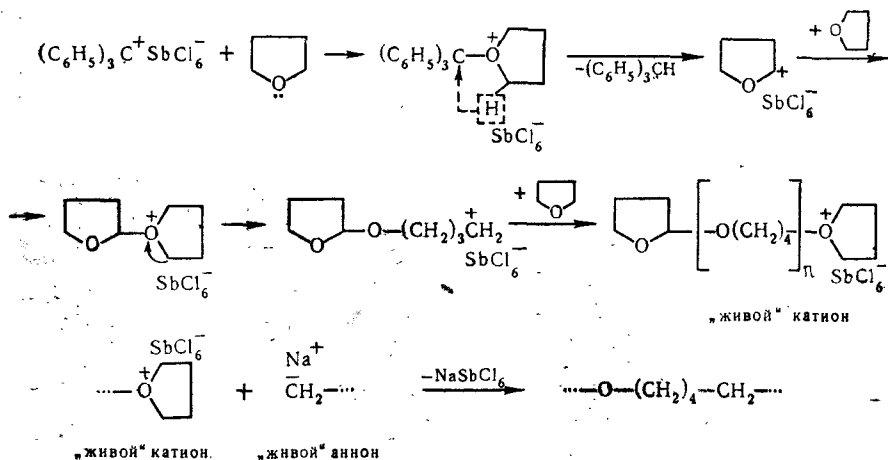


Для прекращения полимеризации добавляют метанол; при этом ион натрия замещается на водород:



Таким образом, после наращивания блока желаемой длины (определяемой исключительно количеством добавленного второго мономера) к системе можно вновь добавить первый мономер или какой-нибудь третий и т. д. Синтезированы полиалломеры, отличающиеся рядом ценных свойств (морозостойкость, прочность, низкая усадка и т. д.) на основе пропилена, этилена, винилхлорида и других мономеров; полиалломер пропилена и этилена нашел применение в промышленности [13].

Своеобразный каучукоподобный блок-сополимер можно получить, обрывая цепь растущего «живого» аниона «живым» катионным полимером, продуктом полимеризации тетрагидрофурана:

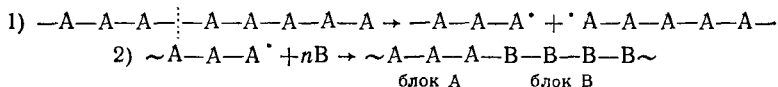


Отщепление гидридного иона в этой реакции от кольца тетрагидрофурана подтверждается экспериментально установленным образованием трифенилметана. Метод электрохимического ини-

цирования позволяет проводить подобные процессы в одну операцию путем изменения знака заряда электрода; при этом образуются по очереди «живые» анионы и катионы, которые затем присоединяются друг к другу.

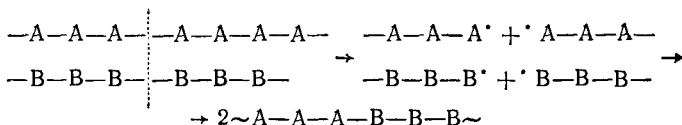
Аналогичными методами, пользуясь катализаторами Циглера — Натта, можно получать блок-сополимеры со стереорегулярными блоками (весьма вероятно, что приведенный блок-сополимер стирола и изопрена также содержит подобные блоки).

Макрорадикалы, способные инициировать полимеризацию*, могут быть получены и путем частичной деструкции полимера под влиянием того или иного вида энергии:



Количество мономерных остатков в блоке зависит от числа разрывов в макромолекуле исходного полимера. Во время подобных реакций также возможно одновременное образование привитого сополимера вследствие радикального отрыва водорода или другой группы в середине цепи (с. 274).

Во время совместной механической переработки (измельчение, вальцевание и т. д.) двух или большего количества полимеров получают макрорадикалы, которые при рекомбинации также дают блок-сополимеры:



Аналогичные сополимеры возникают, когда деструкция осуществляется методом «криолиза» (с. 641).

Образование подобных сополимеров из полистирола и каучука подтверждается изменением характера зависимости деформации от температуры и растворимости после совместного вальцевания, а также результатами турбидиметрического титрования. Если во время вальцевания добавить к смеси полимеров акцепторы радикалов (например, иод) или красители с подвижным водородом или галогеном, наблюдается в основном деструкция высокомолекулярных веществ без блок-сополимеризации, так как разноименные макрорадикалы реагируют с акцептором быстрее, чем друг с другом. Повышение температуры переработки, облегчая перемещение целых макромолекул, уменьшает скорость деструкции полимеров, а следовательно, количество макрорадикалов и выход блок-сополимера.

* Макрорадикалы успевают инициировать полимеризацию до рекомбинации вследствие того, что скорость диффузии их (а отсюда и вероятность столкновения активными концами) намного меньше, чем у подвижных молекул мономера.

Блок-сополимер, образующийся при механическом перетира-нии полистирола с нитрильными (СКН) или стирольными (СКС) каучуками, имеет более высокую прочность, чем полистирол; в частности, прочность на удар составляет 25—30 кгс·см/см² вместо 5—15 для полистирола.

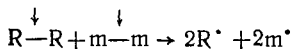
Перспективный метод получения блок-сополимеров заключается в том, что раствор полимера в соответствующем мономере подвер-гают действию ультразвука. Как показало исследование блок-сополимеризации полиметилметакрилата со стиролом, скорость реакции при этом подчиняется обычному кинетическому уравнению полиме-ризации, но v_n необходимо заменить скоростью деструкции v_d (скоростью образования макрорадикалов), т. е. считать, что $v_d = v_n = k_n$ [Иниц.]. Тогда

$$V = \frac{k_p k_n^{1/2} [\text{Иниц.}]^{1/2} [M]}{k_o^{1/2}} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot v_d^{1/2} [M].$$

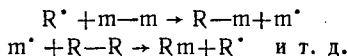
Значительный интерес представляют трехмерные блок-сополиме-ры, в которых сочетаются свойства сетчатых полимеров (теплостой-кость, стойкость к растворителям) с такими, как эластичность, адгезия и т. д.

Ввиду высоких выходов блок-сополимеров (до 80—90%), синте-зированных при помощи механического воздействия (вальцевание, измельчение, перетирание, замораживание водных растворов, дей-ствие ультразвука), нельзя свести их образование к одной реком-бинации макрорадикалов, концентрация которых слишком мала. По современным воззрениям, здесь протекает цепная реакция, не требующая высокой концентрации макрорадикалов:

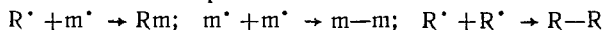
1) возникновение радикалов



2) развитие цепи



3) обрыв цепи за счет рекомбинации

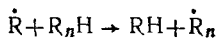


диспропорционирования, взаимодействия радикалов с примесями, стенкой сосуда или растворителями.

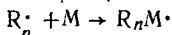
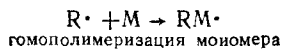
Возможна еще и передача цепи, приводящая к разветвлению и образованию привитых сополимеров; вероятность такой переда-чи определяется активностью макрорадикала, природой полимера и условиями деструкции. В присутствии достаточно реакционно-способного мономера главной реакцией будет иницирование его полимеризации макрорадикалами.

Предложенный механизм объясняет, почему не всякая пара мономеров и полимеров в условиях такой деструкции дает блок-сополимер и почему даже небольшие количества акцепторов ра-дикалов оказывают ингибирующее действие.

б) взаимодействие радикала \dot{R} с макромолекулой R_nH



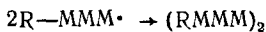
2) рост цепи:



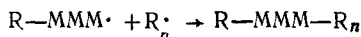
привитая сополимеризация

3) обрыв цепи

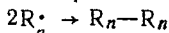
а) рекомбинация растущих цепей гомополимеров



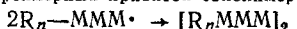
б) рекомбинация разнородных радикалов



разветвленный привитой сополимер



трехмерный привитой сополимер



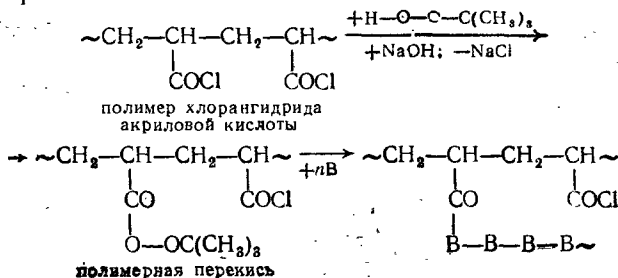
трехмерный привитой сополимер

Возможен также обрыв цепи путем диспропорционирования.

Степень разветвленности полимера тем больше, чем выше скорость передачи цепи по сравнению со скоростью гомополимеризации. Скорость передачи цепи, в свою очередь, определяется концентрацией полимера и радикалов прививаемого полимера, реакционной способностью последних, подвижностью отщепляемых от макромолекулы атомов или групп, а также температурой. Так как энергия активации реакции передачи цепи больше энергии активации роста цепи, с повышением температуры скорость первого процесса растет быстрее, чем скорость второго. Поэтому для увеличения выхода привитого сополимера применяют повышенные температуры и концентрацию полимера. Высокая вязкость концентрированных растворов полимеров, затрудняя обрыв цепи, благоприятствует реакциям роста и передачи цепи.

Можно повысить скорость передачи цепи, вводя в исходный полимер такие подвижные атомы, как Вг.

Более перспективным путем является замена части атомов или групп полимера гидроперекисными остатками и инициирование полимеризации добавленного мономера полученными полимерными гидроперекисями:

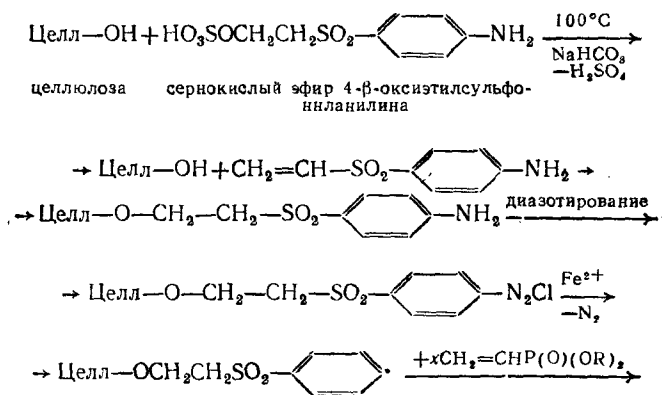


Использование того же принципа (действие озона) для прививки атактического полистирола к изотактическому позволило приготовить весьма своеобразный сополимер, переходящий в высокоэластическое состояние при 90°C, как и обычный полистирол, но сохраняющий кристалличность и эластичность вплоть до 230°C. Образование наряду с привитым сополимером гомополимера при этих процессах объясняется тем, что полимерная перекись, распадаясь, дает не только высокомолекулярные, но и небольшие радикалы OH, которые инициируют гомополимеризацию мономера.

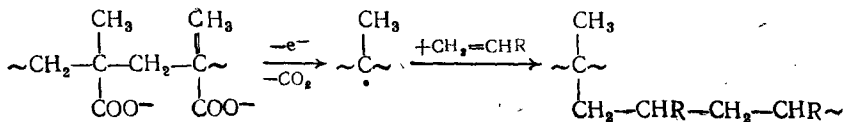
Реакция окисления* позволяет прививать синтетические полимеры к природным (целлюлоза, крахмал и др.). В. А. Каргин с сотр., прививая полиакрилонитрил к озонированной целлюлозе, получили продукт, нерастворимый в медноаммиачных растворах, растворяющих целлюлозу, и в диметилформамиде, растворяющем полиакрилонитрил.

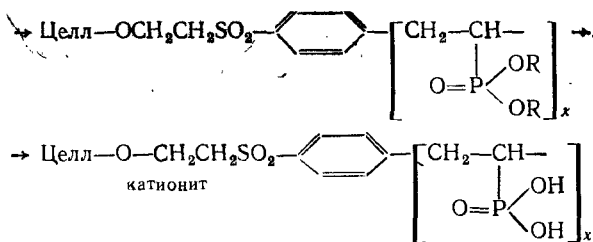
Интересный метод получения привитых сополимеров целлюлозы, не содержащих гомополимеров, разработан З. А. Роговиным с сотр. [14]. Он состоит в нагревании целлюлозы с сернокислым эфиром 4-β-оксиэтилсульфониланилина и последующем диазотировании продуктов реакции; макрорадикалы, образующиеся при разложении диазосоединения, инициируют полимеризацию акрилонитрила, винилацетата, метилметакрилата, эфиров винилфосфиновой кислоты и др.

Вводя в реакцию сомономеры, получают смешанные привитые сополимеры:



* Несомненный перспективный интерес представляет метод прививки, основанный на анодном окислении высокомолекулярных кислот в присутствии различных мономеров (использование реакции Кольбе) [15]:





Исходные макрорадикалы, необходимые для синтеза привитых сополимеров, получают также вследствие отрыва тех или иных атомов или групп от макромолекулы при помощи свободных радикалов, образовавшихся при распаде инициаторов. При этом используется раствор полимера в мономере, содержащем инициатор. Реакция производится в растворе блочным или эмульсионным методом.

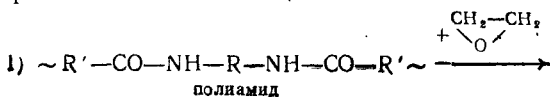
Большое значение начинают приобретать радиационные методы синтеза привитых сополимеров, сводящиеся к облучению полимера в присутствии мономера или к предварительному облучению полимера с последующей обработкой его мономером.

Применение второго метода возможно благодаря сравнительно большой «жизни» малоподвижных макрорадикалов. Скорость радиационной привитой сополимеризации определяется дозой и интенсивностью облучения, температурой, средой, природой полимера, наличием воздуха, сенсibilизаторов или ингибиторов и т. д.

Облучение полиэтиленовых пленок в присутствии винилкарбазола позволяет приготовить привитые сополимеры с лучшей, чем у полиэтилена, теплостойкостью и с меньшей хрупкостью по сравнению с поливинилкарбазолом. Облучая пленки политетрафторэтилена (тефлон), опущенные в стирол, можно получить привитой сополимер, который обладает не только химической и термической стойкостью телефона, но и хорошей адгезией к металлу — свойством, совершенно отсутствующим у исходного полимера. Радиационная прививка поливинилфторида к целлюлозе, шелку и шерсти повышает их термо-, свето- и химическую стойкость вследствие экранирования пептидных и гликозидных связей привитыми цепями [16].

Большую перспективность имеет метод «поверхностной прививки», основанной на создании макрорадикалов на поверхности полимерной пленки путем облучения ее с последующим перенесением в прививаемый мономер (жидкий или парообразный); при этом практически исключается гомополимеризация.

Если исходные полимеры содержат помимо концевых такие реакционноспособные группы, как OH, винильные, аллильные, COOH, амидогруппы и т. д., то эти группы могут быть использованы для прививания боковых цепей:



Среди блок-сополимеров наиболее широкое применение нашли термоэластопласты, примером которых могут служить сополимеры, построенные из эластомерного блока (изопренового или бутадиенового), заключенного между двумя полистирольными. В условиях эксплуатации такие термоэластопласты ведут себя подобно обычным вулканизатам, где роль поперечных сшивающих связей и усиливающего наполнителя выполняют полистирольные стеклообразные домены (рис. 66). При формировании изделия, когда температура выше температуры стеклования полистирола, полимер под нагрузкой течет вследствие размягчения доменов и ослабления межцепного взаимодействия (ср. иономеры, с. 290).

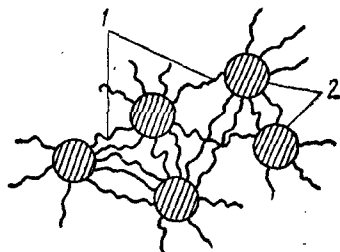


Рис. 66. Схема предполагаемой структуры термоэластопласта:

1 — эластомерные блоки; 2 — полистирольные домены

С помощью блок-сополимеров можно повысить совместимость гомополимеров при условии, что блоки имеют такое же строение, как совмещаемые полимеры (они, по-видимому, растворяются в соответствующих мицеллах). Блок-сополимеры полиарилатов и полисилоксанов (силар), в которых совмещаются хорошие механические свойства и селективная проницаемость для газов и жидкостей, характерные для соответствующих гомополимеров в отдельности, используются в виде пленок (мембран) для разделения и очистки газов и жидкостей, что важно для медицины (искусственное легкое), очистки промышленных газов и т. д.

Наличие небольшого количества полиоксиметиленовых ответвлений у полиамидов, не влияя на температуру плавления последних, улучшает текучесть расплавленного полимера, что облегчает формирование волокна; при этом волокно приобретает также повышенную гибкость, морозостойкость (упругость сохраняется при -70°C) и гидрофильность по сравнению с обычным полиамидным.

Прививая поливиниловый спирт к полистиролу, можно получить ценные эмульгаторы, отличающиеся от обычных низкомолекулярных тем, что они вызывают образование очень устойчивых мицелл, размеры которых определяются только величиной макромолекулы привитого сополимера. Благодаря наличию гидрофобных остатков стирола и гидрофильных звеньев винилового спирта такой сополимер растворим как в воде, так и в толуоле; в воде сольватируются остатки спирта, а в толуоле — остатки стирола.

Каучуки, модифицированные методами блок-сополимеризации и привитой сополимеризации, обладают высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, превосходят по атмосферо- и термостойкости обычные каучуки, не уступая им по эластичности вулканизатов.

Методы блок-сополимеризации и привитой сополимеризации позволяют увеличивать гидрофобность слишком гидрофильных материалов или, наоборот, повышать гидрофильность слишком гидрофобных, сочетать высокую эластичность с большой поверхностной твердостью и износоустойчивостью, улучшать растворимость и адгезию, модифицировать природные полимеры и соединять их друг с другом (например, привитой сополимер целлюлозы с боковыми белковыми цепями, привитой сополимер целлюлозы й фермента и т. д.), т. е. получать полимеры с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Сосии С. Л., Чистякова В. М.— В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 3, 1960, с. 39.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры.— М.— Л.: Химия, 1972.
3. Берлин А. А., Матвеева Н. Г.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров.— М.— Л.: Химия, 1970, с. 252.
4. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополистиролы на основе реакционноспособных олигомеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
5. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты.— М.: Наука, 1967.
6. Берлин А. А. и др.— Высокмолек. соед., 1967, 9А, № 6, 1325.
7. Энтелис С. Г. и др.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров.— М.— Л.: Химия, 1973, с. 201.
8. Батерд Т., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров.— М.— Л.: Химия, 1970.
9. Роговина Л. З., Слоимский Г. Л.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 10, 1871.
10. Валецкий П. М., Сторожук И. П.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 1, 75.
11. Берлент У., Хофман Л. Привитые и блоксополимеры. ИЛ, 1963, гл. 5.
12. Шварц М. Аннионная полимеризация.— М.: Мир, 1971, гл. 2.
13. Бир Г., Лемани Г.— В кн.: Сополимеризация/Под ред. Хэма Д.— М.— Л.: Химия, 1971, с. 129.
14. У Мей-янь, Роговин З. А.— Высокмолек. соед., 1963, 5, № 6, 706.
15. Шаповал Г. С., Городыский А. В.— Усп. хим., 1973, 42, вып. 5, 854.
16. Усманов Х. У. и др.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 5, 878.

В соответствии с классификацией, предложенной В. В. Коршаком, все полимеры делятся на два больших класса: *гомоцепные* и *гетероцепные*. Основная цепь гомоцепных макромолекул состоит из одинаковых атомов, а гетероцепных — из различных. Полимеры, цепь которых составлена только из атомов углерода, называются карбоцепными, из атомов серы — сульфидоцепными, из атомов кремния — силикоцепными и т. д.

Цепь гетероцепных полимеров может содержать два или более элементов. Например, у цепей силоксановых полимеров чередуются атомы кремния и кислорода, цепь титаноксановых полимеров состоит из атомов титана и кислорода и т. д. Если в области органических высокомолекулярных соединений преобладают гомоцепные (карбоцепные) полимеры, неорганические полимеры чаще всего гетероцепные. Встречаются смешанные органонеорганические полимеры, такие, как элементарорганические, примером которых могут служить силиконовые полимеры, где цепь из чередующихся атомов кремния и кислорода обрамлена органическими группами.

В зависимости от гибкости макромолекулы и области применения полимеры делятся на эластомеры (каучуки), пластомеры (пластмассы), волокнообразующие и пленкообразующие полимеры.

Лучше всего в настоящее время изучены органические полимеры. Карбоцепные полимеры обычно получают полимеризацией непредельных соединений; они отличаются большой стойкостью к гидролизу. Гетероцепные органические полимеры гидролизуются легче; в их цепь наряду с углеродом чаще всего входят атомы кислорода, азота или серы. Синтезируются эти вещества с помощью реакции поликонденсации, а также путем полимеризации мономеров с неустойчивыми циклами, альдегидов и некоторых других веществ.

Среди карбоцепных полимеров наибольшее значение имеют полимеры виниловых соединений, диеновых углеводородов и их производных. К важнейшим органическим гетероцепным полимерам относятся полиэферы, полиамиды, алкиды, фенолоальдегидные, мочевиноальдегидные, эпоксидные, полиформальдегид и такие природные высокомолекулярные вещества, как белки, целлюлоза и нуклеиновые кислоты.

Полиэтилен [2]. В зависимости от условий полимеризации различают три вида полиэтилена.

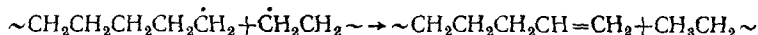
1. Полиэтилен высокого давления (ВД) или низкой плотности (НП), получаемый при давлении 1000—3000 атм и температуре порядка 180°C; инициатором служит кислород. Замена его перекисными инициаторами позволяет уменьшить температуру (на 45—60°C) и разветвленность макромолекулы. Реакция обычно проводится непрерывным методом с многократным введением инициатора в трубчатых реакторах. Образующийся в этих условиях полимер имеет сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение.

2. Полиэтилен среднего давления (полиэтилен СД). Полимеризация проводится в среде разбавителя при 35—40 атм и 125—150°C на окиснометаллических катализаторах. *Сг₂С₂*,

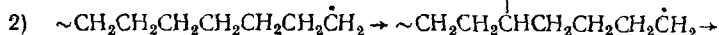
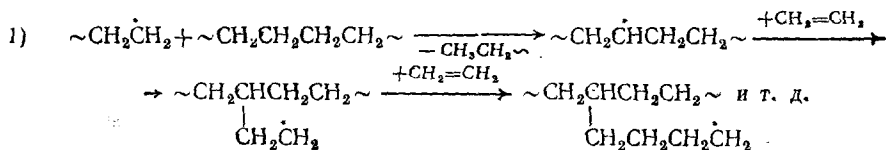
3. Полиэтилен низкого давления (НД) или высокой плотности (ВП). Полимеризация осуществляется в среде органического растворителя при давлении, не превышающем 5 атм, и температуре ниже 80°C. Катализаторами являются комплексы Циглера—Натта.

Большой интерес для промышленности представляет радиационная полимеризация этилена, протекающая по катионному механизму под действием γ -лучей при 13—20 атм и комнатной температуре.

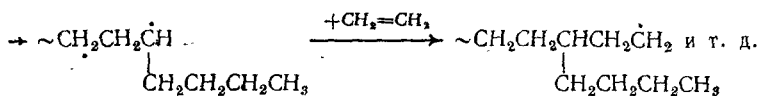
Методами инфракрасной спектроскопии (по полосе 1375 см⁻¹) доказано, что число концевых групп в макромолекуле полиэтилена больше, чем можно ожидать согласно схеме обрыва путем диспропорционирования:



Следовательно, макромолекула не вполне линейна и содержит разветвления*, возникшие, по-видимому, в результате столкновения растущего радикала с неактивной полимерной молекулой (реакция 1) или благодаря внутримолекулярной передаче цепи (реакция 2):



* Если полимеризация проводится при 7000 атм и 50—60°C; боковые цепи не образуются; полученный полимер обладает высокой плотностью и кристалличностью, т. е. приближается к полиэтилену среднего давления. Это, вероятно, связано с тем, что в данном случае передача цепи обусловлена главным образом внутримолекулярными процессами. Как известно (с. 126), для подобных мономолекулярных реакций $\Delta V^\ddagger > 0$, и, следовательно, повышение давления должно привести к падению их скорости.



В то время как первая реакция приводит к образованию длинных разветвлений, вторая дает короткие боковые отростки, что связано со стремлением цепи замыкаться в пяти- или шестичленные кольца. Так как вероятность внутримолекулярного разветвления больше вероятности межмолекулярного, количество коротких разветвлений значительно превышает число длинных (рис. 67).

Несмотря на то что различные виды полиэтилена получаются из одного и того же мономера, они представляют собой, по существу, совершенно различные материалы (табл. 14), отличаясь друг от друга не меньше, чем от других полимеров. Наиболее сильно разветвлен полнэтилен высокого давления. Полиэтилен среднего давления является практически линейным полимером, а полиэтилен низкого давления занимает промежуточное положение. Это отличие в строении резко отражается на физико-механических свойствах этих полимеров.

Полиэтилен высокого давления — мягкий и эластичный материал, а полиэтилены среднего и низкого давления — жесткие продукты. Все полиэтилены обладают высокой морозостойкостью (низкой температурой хрупкости) и могут эксплуатироваться при температурах до -70°C ; полиэтилен среднего давления — «Марлекс-50» (США) — сохраняет свои ценные свойства при температурах ниже -120°C .

Полиэтилены стойки ко многим агрессивным средам (кислотам, щелочам и т. д.) и органическим жидкостям; на холоду они не растворяются в органических растворителях, хотя набухают в некоторых из них.

При температурах порядка $70-80^\circ\text{C}$ полиэтилены растворяются в бензоле, толуоле, ксилоле, хлорбензоле, CCl_4 и т. д. Полиэтилены низкого и среднего давления благодаря высокой степени кристалличности более химически стойки к агрессивным средам, газам и парам и менее проницаемы для них, чем полиэтилен высокого давления. Полиэтилен хлорируется, сульфохлорируется, фосфохлорируется (с. 604, 610), подвергается реакции сшивания [3].

Полиэтилены представляют собой воскоподобные материалы (иногда прозрачные), выпускаемые промышленностью в виде блоков, листов и гранул; перерабатываются они в изделия главным образом методами литья под давлением, экструзии (выдавливание размягченного полимера через сопло шприц-машины) и выдувания. Из полиэтилена производят бесшовные коррозионно-стойкие трубки, изоляционные оболочки электропроводов и пленки [4], широко применяемые в качестве упаковочного материала, для из-

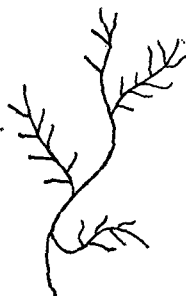


Рис. 67. Макромолекула полиэтилена высокого давления (схема)

готовления покрытий, перегородок, шаров, в сельском хозяйстве и т. д. При помощи литья под давлением или выдувания получают различную тару (бутылки, склянки, ведра, корзины, бочки и т. д.). Благодаря прекрасным диэлектрическим свойствам (удельное электрическое сопротивление равно 10^{17} Ом·см) полиэтилен широко применяется для изоляции электрических кабелей в телевидении, радиолокации и для многопроводной телефонной связи.

Таблица 14

Некоторые свойства полиэтиленов

Свойства	Полиэтилен		
	ВД	НД	СД
Число групп CH_3 на 100 атомов углерода (разветвленность)	21,6	5,0	1,5
Количество двойных связей на 1000 атомов углерода	0,4—0,6	0,4—0,7	1,1—1,5
Степень кристалличности, %	55	85	90
Плотность, г/см ³	0,91—0,92	0,94—0,95	0,95—0,97
Температура плавления, °С	105—108	120—125	127—130
Теплостойкость (метод НИИПП), °С	108—110	120—128	128—133
Разрушающее напряжение (растяжение), кг/см ²	120—160	220—320	250—400
Твердость по Бринеллю, кг/см ²	1,4—2,5	4,5—5,8	5,6—6,5

Полиэтилен хорошо сваривается. Пропуская струю сжатого воздуха со взвешенными в ней частицами полимера через воздушно-ацетиленовое пламя и направляя эту струю на металлические изделия, можно покрыть их сплошным защитным слоем (метод газоплазменного напыления). Тот же результат достигается при погружении разогретого до 250—300°С изделия во взвесь полимера. Полиэтилен перерабатывается и обычными методами механической обработки.

Существенным недостатком полиэтилена является его быстрое старение, которое, однако, резко замедляется при введении в полимер различных прогностарителей, таких, как фенолы, амины и газовая сажа. Подвергая полиэтилен радиохимическому сшиванию (с. 645), можно расширить температурную область его применения с одновременным повышением прочности и стойкости к растворителям.

Полипропилен [5]. Полимеризация пропилена осуществляется в условиях, близких к тем, которые применяются при получении полиэтилена низкого давления. Строение изотактического полипропилена было рассмотрено на с. 175.

В то время как изотактический полипропилен легко кристаллизуется и обладает высокой температурой плавления (175°С), атактический полимер аморфен, напоминая невулканизированный каучук. Подбирая катализатор, можно менять стереорегулярность и свойства полимера в широких пределах.

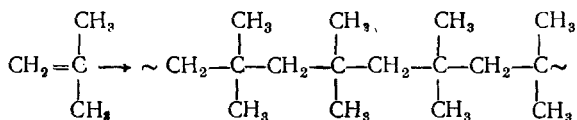
Способность стереоблок-сополимеров пропилена кристаллизоваться зависит от длины изотактических участков цепи. При низкой степени кристалличности такие полимеры напоминают вулканизированный каучук, а при возрастании степени кристалличности они становятся более жесткими.

Кристаллический полипропилен наиболее легкий из всех известных жестких полимеров (пл. 0,9); он отличается высокой прочностью на разрыв, жесткостью и твердостью. Благодаря кристаллической структуре стереорегулярный полипропилен сохраняет форму и хорошие механические свойства вплоть до температуры размягчения и может поэтому подвергаться обычной стерилизации. По прочности на разрыв он превосходит полиэтилен, уступая ему по морозостойкости ($T_{хр}$ от -5 до -15°C); однако можно снизить хрупкость при низких температурах введением в макромолекулу изотактического полипропилена небольшого количества эгиленовых звеньев.

У стереорегулярного полипропилена такие же диэлектрические свойства, как и у полиэтилена, но лучшая химическая стойкость при повышенных температурах. При помощи тех же методов, которые используются при переработке полиэтилена, из полипропилена изготавливаются трубы для горячих жидкостей, прозрачные пленки с низкой проницаемостью для жидкостей, газов и паров, бутылки, флаконы и различные сосуды для химической промышленности.

Весьма перспективно полипропиленовое волокно [6], которое прядется из расплава без применения растворителей и пластификаторов. Сопolíмеры пропилена и этилена представляют собой новый тип эластомера (СКЭП), отличающегося от обычного каучука повышенной химической стойкостью и сопротивлением старению; состав их может быть определен методом дифференциального термического анализа.

Полиизобутилен [7]. Изобутилен быстро полимеризуется по катионному механизму (катализаторы VF_3 , TiCl_4 и др.) при температурах от -80 до -100°C . При смешивании изобутилена с катализатором реакция завершается практически моментально:



Во избежание чрезмерно энергичного течения полимеризации, что может привести к взрыву, и для сохранения постоянства температуры реакция проводится в среде растворителей, поглощающих при своем испарении избыточное тепло (около $41,8$ кДж/моль). Таким растворителем часто служит этилен, который имеет достаточно низкую температуру кипения (-104°C) и не полимеризуется при условиях получения полиизобутилена.

Полиизобутилен представляет собой регулярный полимер с равномерно распределенными по молекулярной цепи боковыми

метильными группами, что подтверждается определением периода идентичности растянутого полимера.

Техническое значение имеют только полимеры со средней молекулярной массой от 100 до 500 тыс. — мягкие каучукоподобные материалы. Эти материалы отличаются от натурального каучука тем, что они сохраняют эластичные свойства при очень низких температурах (до -55°C). Благодаря своей насыщенности полиизобутилен не способен вулканизироваться обычными методами и при комнатной температуре стойки к действию щелочей, галогенов и почти всех кислот. Они легко кристаллизуются при растяжении, хотя в нерастянтом состоянии аморфны. Как неполярный полимер полиизобутилен обладает прекрасными диэлектрическими свойствами.

Полиизобутилен окисляется кислородом при длительном воздействии солнечного света (под влиянием ультрафиолетовых лучей). Этот недостаток в значительной степени устраняется добавлением к полимеру активных наполнителей (сажа, графит, тальк) или других полимеров (полиэтилен, каучук, фенолоальдегидные полимеры).

Полиизобутилены хорошо растворяются в ароматических углеводородах, сероуглероде и хлорированных углеводородах, но нерастворимы во многих полярных растворителях, таких, как спирты и сложные эфиры. Растворы полиизобутилена используются в качестве клея и для производства липкой ленты [8].

Ввиду высокой коррозионной стойкости полиизобутилен нашел широкое применение как футеровочный (обкладочный) и прокладочный материал. Листы из него используются для защиты металлических труб и для обкладки реакторов, железнодорожных цистерн и кислотохранилищ. Они содержат наряду с полимером до 70% наполнителей (сажа, графит, асбест, тальк), которые вводят в массу на горячих вальцах. Листы могут быть соединены при помощи сварки. Методом экструзии из полиизобутилена производят трубки, оболочки и ленты.

Длительная нагрузка при комнатной температуре вызывает у полиизобутилена необратимую деформацию («холодная текучесть»); для устранения этого нежелательного явления полиизобутилен смешивают с природными и синтетическими полимерами. Широко применяются смеси полиизобутилена с полиэтиленом.

Изобутилен сополимеризуется с этиленом, акрилонитрилом, диеновыми углеводородами, стиролом, винилхлоридом, простыми и сложными виниловыми эфирами и другими мономерами. Особый интерес представляет сополимер изобутилена с небольшими количествами изопрена (бутилкаучук), который вулканизуется обычными методами и превосходит диеновые синтетические каучуки по химической стойкости и диэлектрическим свойствам.

Полистирол [9, 10]. Полимеризация стирола чаще всего проводится в присутствии инициаторов блочным, эмульсионным или суспензионным методами в атмосфере азота или двуокиси углерода; разработан также непрерывный метод полимеризации.

Молекулярная масса технических продуктов колеблется в пределах 50—300 тыс.

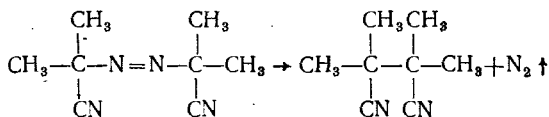
Полистирол — бесцветное, твердое стеклоподобное вещество, пропускающее до 90% лучей видимого спектра; плотность 1,05. Фенильные группы правильно чередуются вдоль цепи полимера (строение «голова к хвосту»). При 80—150°C он представляет собой каучукоподобный материал, а при 250—300°C разлагается с образованием стирола и некоторых других продуктов.

Полистирол отличается большой стойкостью к воде, кислотам (в том числе плавиковой) и щелочам, он растворим в ароматических углеводородах и сложных эфирах, но не в бензине и спирте. Обладая низким дипольным моментом, незначительной диэлектрической проницаемостью и малым углом диэлектрических потерь, он широко используется в радиотехнике и других отраслях высокочастотной техники.

Обладая ароматической природой, полистирол легко нитруется, сульфuriруется, хлорметируется и т. д.; некоторые из этих реакций используются в производстве ионитов, привитых сополимеров полимерных красителей, редокс-полимеров и др.

Вследствие высокой текучести полистирола при повышенных температурах удобнее всего перерабатывать его методом литья под давлением, хотя пригодны также прессование, экструзия и выдувание. Известное применение нашла механическая обработка блоков и пластин из полистирола в производстве линз и электротехнических деталей. Пленки, полученные путем выдувания, непрочны, но если этот процесс сопровождается продольной вытяжкой (ориентация), прочность и гибкость их резко возрастают. Полистирольные волокна, уступая полиолефиновым, например по эластичности, обладают другими ценными свойствами (упругость, прозрачность), что позволило применять их в волоконной оптике*, электротехнике и производстве армированных пластиков.

Если предварительно перемешивать тонкодисперсный полимер с порообразователями (например, с азонитрилом диизомасляной кислоты) и нагревать отпрессованную из этой смеси заготовку выше температуры размягчения полимера, происходит разложение порообразователя с выделением газов, которые «раздувают» полужидкую массу в *пенопласт*:



азонитрил диизо-
масляной кислоты

* Передача света и изображения по пучкам волокон. Волоконная оптика основана на явлении полного внутреннего отражения света и широко используется в телевидении, в медицинских приборах, для регистрации треков ядерных частиц и в некоторых других областях.

Можно осуществлять вспенивание и за счет испарения легколетучих жидкостей (например, изопентана), которыми предварительно насыщают бисерный полимер.

Охлажденный пенопласт представляет собой исключительно легкий (некоторые марки в 50 раз легче воды) водостойкий материал с достаточной прочностью и превосходными электро-, тепло- и звукоизолирующими свойствами.

Пенопласты производятся также из других полимеров [11, 12]. Они используются в строительстве, холодильной технике, машиностроении и судостроении; сочетая их с металлами или слоистыми пластмассами в виде многослойных материалов, можно получить легкие и прочные конструкции, непроницаемые для тепла и звука.

Значительный практический интерес представляют полимеры 2,5-дихлорстирола, которые вследствие усиления межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия ароматических ядер за счет полярных групп имеют более высокую теплостойкость, чем полистирол. В отличие от последнего эти полимеры не деформируются от действия горячей воды. Благодаря симметричному расположению атомов хлора в ароматических кольцах полимера (пара-положение) дипольные моменты, обусловленные связями C—Cl, взаимно компенсируются, и макромолекула полидихлорстирола в целом неполярна. Поэтому полимеры 2,5-дихлорстирола не уступают полистиролу по диэлектрическим свойствам, отличаясь в то же время меньшей горючестью и большей прочностью на удар.

Можно получить полимеры с повышенной теплостойкостью путем сополимеризации стирола с винилкарбазолом, дихлорстиролами, а также с дивинилбензолом; в последнем случае образуется трехмерная макромолекула.

Широкое применение в промышленности нашел ударопрочный стирол, привитой сополимер, который производят путем полимеризации стирола, содержащего 5—20% того или иного каучука в растворе; реакцию можно проводить в блоке или в суспензии. Еще большее практическое значение имеет тройной сополимер, получаемый обычно в результате эмульсионной сополимеризации стирола с акрилонитрилом в присутствии полибутадиена. Прочность на удар этих сополимеров значительно больше, чем у полистирола.

Хотя обычный полистирол аморфен, в условиях стереоспецифической полимеризации можно синтезировать кристаллические изотактические полимеры, у которых теплостойкость примерно в три раза выше, чем у аморфного полимера.

Полимеры бутадиена и его производных [13, 14]. Впервые в промышленном масштабе полимеры бутадиена были получены в СССР в результате работ С. В. Лебедева (1930). Впоследствии большое значение приобрели полимеры изопрена, хлоропрена, фторопрена и других диенов.

Полимеризация диенов может быть проведена в блоке при помощи щелочных металлов, однако в настоящее время для про-

мышленности больший интерес представляют эмульсионные методы, в том числе непрерывные. Для иницирования реакции широкое применение нашли окислительно-восстановительные системы (см. с. 97), позволяющие вести полимеризацию даже при -20°C . Такие низкие температуры благоприятствуют образованию полимеров более регулярного строения с хорошей разрывной прочностью, высокой эластичностью и другими ценными техническими свойствами. Регулярность строения полиизопрена может быть резко увеличена при ведении полимеризации в растворе (например, в петролейном эфире) в присутствии металлического лития — СКИ (СССР), «Коралл» (США) или катализаторов Циглера — Натта — СКИ-3 (СССР), «Америпол» (США).

В настоящее время непрерывно увеличивается объем производства стереорегулярных синтетических каучуков типа СКИ и СКД (синтетический каучук дивиниловый), обладающих высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев и мало отличающихся по ряду показателей от натурального каучука; по стойкости к старению СКИ и СКД даже лучше.

Особенно широкое применение нашли сополимеры диенов. Эмульсионные сополимеры бутадиена и стирола (СКС) являются каучуками общего назначения и значительно превосходят по свойствам полибутадиен. В сочетании с наполнителями и пластификаторами они применяются для большинства резиновых изделий.

Сополимеризация смесей из 97—98% изобутилена и 2—3% изопрена при температуре около -90°C в среде этилена, пропилена или хлористого метила в присутствии AlCl_3 приводит к образованию бутилкаучука, отличающегося химической стойкостью, низкой газопроницаемостью и устойчивостью к высоким температурам и старению. Из бутилкаучука производят автокамеры, надутые лодки, прокладки, клей, им футеруют химическую аппаратуру и т. д. Бромбутилкаучук — продукт неполного бромирования бутилкаучука, прочно связывается с другими эластомерами и хорошо совмещается с ними, что позволяет использовать его для герметизации изделий, изготовленных из иных каучуков.

Нитрильные каучуки, у которых содержание акрилонитрильных остатков достигает 18—40%, служат для изготовления бензо- и маслостойких рукавов, уплотнительных прокладок, соприкасающихся с маслами и растворителями, транспортных лент, частей обуви и т. д.

Эмульсионные сополимеры диенов с 15% 2-метил-5-винилпиридина совмещают химическую стойкость с хорошей морозостойкостью, сохраняя эластичность в интервале от -65° до $+200^{\circ}\text{C}$; они могут быть использованы в авиационной технике для получения прокладок, эксплуатируемых в среде масла при 200°C .

Хлоропреновые каучуки [15] производят путем полимеризации хлоропрена или смесей его со стиролом, изопреном, акрилонитрилом или другими мономерами. Из этих полимеров получают изделия, от которых требуется высокая стойкость к маслам, нагреву, истиранию, негорючесть, прочность, газонепроницаемость и

стойкость к озону, кислороду, свету, кислотам и щелочам. Клей на основе этих каучуков обладает рядом существенных преимуществ перед клеем, изготовленным из натурального каучука. Фторопреновые каучуки более морозостойки, чем хлоропеновые.

Эмульсионные сополимеры диенов с 1—3% метакриловой кислоты (карбоксилатные каучуки) благодаря наличию групп —COOH могут быть вулканизованы с помощью окислов или гидроокисей металлов. Они обладают хорошей адгезией к тканям и другим материалам. Латексы на их основе используются для пропитки шинного корда и в производстве заменителей кожи.

Для производства электроизоляционных, антикоррозийных и герметизирующих материалов [16] (герметики), клеев, формовочных масс, настиллов для полов, а также в качестве связующих при изготовлении твердого ракетного топлива применяют *жидкие каучуки* [17], способные превращаться в результате вулканизации в резиноподобные продукты. К ним относятся олигомеры бутадиена, его соолигомеры с акрилонитрилом, акриловыми кислотами и винилпиридинами, неопределенные эпоксины, олигоуретаны, сравнительно низкомолекулярные полисульфиды (тиоколы) вида $HS - [-RS_n -]_x - SH$, некоторые кремнийорганические полимеры и т. д. Введение концевых функциональных групп (эпоксидных, OH, COOH, SH и др.) с соответствующим мономером или путем химической обработки олигомера (например, окислением кратных связей) упрощает процесс вулканизации и позволяет осуществлять его полифункциональными низкомолекулярными соединениями с помощью обычной олигомерной технологии (см. с. 265). Полученные вулканизаты отличаются повышенными прочностью и эластичностью. Жидкие каучуки с эпоксидными группами являются эффективными нелетучими стабилизаторами хлорсодержащих полимеров.

Синтетические латексы диенов и их сополимеров можно применять непосредственно без предварительного выделения полимера для производства перчаток и аналогичных изделий методом макания, для пропитки различных наполнителей (получение резиновых тканей, водостойкой бумаги, обувных картонов) и изготовления микропористых материалов (подошва, губки, мягкие пеноматериалы).

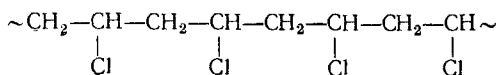
Близко к карбоксилатным каучукам стоят так называемые *иономеры* [18], представляющие собой сополимеры этилена или других α -олефинов с неопределенными карбоновыми кислотами (акриловая, метакриловая, малеиновая и др.).

Некоторые иономеры внешне напоминают вулканизованные эластомеры, совмещая эластичность с высокими маслостойкостью, прочностью и диэлектрическими показателями. Вместе с тем, будучи термопластичными материалами, они легко перерабатываются экструзией. Такой необычный комплекс свойств связан с малой склонностью сополимеров к кристаллизации и наличием прочных межмолекулярных ионных или водородных связей, которые становятся лабильными при повышенных температурах.

Варьируя соотношение олефина и кислоты и вводя в сополимер ионы меди, лития и др., можно менять в широких пределах жесткость и другие механические свойства полимерного материала.

Поливинилхлорид и поливинилиденхлорид [19]. В технике полимеризация винилхлорида обычно проводится в суспензии или эмульсии под давлением 4—12 атм при 30—70°C в автоклавах или непрерывным методом в башнях. Инициаторами служат различные перекиси. Суспензионный метод, который в настоящее время обеспечивает до 80% мирового производства поливинилхлорида, дает малоразветвленный полимер со сравнительно узким молекулярномассовым распределением и весьма незначительным содержанием примесей. Полученный эмульсионным методом синтетический латекс можно подвергать коагуляции (при этом полимер выделяется в виде тонкодисперсного белого порошка с пл. 1,4 г/см³) или непосредственно использовать его для пропитки и поверхностной отделки ткани, кожи или бумаги, а также для производства латексных красок, не требующих специальных растворителей.

Полимер имеет в основном структуру «голова к хвосту» и аморфен:



По данным рентгеноструктурного анализа, период идентичности растянутого полимера составляет 5,2 Å, что соответствует двум мономерным остаткам, лежащим в разных плоскостях.

При температурах выше 140°C поливинилхлорид заметно разлагается с выделением HCl, который катализирует дальнейшее разложение (потемнение полимера); такое же действие оказывают соли железа и цинка и в меньшей мере соли меди. Наличие в макромолекуле групп с подвижным хлором, возникших в результате разветвления цепи (хлор при третичном атоме углерода) или частичного дегалогенирования ($-\text{CH}=\text{CHCl}-$), снижает термостабильность полимера. Для повышения ее, так как температура переработки поливинилхлорида в изделия близка к температуре разложения, в полимер вводятся стабилизаторы — вещества, связывающие выделяющийся HCl и тем самым тормозящие процесс разложения (органические соли свинца, кальция, карбонат свинца, эпоксидные полимеры, оловоорганические соединения, амины и т. д.)*.

Благодаря значительной полярности поливинилхлорида, обусловленной связями C—Cl, диэлектрические свойства его хуже, чем у полиэтилена, полипропилена и полистирола, велики также межмолекулярные силы. Это находит свое отражение в большой

* При сополимеризации винилхлорида с эпоксидами или оловоорганическими соединениями, содержащими активную двойную связь, можно добиться «внутренней стабилизации» макромолекул; например, введение до 10% глицидилметакрилата повышает температуру разложения полимера от 135 до 200°C.

прочности и малой растворимости полимера, который растворяется с трудом в ограниченном числе растворителей (дихлорэтан, хлорбензол, тетрагидрофуран). Низшие полимеры винилхлорида растворимы в ацетоне.

Промышленность выпускает два вида материалов на основе поливинилхлорида:

1) мягкий и эластичный пластифицированный полимер (пластикат):

2) жесткий непластифицированный полимер, смешанный с 2—3% стабилизатора (винипласт).

Пластификаторами, поливинилхлорида служат малолетучие сложные эфиры фталевой кислоты с высшими спиртами (дибутилфталат, диоктилфталат и т. д.), трикрезилфосфат, сополимеры акрилонитрила и бутадиена и т. д. Введение пластификаторов [20], увеличивая текучесть материала, позволяет перерабатывать его при более низких температурах, но ухудшает химическую стойкость, теплостойкость и диэлектрические свойства полимера. В состав пластиката часто входят минеральные наполнители. Пластикат применяется для производства гибкой пленки, линолеума, различных изделий широкого потребления и т. д.

Винипласт, представляет собой твердый упругий продукт с высокой прочностью на удар* и сравнительно хорошими механическими свойствами. Из массы, полученной вальцеванием порошкообразного полимера со стабилизаторами, формуют листы, пленки, трубы, вентили, детали насосов и т. д., которые могут эксплуатироваться при температурах, не превышающих 50—60°C. Винипласт сваривается, склеивается и хорошо перерабатывается механическими методами; им можно футеровать электролизные ванны, резервуары кислот и другие сосуды.

Для производства перчаток, галош, обуви, плащей и т. д. широкое применение нашли поливинилхлоридные пасты, представляющие собой взвесь тонкодисперсного полимера в пластификаторе. Вследствие сравнительно небольшой вязкости и липкости таких паст их легко наносить в виде тонкого слоя на ткань, бумагу, кожу или форму. На холоду паста долгое время практически не меняется, при нагревании же происходит быстрое набухание полимера и превращение слоя пасты в монолитную прочную и эластичную пленку. Поливинилхлорид используется также для изготовления мягких и жестких пенопластов.

Несмотря на ряд ценных свойств, у поливинилхлорида имеются некоторые недостатки, которые могут быть в той или иной степени устранены химической модификацией полимера или сополимеризацией винилхлорида с другими мономерами.

При хлорировании поливинилхлорида, растворенного в дихлорэтане, образуется полимер, содержащий 65—68% хлора (у поливинилхлорида 56,8%). Хлорированный полимер, так называемый перхлорвинил, обладает лучшей растворимостью, чем исходный,

* Прочность на удар резко возрастает, если совмещать поливинилхлорид с каучуками (ударопрочный винипласт).

но менее стоек к нагреванию. Растворы его, иногда в сочетании с пластификаторами и смолами, дают коррозионностойкие пленки, которые имеют лучшую по сравнению с поливинилхлоридом адгезию к металлу, коже, дереву и поливинилхлориду.

Путем прядения растворов хлорированного поливинилхлорида в ацетоне получают химически стойкое волокно «хлорин», служащее для производства фильтровальной ткани, транспортных лент, специальной одежды и т. д.

В отличие от поливинилхлорида сополимеры винилхлорида и винилацетата (винилит — СССР, США) прекрасно перерабатываются методом литья под давлением и пригодны для производства лаков и синтетического волокна. По мере уменьшения доли винилхлорида в сополимере улучшается растворимость сополимера, снижается температура стеклования и повышается эластичность. Техническое значение имеют также сополимеры винилхлорида с метакрилатами, простыми виниловыми эфирами, винилиденхлоридом, акрилатами, малеатами, пропиленом, этиленом и др. Некоторые сомомеры, такие, как малеиновый ангидрид, N-винилпирролидон, акролеин, непредельные сульфокислоты, улучшают адгезию, гидрофильность и окрашиваемость соответствующих полимеров, другие сообщают им наряду с окраской еще антистатические свойства (N-метакрилоиламиноазобензол) или образуют с винилхлоридом альтернатные сополимеры (акрилонитрил в присутствии $C_2H_5AlCl_2$).

Аналог поливинилхлорида — поливинилфторид [21] (теслар, США) дает пленки с исключительной погодостойкостью.

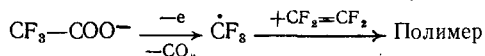
Полимеризация винилиденхлорида в промышленности обычно инициируется перекисями. Процесс проводится при 60—30°С в автоклавах в водной эмульсии или в растворе. Поливинилиденхлорид имеет структуру «голова к хвосту»; период идентичности, равный 4,7 Å, указывает на некоторое отклонение формы макромолекулы от плоской зигзагообразной цепи. Этот полимер легко кристаллизуется и при вытяжке дает характерные для ориентированных кристаллических высокомолекулярных веществ фазердиаграммы (см. с. 429). Если быстро охлаждать расплавленный полимер, он переходит в аморфную форму, представляющую собой мягкий каучукоподобный продукт. Кристаллический полимер является твердым упругим веществом с т. пл. 185—200°С.

Вследствие того что в полимере обычно присутствует та или иная доля аморфной формы с температурой стеклования —17°С, поливинилиденхлорид обладает высокой прочностью на удар, морозостойкостью и эластичностью, несмотря на высокую температуру плавления, обусловленную кристаллической частью полимера. Ориентация поливинилиденхлорида путем его растяжения при температуре несколько ниже температуры плавления увеличивает прочность, гибкость и эластичность полимера. В частности, при удлинении 400—500% прочность на разрыв достигает 4000—7000 кг/см², что значительно больше, чем у других ориентированных полимеров.

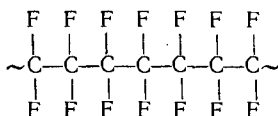
Благодаря высокой температуре размягчения и малой термостабильности, затрудняющих переработку полимера, поливинилиденхлорид не нашел широкого применения в промышленности; гораздо большее значение имеют сополимеры хлористого винилидена с винилхлоридом. Сополимеры этого типа, содержащие больше 85% остатков винилиденхлорида, обладают кристаллической структурой и физико-механическими свойствами, близкими к свойствам поливинилиденхлорида, но они легче перерабатываются и имеют большую термостабильность. Технические сополимеры обладают средней молекулярной массой 20—30 тыс. и плотностью 1,7, они негорючи, отличаются исключительной стойкостью по отношению к кислотам, щелочам и почти всем органическим растворителям.

Сополимеры винилхлорида и хлористого винилидена, смешанные со стабилизаторами, а при надобности с наполнителями и красителями, перерабатываются главным образом методом экструзии на пленки [22], нити, волокно, шланги, оболочки, ленты, пластики и т. д. Используются также другие методы переработки: сварка, литье под давлением и прессование.

Политетрафторэтилен [23] (тефлон, фторопласт-4). Полимеризация тетрафторэтилена обычно проводится в эмульсии при 70—80°C и давлении 40—100 атм в присутствии инициаторов. В этих условиях благодаря быстрому отводу тепла удается избежать экзотермического разложения тетрафторэтилена на углерод и тетрафторметан и чрезмерно бурного течения полимеризации. В среде CF_3COOH или HF , применяя электрохимические методы иницирования, можно проводить реакцию без давления ниже 0°C, что практически исключает опасность взрывов:



Вследствие симметричного линейного строения



политетрафторэтилен имеет кристаллическое строение и высокую температуру плавления (320—327°C); его суммарный дипольный момент равен нулю, в результате чего полимер является весьма совершенным диэлектриком. Благодаря наличию в полимере аморфных областей политетрафторэтилен имеет небольшую твердость, низкую температуру хрупкости, обладает гибкостью и некоторой эластичностью. Хотя его температура стеклования такая же низкая, как у полиэтилена (около —120°C), его температура плавления примерно на 200° выше.

Интервал рабочих температур у тефлона очень большой, практически охватывает область от —190°C (температура жидкого

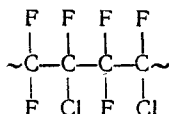
воздуха) до 300°C. Фторопласт-4 самый тяжелый из всех известных полимеров (пл. 2,2—2,3). С точки зрения совмещения химической стойкости с термостабильностью он не превзойден ни одним другим полимером. Растягивание тефлона увеличивает его прочность на разрыв со 140—160 до 1000—1200 кг/см².

Для производства листов и пленки сначала изготавливают цилиндрические заготовки путем холодного прессования порошкообразного полимера с последующим спеканием*, а потом снимают пленку с заготовки на токарном станке. Полученные пленки и листы затем раскатываются для придания им необходимых размеров.

Волокно формируется из суспензии полимера [24], полученной при эмульсионной полимеризации и содержащей загуститель (поливиниловый спирт, вискоза), а затем подвергается подобному спеканию.

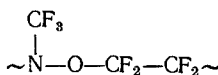
Фторопласт-4 используется в химическом машиностроении для изготовления пластин, кранов, вентилях, клапанов и т. д., применяемых при высоких температурах в среде концентрированных минеральных кислот. Высокое сопротивление износу и низкий коэффициент трения сделали тефлон неизменным материалом для производства подшипников, работающих в агрессивных средах или в соприкосновении со сжиженными газами (кислород, водород) и не требующих смазки. В электротехнике фторопласт-4 применяется для изготовления высокочастотных приборов, работающих при повышенных температурах.

✓Близко к тефлону стоит политрифторхлорэтилен (фторопласт-3, СССР)



который обладает хорошей текучестью и легко перерабатывается обычными методами. Хотя его диэлектрические свойства несколько хуже, чем у фторопласта-4, и рабочий температурный интервал уже, от —80 до +180°C, политрифторхлорэтилен не уступает тефлону по химической стойкости.

В настоящее время производится значительное число сополимеров фторсодержащих мономеров, которые используются как эластомеры [25], пластики и покрытия. Как пример можно привести сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом (фторнитрозокаучук):



Он отличается хорошими диэлектрическими свойствами, невоспламеняемостью, прозрачностью и стойкостью к агрессивным средам,

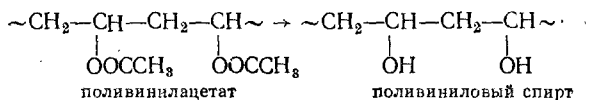
* Фторопласт-4 при нагревании даже выше температуры разложения (415°C) не переходит в вязкотекучее состояние.

озону, радиации и износу. Его можно эксплуатировать в диапазоне от -60 до 300°C и даже при более высоких температурах.

Поливинилацетат [26]. В настоящее время наиболее важным промышленным методом получения поливинилацетата является, по-видимому, полимеризация в эмульсии; далее по степени важности следуют суспензионный метод и полимеризация в растворе. Реакция осуществляется периодическими или непрерывными методами и инициируется перекисями. В тех случаях когда полчвинилацетат используется в виде растворов (лаки, клеи, переработка в поливиниловый спирт), целесообразно проводить полимеризацию в растворителях. Молекулярная масса (порядка нескольких десятков тысяч) получаемых при этом полимеров зависит не только от количества инициатора, природы растворителя (бензол, этилацетат, метиловый спирт) и концентрации мономера в растворе, но и от содержания ацетальдегида в мономере. Ацетальдегид образуется при синтезе винилацетата за счет реакции ацетилена со следами воды в исходных веществах.

Значительное влияние на молекулярномассовое распределение и степень разветвленности полимера (число боковых цепей на одну макромолекулу) оказывают условия полимеризации, наличие регуляторов, метод проведения ее и т. д. Применение катализаторов Циглера — Натта не вызывает существенного возрастания стереорегулярности полимера и из-за распада каталитического комплекса на свободные радикалы реакция часто протекает по радикальному механизму.

Строение «голова к хвосту» доказывается сходством спектров поглощения пентадиола-2,4 и поливинилового спирта, полученного при омылении поливинилацетата, а также результатами окисления полимера:

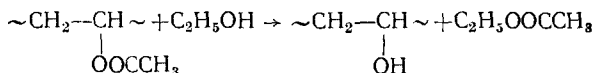


Поливинилацетат представляет собой прозрачный бесцветный материал, несколько набухающий в воде и разрушающийся сильными кислотами и щелочами. Продукт, получаемый при радикальной полимеризации, имеет аморфную структуру. При температурах, немного превышающих комнатную, он легко меняет форму и становится липким, вследствие чего этот полимер редко применяется в чистом виде. Образцы из поливинилацетата (бисерный полимер) могут быть растянуты в сто раз и больше; при этом прочность материала возрастает в 50 раз. Благодаря высокой адгезии к стеклу, коже, ткани, бумаге и металлу поливинилацетат часто вводится в состав лаков и клеев. Синтетические латексы его используются для аналогичных целей.

Основная масса вырабатываемого поливинилацетата расходуется на производство поливинилового спирта и его ацеталей; вме-

сто поливинилацетата можно применять поливинилформиат, который легче гидролизуется*.

Поливиниловый спирт и его ацетали [28]. Поливиниловый спирт получают алкоголизом поливинилацетата метанолом или этанолом при нагревании с кислыми или щелочными катализаторами:

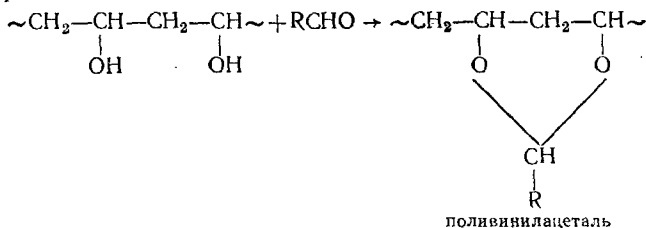


Поливиниловый спирт, так же как низкомолекулярные вторичные спирты, окисляется в кетоны, образует алкоголяты и этерифицируется (сходство с целлюлозой).

Технический полимер представляет собой белый порошок с температурой стеклования 80°C. Прочность на разрыв достигает 500—600 кгс/см², а после 5—6-кратной вытяжки—4000—4500 кгс/см². Поливиниловый спирт растворим в воде и концентрированных водных растворах многоатомных спиртов (глицерин, гликоль), но нерастворим в одноатомных кетонах, эфирах и углеводородах. Продукты неполного гидролиза поливинилацетата, в котором сохранилось 50—80 мол. % ацетильных групп, уже растворимы в воде, но более теплостойки, чем поливинилацетат. Пластифицируемый, например многоатомными спиртами, поливиниловый спирт в зависимости от содержания пластификатора имеет кожеподобный или каучукообразный характер.

Трехслойные материалы, изготовленные на основе поливинилового спирта, которые содержат в среднем слое диспергированные и определенным образом ориентированные игольчатые кристаллы кислого сульфаттриодида хирина, способны поляризовать проходящий свет (поляроиды) и нашли применение в ряде областей техники.

Ввиду исключительной стойкости поливинилового спирта к углеводородам он применяется для изготовления каучукоподобных бензостойких материалов. Водные растворы его используются как среда при бисерной полимеризации, в качестве клея и сгустителя, а также для производства синтетического волокна. Для придания волокну нерастворимости в воде его подвергают химической обработке, например альдегидами; при этом образуются нерастворимые ацетали:



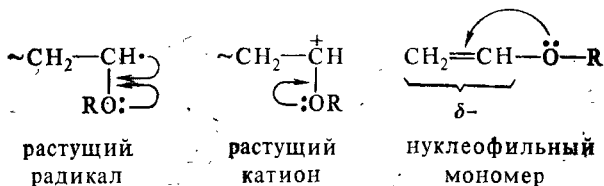
* Несомненный практический интерес представляют сополимеры винилацетата и этилена (каучуки или термопласты), которые легче вулканизуются, чем полиэтилен [27].

В зависимости от природы альдегида (формальдегид, ацетальдегид, масляный альдегид и т. д.) различают поливинилформаль, поливинилэтаналь, поливинилбутираль и др. Катализаторами этой реакции служат кислоты.

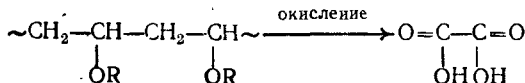
Можно синтезировать эти ацетали непосредственно из поливинилацетата, совмещая алкоголиз и ацеталирование в одной операции; варьируя условия синтеза, можно получить полимеры с различным содержанием ацетальных, гидроксильных и ацетильных групп, обладающие тем или иным комплексом свойств. Чем длиннее цепь радикала R, тем меньше теплостойкость и температура стеклования полимера.

Поливинилацетали служат для производства высококачественных изоляционных лаков, прочных, прозрачных и гибких пленок, для склейки силикатных стекол при изготовлении трехслойного безосколочного стекла — триплекса. Особое значение имеют конструкционные клеи на основе поливинилбутираля и терморезистивных смол (фенолоальдегидные, меламиноальдегидные), которые весьма прочно соединяют металлы, пластмассы, дерево, силикатные материалы и т. д.

Простые эфиры поливинилового спирта [29, 30]. Перекиси не инициируют полимеризацию простых виниловых эфиров. Это объясняется, по-видимому, тем, что +С-эффект заместителя OR, действуя сильнее, чем —I-эффект его, дезактивирует растущие радикалы, играющие главную роль при радикальном механизме. Тот же +С-эффект, приводящий к стабилизации растущего катиона и усилению нуклеофильности двойной связи эфира, благоприятствует катионной полимеризации, но затрудняет анионную:



Полимеризацию простых виниловых эфиров обычно проводят под действием кислот и катализаторов Фриделя — Крафта (AlCl₃, BF₃ и др.) в среде таких разбавителей, как пропан. Полимеры имеют структуру «голова к хвосту», что подтверждается их окислением в щавелевую кислоту:



В зависимости от структуры и молекулярной массы полимеры могут быть жидкими и обладать хорошими адгезионными свойствами или твердыми (хрупкими или каучукоподобными). Для получения высокомолекулярных продуктов полимеризацию необходимо проводить при температурах порядка -40°C .

Техническое значение имеют сополимеры простых виниловых эфиров с производными малеиновой и акриловой кислот, винилхлоридом, винилацетатом, хлористым винилиденом и др. Сополимеризация протекает по радикальному механизму в присутствии перекисей и обычно проводится в эмульсии. Введение остатков виниловых эфиров в макромолекулу, являясь своего рода «внутренней пластификацией», делает полимеры эластичными и гибкими. В частности, сополимеры простых виниловых эфиров с производными акриловой кислоты (эфиры, нитрил) имеют каучукоподобный характер и применяются для производства искусственной кожи, отделки тканей и в производстве технических резин. С точки зрения синтеза химически активных полимеров значительный интерес представляют простые виниловые эфиры, содержащие дополнительные функциональные группы [31].

Акрилаты [32, 33]. К этой группе относятся полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот и их эфиров, акрилонитрила, акриламида и некоторых других производных. В промышленности полимеризация этих мономеров осуществляется в присутствии перекиси бензоила или водорастворимых перекисных соединений блочным, эмульсионным или суспензионными методами. Акриламид обычно полимеризуют в водном растворе.

При получении органического стекла («плексиглас») из метилметакрилата раствор перекиси бензоила в мономере, содержащем 5—15% пластификатора для уменьшения хрупкости, перемешивается на холоду до образования вязкого формовочного, который потом заливается в форму и нагревается до отвердевания. Формполимер можно также приготовить путем растворения небольшого количества полимера в мономере. Эмульсионная полимеризация акрилатов и метакрилатов проводится в присутствии водорастворимых перекисей или персульфатов; в последнем случае не требуются специальные эмульгаторы. При бисерной полимеризации стабилизаторами служат полиакриловая и полиметакриловая кислоты, поливиниловый спирт и др., а инициатором — перекись бензоила.

Обнаружение в продуктах деструкции полиметилметакрилата эфира метилглютаровой кислоты дает основание приписывать полиакрилатам строение «голова к хвосту». По другим данным, полиакриловые эфиры построены по принципу «голова к голове».

Некоторые полимерные метакрилаты (например, полиметилметакрилат) при температуре около 400°C деполимеризуются с почти количественным выходом мономера. Совсем иначе ведут себя полимерные эфиры акриловой кислоты, которые при нагревании разлагаются с образованием темных жидких продуктов окисления сложного состава (с. 635).

Технические полимерные акрилаты имеют различные молекулярные массы, величина которых определяется природой полимера, условиями полимеризации и назначением полимера. У полимеров, полученных блочным методом, молекулярная масса обычно выше 200 тыс., а у прессовочных материалов она колеблется от 40 до 200 тыс. Обычные полиакрилаты имеют аморфное строение и не кристаллизуются при растяжении.

В зависимости от природы спиртового остатка эфира и заместителя при α -углеродном атоме мономера полимеры могут быть мягкими и эластичными (полибутилметакрилат, полиэтилакрилат) или твердыми и жесткими (полиметилметакрилат). Температура стеклования полиакрилатов меньше, чем у полиметакрилатов, и падает с возрастанием величины нормальной цепи спиртового остатка; разветвление и циклизация спиртового остатка увеличивают эту температуру. Мягкие полимеры с низкой температурой стеклования используются в производстве морозостойких изделий, жесткие полимеры применяются как прозрачный конструкционный материал.

Растворимость, совместимость с пластификаторами, водостойкость и химическая стойкость полиакрилатов зависят от перечисленных структурных факторов; типичными растворителями полиакрилатов являются ароматические углеводороды, сложные эфиры и хлорпроизводные.

Хотя прозрачность этих полимеров значительно больше, чем у силикатных стекол, особенно в ультрафиолетовой области, поверхностная твердость меньше (легче царапаются).

Листовое органическое стекло легко перерабатывается методом вакуумного формования, сохраняя при этом полированную поверхность. Также пригодны и выдувание с одновременной вытяжкой. Трубы длиной до 4 м и диаметром до 500 мм изготавливают путем внесения вязкотекучего раствора полимера в мономере в быстро вращающуюся форму, нагретую до 110—160°C (центробежное литье); формование происходит в результате прижатия материала к стенке формы центробежной силой. Высокая вязкость и температура пластического течения полиметилметакрилата затрудняют переработку его методом литья под давлением, но хороших результатов можно добиться, применяя сополимеры метилметакрилата со стиролом, обладающие большой текучестью.

Полиметилметакрилат благодаря низкой плотности (1,18 г/см³), легкой формовости и малой хрупкости (прочность на удар практически постоянна в пределах от -180 до +60°C) широко используется для остекления самолетов; он также применяется для изготовления оптических систем [34], предметов широкого потребления, протезов, медицинского оборудования и в качестве предохранительных стекол приборов.

Мягкие материалы на основе эмульсионных полимеров бутилметакрилата, этил-, пропил- и бутилакрилатов и сополимеров акрилатов с метилметакрилатом не нуждаются в специальных пластификаторах и пригодны для изготовления гибких шлангов,

тубок и т. д. Синтетические полиакриловые латексы служат для пропитки ткани, дерева, бумаги, обработки кожи и производства ее заменителей.

На основе полимеров цианакриловых эфиров $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ получают составы [35], прочно, моментально и на холоду склеивающие кости, живые ткани и т. д. («Циакрин»); большим достоинством таких клеев является их способность постепенно рассасываться в организме вследствие гидролиза полимера.

Вырабатываемые в США (лактопрены, акрилон) и Японии (тайсан, акрон) акрилатные каучуки, представляющие собой сополимеры этилакрилата с 2-хлорэтилвиниловым эфиром или бутилакрилата с акрилонитрилом, отличаются высокой термостойкостью, стойки к озону, минеральным маслам, ультрафиолетовым лучам, многократному изгибу и т. д.

В настоящее время в различных странах выпускается около 30 марок нитрильных каучуков, представляющих собой эмульсионные сополимеры бутадиена с акрилонитрилом. Характерной особенностью этих каучуков, известных в СССР под общим названием СКН, является их высокая масло- и бензостойкость, сопротивление истиранию и теплостойкость, уступающая только кремнийорганическим каучукам.

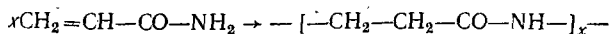
Сополимеры метилметакрилата с аллилакрилатом или винилметакрилатом представляют собой неплавкие и нерастворимые в стекла, теплостойкости и твердость которых выше, чем у обычного органического стекла.

Полиакрилонитрил служит для производства синтетического волокна, известного под названиями нитрон [36] (СССР) и орлон (США). Полимеризация акрилонитрида проводится в водных растворах под действием водорастворимых инициаторов (окислительно-восстановительные), а прядение — путем переработки растворов полимера в $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. Волокно нитрон отличается высокой светостойкостью, эластичностью, малой теплопроводностью и внешним сходством с шерстью; оно может быть использовано в чистом виде или в смеси с шерстью (штпельное волокно) для изготовления тканей, трикотажа и искусственного меха. Производятся также синтетические волокна на основе сополимеров акрилонитрила с винилхлоридом, винилацетатом, винилпиридином и другими мономерами — Виньон, Дайнел, Акрилан и др. (США).

Водные растворы полиакриламида, обычно получаемого радикальной полимеризацией акриламида в воде, используются в качестве структурообразователя почвы и как коагулянт для извлечения ценных веществ из промышленных вод [37]. Полиакриламидные гели, представляющие собой сшитые сополимеры N, N'-метилен-бис-акриламида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ с акриламидом применяются для электрофоретического разделения белков [38] и в гельхроматографии.

В присутствии сильных оснований (натрий, алкоголяты) акриламид полимеризуется по механизму, напоминающему анионную

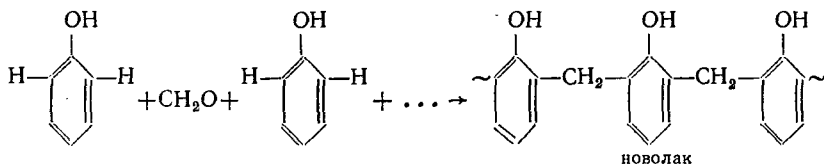
полимеризацию капролактама (с. 215), с миграцией водорода от азота к группе СН:



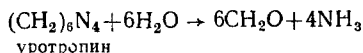
Полиамидная структура была подтверждена образованием $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ при гидролизе полимера.

Фенопласты [39]. Среди фенопластов наиболее широкое применение нашли продукты поликонденсации фенола с формальдегидом (в виде формалина, параформальдегида) или уротропином. Используют также и другие фенолы (крезолы, ксиленолы, многоатомные фенолы) и альдегиды (фурфурол).

Поликонденсация проводится в присутствии кислых (соляная, серная, щавелевая и другие кислоты) или щелочных катализаторов (аммиак, едкий натр, едкий барий). При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер — *новолак*, цепь которого содержит приблизительно десять фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми мостиками:

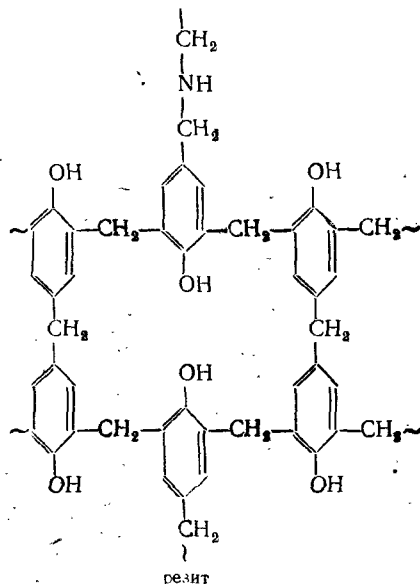


Новолаки представляют собой термопластичные полимеры, не способные сами по себе переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, но превращающиеся в трехмерный полимер при нагревании их с дополнительной порцией альдегида в щелочной среде. В производстве для этой цели часто сплавляют на вальцах новолак с гексаметилентетрамином (уротропин), который при дальнейшем нагревании разлагается на аммиак, служащий катализатором, и формальдегид, «сшивающий» цепи между собой:



При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида получаются в начальной стадии поликонденсации линейные цепи резолы, которые при дополнительном нагревании «сшиваются» между собой за счет групп CH_2OH , находящихся в паре-положении фенольного кольца, с образованием трехмерного полимера* (резит):

* В резите, полученном с участием уротропина, обнаружено наряду с метиленовыми мостиками небольшое число поперечных связей $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ (см. формулу).



Таким образом, резоны являются терморезактивными полимерами.

Фенолоальдегидные полимеры применяются главным образом в виде прессовочных композиций с различными наполнителями, а также для производства лаков и клея.

При приготовлении пресс-порошков из новолаков последние смешивают и сплавляют в измельченном виде на горячих вальцах с гексаметилентетрамином, наполнителями и пигментами, а полученную массу снова измельчают. Во время горячего прессования полимер в порошке плавится, а затем, реагируя с гексаметилентетрамином, переходит в неплавкое состояние с образованием монолитного изделия.

Эта особенность фенопластов и ряда подобных им полимерных материалов имеет очень большое значение для промышленности. С одной стороны, полимер должен быть растворимым и формоваться при возможно более низких температурах, только тогда его переработка в изделия будет удобна и экономически выгодна. С другой стороны, от полимерных изделий требуются максимальная прочность, термостойкость (тугоплавкость) и химическая стойкость. Удовлетворение этих противоположных требований становится возможным вследствие того, что процесс формования изделий сопровождается химической реакцией сшивания макромолекул в трехмерный полимер (химическое формование).

При производстве слоистых или намоточных материалов бумаги, ткань или шпон пропитывают растворами или эмульсиями резонов; можно также пользоваться расплавленным полимером. Для изготовления древесностружечных плит — заменителя цельной древесины в строительстве и мебельной промышленности — наполнителем служат отходы деревообрабатывающих предприя-

тий. Так как содержание смолы в таких плитах не превышает 10%, они имеют невысокую стоимость. Применяемые в химическом машиностроении фаолит (СССР) и хавег (ГДР, ФРГ, США) изготавливаются на основе резолов с асбестовым наполнителем.

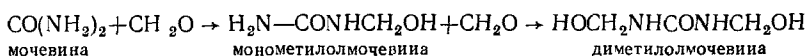
В производстве литевых фенопластов еще жидкий, но высушенный резол заливается в разъемные формы, где нагревается до окончательного твердения. Полученные таким образом блоки перерабатываются в изделия механическим путем.

Фенольноальдегидные композиции применяются для изготовления электротехнических деталей, футляров, корпусов и крышек приборов, телефонных аппаратов, текстолитовых шестеренок и подшипников, дверных ручек и т. д. Если не требуется светлая окраска, фенопласты пригодны для получения изделий широкого потребления. В сочетании с другими компонентами фенольноальдегидные полимеры дают кислотостойкие клеи и лаки (бакелитовый лак).

Фенопласты негорючи, термостойки, атмосферостойки и отличаются хорошими механическими свойствами. Будучи кислотостойкими, они довольно быстро разрушаются щелочами.

Аминопласты [40]. К этой группе полимеров относятся продукты поликонденсации формальдегида с мочевиной, тиомочвиной, дициандиамидом, меламином и другими азотсодержащими веществами. Техническое значение имеют главным образом мочевиноформальдегидные (карбамидные) и меламиноформальдегидные полимеры. За последние годы повысился интерес к мочевинофурфурольным полимерам.

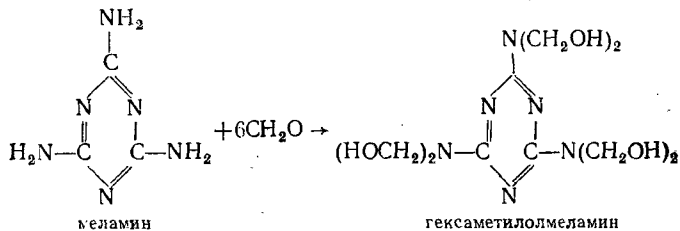
Реакция поликонденсации ведется обычно в кислой среде; характер получаемого полимера зависит от pH среды и соотношения альдегида и второго компонента (мочевина, меламин и др.). Сначала в результате взаимодействия альдегида с группами NH₂ образуются метилольные производные:



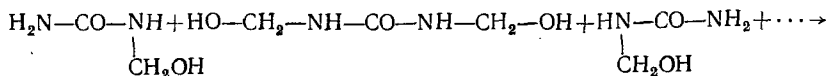
мочевина

монометилломочевина

диметилломочевина



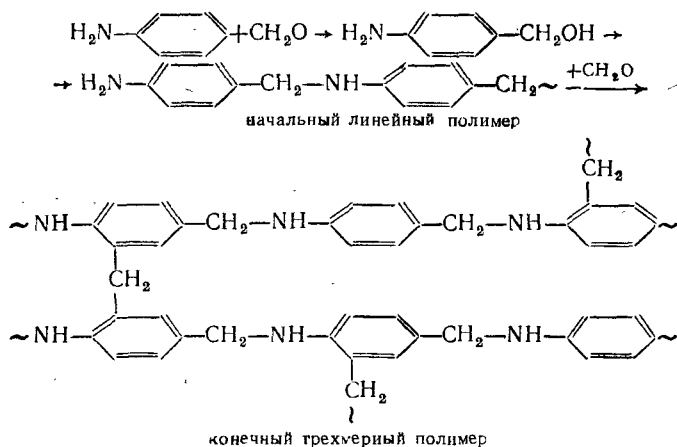
Дальнейший процесс поликонденсации протекает за счет реакции метилольных групп друг с другом или с атомами водорода при азоте и приводит к образованию линейных полимеров, которые затем переходят в трехмерные:



костью, этот недостаток не присущ меламиноформальдегидным, которые к тому же отличаются высокими физико-механическими и диэлектрическими свойствами.

Растворы карбамидных полимеров с успехом заменяют животный (столярный) клей в производстве фанеры; ткани, пропитанные очень слабыми растворами этих полимеров или соответствующих полиметилольных производных*, приобретают свойство несминаемости. В сочетании с полиэфирными полимерами мочевиноформальдегидные полимеры дают гибкие лаковые пленки. Меламиноформальдегидные полимеры, модифицированные путем эфиризации метилольных групп спиртами или при помощи полиэфирных полимеров и высыхающих масел, отличаются прозрачностью, термостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Аналогичным образом модифицируют карбамидные полимеры.

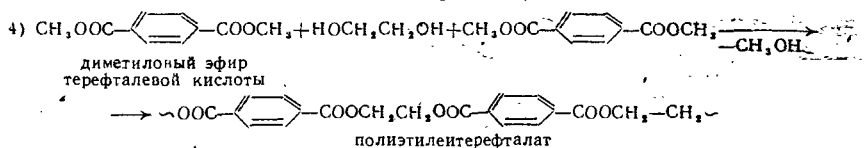
К аминопластам примыкают продукты поликонденсации анилина с формальдегидом в сильнокислой среде:



Эти полимеры обычно применяются без наполнителя и обладают хорошими диэлектрическими свойствами, водостойкостью и прочностью, но термостойкость их сравнительно низка. При замене формальдегида фурфуролом образуются полимеры более сложного строения, нашедшие применение в дорожном строительстве. Разрыхленная почва перемешивается с исходными мономерами. Образующийся на холоду полимер связывает частицы почвы в довольно прочную массу.

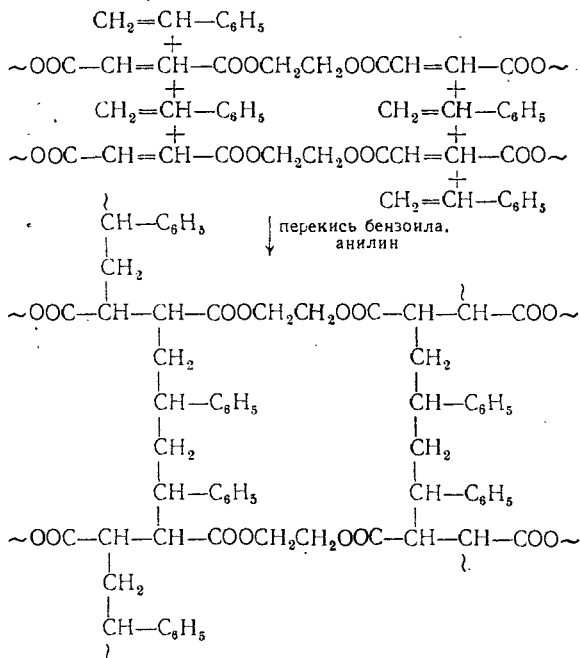
Полиэфирные полимеры (алкидные) [42]. Полиэфирные полимеры синтезируются путем поликонденсации многоосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами. Среди кислотных компонентов наибольшее значение имеют фталевая кислота

* Взаимодействуя, например, с группами OH целлюлозы, они вызывают частичное сшивание макромолекул и увеличение жесткости (упругости) волокна.



Начальное образование линейной цепи в реакции связано с тем, что менее активные вторичные гидроксильные группы вступают в реакцию позже, чем первичные.

Сетчатые полимеры могут быть получены из линейных ненасыщенных полиэфирных полимеров [43] при сополимеризации их с обычными мономерами (например, стирол*):



Можно менять свойства полиэфиров в широких пределах путем сополиконденсации различных двухосновных кислот и многоатомных спиртов. На характер линейных полиэфиров оказывают сильное влияние регулярно расположенные по цепи макромолекулы дипольные группы ($-\text{O}-\text{CO}-$). Чем ближе друг к другу функциональные группы в исходных мономерях, тем меньше расстояние между дипольными группами и больше их «концентрация» в цепи, тем сильнее межмолекулярные силы, жестче поли-

* Заменяя стирол менее летучими непредельными олигомерами, диметакрилатами или дивинилдипинатом, можно сократить потери во время реакции и одновременно варьировать свойства сополимера за счет изменения длины мостиков.

мер и выше его температура плавления. Наоборот, с возрастанием этого расстояния увеличиваются эластичность и растяжимость при одновременном падении температуры плавления. Линейные полиэферы регулярного строения без больших разветвлений в макромолекуле способны кристаллизоваться и в кристаллическом состоянии имеют довольно четкую температуру плавления и высокую разрывную прочность.

Действие поперечных мостиков в трехмерных полиэфирах во многом сходно с взаимодействием полярных групп линейных полимеров. Чем меньше расстояние между мостиками, тем больше твердость, термостойкость, жесткость и прочность полимера и ниже набухаемость в растворителях.

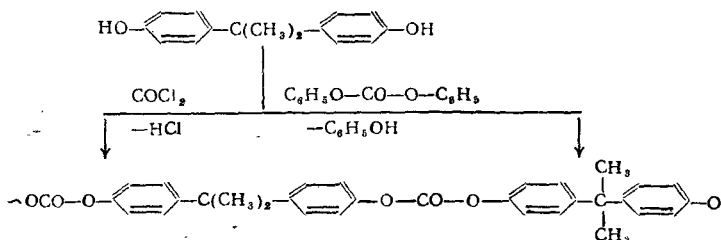
Продукты поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином — глифталевые полимеры [44] используются в лакокрасочной промышленности, а в сочетании со слюдой — для получения тепло- и дугостойкого изоляционного материала миканита (СССР). При этом учитывается способность начального полимера растворяться в доступных растворителях и переходить в неплавкое состояние при нагревании после нанесения покрытия и удаления растворителя. В глифталевые полимеры можно вводить непредельные жирные кислоты льняного масла, ускоряющие высыхание пленки, канфоль, касторовое масло и другие подобные им модифицирующие вещества. Такие лаки в смеси с эфирами целлюлозы или без них служат для пропитки изоляции в электротехнике, для покраски автомашин (автонитроэмали), железнодорожных вагонов, самолетов, станков, мебели и т. д.

Растворимость ненасыщенных полиэфиров в стироле, с которыми они сополимеризуются без нагревания под влиянием окислительно-восстановительных систем, дает возможность изготовлять из них лаки холодной сушки [45], эти лаки состоят практически нацело из одного пленкообразующего и не требуют удаления растворителя. Сочетание растворов полиэфиров в стироле со стеклотканью или со стеклянным волокном позволяет производить стеклопласты, не уступающие по прочности стали, но со значительно меньшей плотностью. Из подобных материалов при помощи несложной технологии, на холоду при давлениях, не превышающих 2—3 атм, формуют такие крупногабаритные предметы, как фюзеляжи самолетов, лодки, кузова автомашин, ванны и т. д.

Прядение волокна на основе полиэтилентерефталата (лавсан — СССР, терилен — Англия) осуществляется из расплава с последующей вытяжкой при 80—120°C. Волокно обладает высокой механической прочностью и большой устойчивостью к действию повышенных температур, света, истирания и окислителей [46]. Лавсан является полноценным заменителем натуральной шерсти. Пленки из него при очень малой толщине весьма прочны.

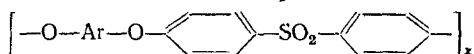
К полиэфирным полимерам относятся полиарилаты [47, 48], макромолекула которых построена из остатков двухатомных фенолов и двухосновных кислот; наиболее широкое применение в промышленности нашли поликарбонаты [49] (дифлон — СССР, макро-

лон — ФРГ), синтезируемые поликонденсацией на границе раздела фаз или в растворе, а также методом переэтерификации:



В некоторых полиарилатах большая механическая прочность сочетается с повышенной теплостойкостью, жесткостью, стабильностью размеров, устойчивостью к ультрафиолетовым лучам и ионизирующему облучению, что связано с особенностями строения макромолекулы (наличие ароматических колец, объемистых четырехзамещенных атомов углерода) и сильным межцепным взаимодействием.

К полимерам, близким по строению и свойствам к поликарбонатам, но менее склонным к ползучести, относятся полиэфирсульфоны строения

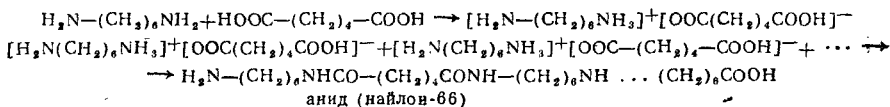


Полиамиды и полиуретаны [50—53]. Для синтеза полиамидов в промышленности пользуются тремя методами:

- 1) поликонденсация диаминов с двухосновными кислотами;
- 2) поликонденсация ω-аминокислот;
- 3) полимеризация лактамов.

Наиболее широкое применение нашли продукты поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (анид — СССР, найлон — США) и полимеры капролактама (капрон — СССР, перлон — ФРГ, найлон-6 — США). Примером второго метода может служить поликонденсация ω-аминоэнантовой и ω-аминоундекановой кислот (энант — СССР, рильсан — Франция).

Для обеспечения строгой эквивалентности адипиновой кислоты и гексаметилендиамина сначала готовят их соль (соль АГ) путем смешения реагирующих веществ в метаноловом растворе, а затем нагревают водный раствор или суспензию (60—80%) очищенной соли в автоклаве:



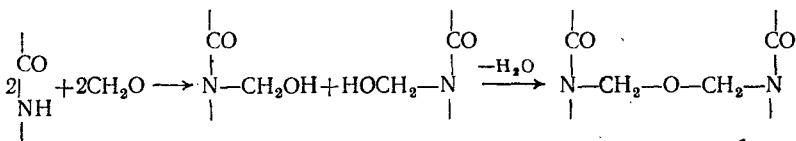
По окончании реакции расплавленный полиамид выдавливается из автоклава в виде непрерывной ленты, которая потом рубится на «крошку». Весь процесс поликонденсации и дальнейшие операции с расплавленным полимером проводятся в атмосфере

вытяжкой. Хотя полиамидные волокна прочнее натурального шелка, трикотаж и ткани, изготовленные из них, хуже с гигиенической точки зрения ввиду недостаточной гигроскопичности полимера. Полиамиды широко используются для производства технических тканей, канатов, рыболовных сетей. Шины с каркасом из полиамидного корда более долговечны, чем обычные, что объясняется большой стойкостью полиамидов к длительному действию высоких температур, развивающихся в шинах при движении автомашины.

Полиамиды перерабатываются в очень прочные изделия (трубы, шестеренки, стержни, пленки и т. д.) методами литья под давлением, прессования, штамповки и выдувания. Можно изготовить толстостенные детали весом до 50 кг из поликапроамида [54] (капролон — СССР) непосредственно во время анионной полимеризации капролактама, проводя ее в обогреваемых формах (160—200°C, 5—30 мин); так как температура реакции при этом выше температуры плавления полимера, получаемые изделия свободны от внутренних напряжений, пор и раковин.

Практическое применение нашли некоторые сополиамиды, отличающиеся повышенными по сравнению с обычными гомополиамидами термостойкостью (продукт совместной поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой и терефталевой кислотами) и растворимостью (поликонденсация соли АГ в присутствии капролактама*). Повышенной растворимостью также обладают полиамидоэфиры, синтезируемые сополимеризацией лактамов с лактонами, из соответствующих олигомеров (блок-сополимеры) и другими методами.

В более ограниченных масштабах полиамиды используют в производстве клеев и лаков. Обработывая полиамиды формальдегидом, получают метилолполиамиды, клеящие материалы, которые растворимы в водном спирте и способны отверждаться (сшиваться) за счет взаимодействия групп CH_2OH :



За последние годы резко возрос интерес к полиуретанам, на базе которых могут быть получены практически все типы технически ценных полимерных материалов [55—57]. В зависимости от числа концевых групп OH и NCO в исходных мономерах или олигомерах, природы и соотношения этих веществ, условий реакции, наличия катализаторов (амины, органические кислоты, металлоорганические соединения), пластификаторов и наполнителей синтезируют линейные, разветвленные и трехмерные полиме-

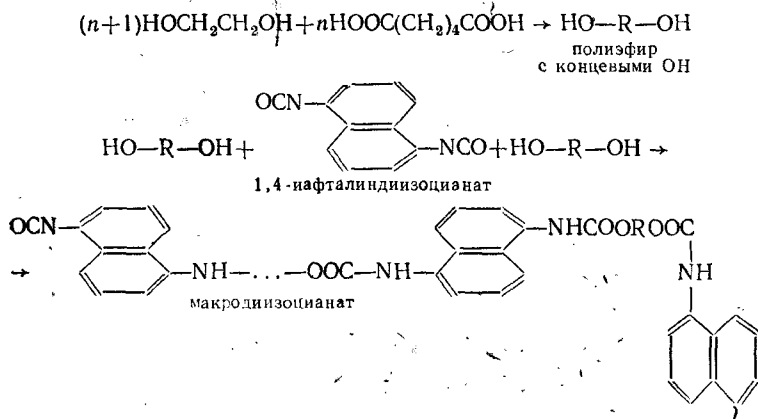
* Полученные при этом сополиамиды применяются в производстве полиамидной искусственной кожи и в некоторых других областях.

ры, сополиуретаны и блок-сополиуретаны, получают эластомеры, терморезистивные пресс-порошки, волокна (щетина, сети, технические ткани), искусственные кожи, жесткие и мягкие пенопласты, клеи, защитные покрытия с хорошей адгезией к металлам, резине, коже, бумаге и дереву и т. д. Большие возможности для модификации открывает реакция олигоуретанов с дитиолами, $O=P(CH_2OH)_3$, фторсодержащими олигомерами и т. д. Весьма перспективны полиуретановые латексы, которые можно приготовить диспергированием олигоуретанов в 3%-ной водной уксусной кислоте (удлинение макромолекулы за счет взаимодействия концевых групп NCO с водой — см. ниже).

Жесткость, эластичность, растворимость и температура плавления полиуретанов подчиняются тем же закономерностям, что и свойства полиамидов, они зависят от типа и распределения полярных групп в макромолекуле, от расстояния между ними. В большинстве случаев полиуретаны представляют собой высокоплавкие кристаллические полимеры, ориентирующиеся при вытяжке. Температура плавления их меньше, чем у полиамидов с тем же числом метиленовых групп. Полиуретаны уступают полиамамдам в механической прочности, но превосходят их морозостойкостью. Кроме того, они менее гигроскопичны.

Благодаря более низкой температуре плавления полиуретаны легче полиамидов перерабатываются в волокно и изделия методами сухого прядения, литья под давлением и прессования.

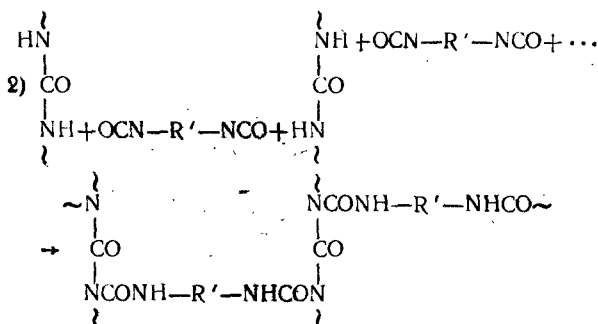
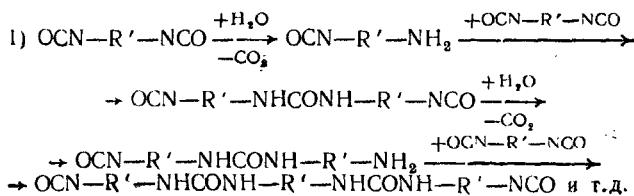
Особое значение имеют износостойчивые полиуретановые каучуки (вулколлан), которые относятся к полиэфируретанам; они могут быть синтезированы по схеме



Макродинизоцианат в дальнейшем условно обозначается $OCN-R'-NCO$.

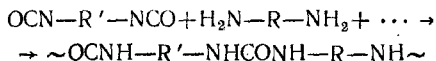
Вулканизация полимера производится водой; механизм этого процесса заключается, по-видимому, в следующем. Сначала происходит удлинение цепей в результате превращения одной из изоцианатных групп в аминогруппу, которая потом реагирует с изо-

цианатной группой другой цепи и т. д. Образовавшиеся таким образом карбамидные группы одних цепей в дальнейшем реагируют с изоцианатными группами других цепей, что и приводит к возникновению поперечных связей:



Обладая кроме износоустойчивости высоким сопротивлением разрыву и разрастанию трещин, стойкостью к озону, ультрафиолетовым лучам и маслам, полиуретановый каучук используется прежде всего для производства автомобильных и авиационных шин.

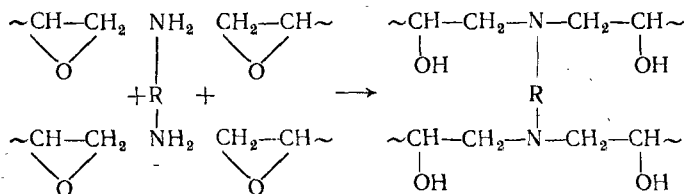
Для производства высокоэластичных волокон [58], например спандекс, ликра, вайрин (США), применяют полимеры, сходные по строению с невулканизованным вулкколланом, но так как макромолекулы слишком коротки для получения волокна, их удлиняют путем обработки полимера диаминами:



Эластичность полимера обеспечивается наличием в цепи его гибких полиэфирных блоков, а жесткие кристаллические блоки препятствуют перемещению макромолекул относительно друг друга (пластическое течение) при растягивании волокна.

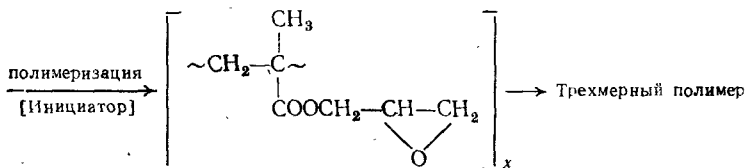
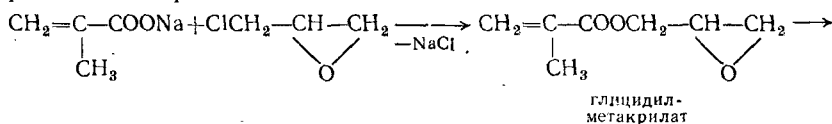
При взаимодействии низкомолекулярных полиэфиров (мол. масса 800—1000), имеющих концевые группы COOH , с диизоцианатами (с. 209) образующиеся полимеры вспениваются за счет выделяющегося при этом CO_2 (можно вызвать вспенивание добавлением воды, которая реагирует с группами NCO). Различные варианты подобных реакций широко используются в производстве пенополиуретанов [59] (поролон — СССР, мольтопрен — ФРГ),

фенилендиамин и др.), которые реагируют с эпоксидными группами за счет атомов водорода при азоте:



Можно заменить диамины другими соединениями с подвижными атомами водорода — полиамидами, фенолоальдегидными полимерами, макромолекулы которых содержат свободные группы OH, COOH, NH₂ (получение блок- и привитых сополимеров, эпоксидно-полиамидных клеев), а также инициаторами ионной полимеризации. При необходимости сочетают эпоксидные полимеры с высыхающими маслами, наполнителями и пластификаторами.

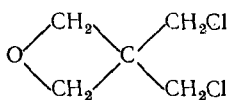
Полимеризуя или сополимеризуя непредельные эфиры глицидола с другими винильными мономерами, получают плавкие и растворимые высокомолекулярные эпоксидакрилаты [64], применяющиеся для производства ценных лакокрасочных покрытий и других целей; после нанесения или заливки они переводятся в трехмерные полимеры так же, как обычные эпоксиды:



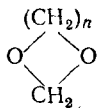
Прививая полиглицидилметакрилат к природным волокнистым материалам, можно сообщить им такие ценные качества, как способность связываться химически с красителями [65]. При катионной сополимеризации винильных мономеров с непредельными эпоксидными группами получают эпоксидные каучуки с боковыми ненасыщенными группами в макромолекуле, способные вулканизоваться обычными методами [25, с. 574].

Эпоксидные полимеры применяются для производства прессовочных композиций, крупногабаритных изделий на основе стеклопластов, клея [66], лаков и электроизоляционных материалов. Склеивка при помощи эпоксидных полимеров во многих случаях с успехом заменяет сварку металлов. Эпоксидные полимеры обладают эластичностью, твердостью и высокими диэлектрическими свойствами. Будучи безвредными для человека, они могут служить для защиты стенок консервной тары.

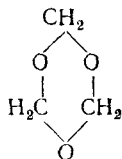
Большое практическое применение в последние годы также приобрели полимеры других циклических окисей, таких, как окиси этилена и пропилена, эпихлоргидрин, тетрагидрофуран, 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутан (I), циклические формали (II) и триоксан (III):



I



II



III

Промышленные полимеры окиси этилена делятся на две группы:

1. Полиэтиленгликоли с молекулярной массой до 40 000 (карбовакс — США), водорастворимые жидкие или воскообразные продукты, которые используются в качестве смачивателей, умягчителей и антистатиков в текстильной промышленности, как компонент моющих средств, в производстве уретановых каучуков.

2. Высокомолекулярные водорастворимые полимеры с молекулярной массой порядка 10^5 — 10^7 (полиокс — США; алкокс — Япония), из которых получают высокоэластичные нити и пленки*, защитные оболочки при микрокапсулировании (с. 77). Низкая токсичность этих полимеров обеспечила им широкое применение в качестве добавок (загустителей) в косметике, медицине и пищевой промышленности (при изготовлении мазей, таблеток и т. д.). Большой интерес представляет способность полиокса в незначительных концентрациях (0,001—0,003%) снижать гидродинамическое сопротивление при перекачивании растворов, пульпы и других жидкостей по трубопроводам.

Аналогичное применение нашли полипропиленгликоли, высокомолекулярные полипропиленоксиды, а также некоторые сополимеры органических окисей, среди которых хорошо известны поверхностно-активные блок-сополимеры окиси пропилена с окисью этилена (плюроники, тетроники — США, СКЭХГ-С — СССР).

Полимеры эпихлоргидрина и сополимеры его с окисью этилена [67; 68] (гидрин — США) обладают ценным комплексом свойств, не встречающимся у других взятых в отдельности каучуков (стойкость к растворителям и старению, огнестойкость, низкая газопроницаемость, легкость вулканизации диаминами и т. д.).

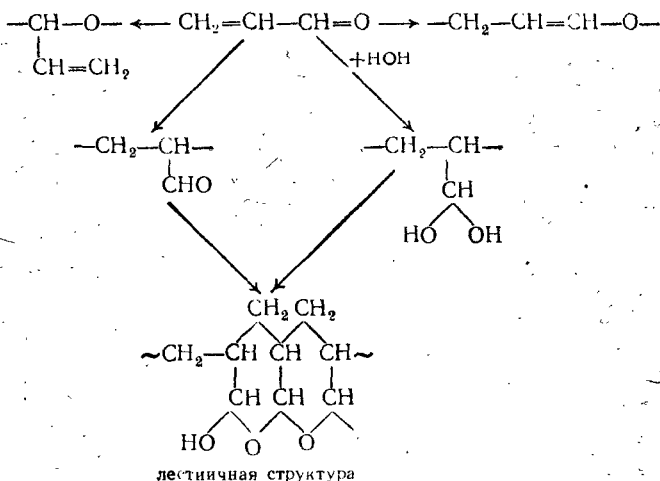
Полимер 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана [69] (пентапласт — СССР; пефтон — США) применяется для литья под давлением и получения ориентированных пленок; при иницировании полимеризации триизобутилалюминием образуются продукты с очень узким молекулярномассовым распределением ($M_w/\bar{M}_n = 1,09$).

* Незначительная усадка при полимеризации окиси этилена позволяет получать из нее прочные покрытия без трещин.

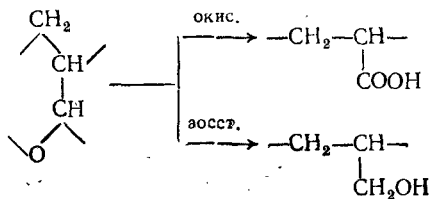
ностью, стойкостью к органическим растворителям и хорошими диэлектрическими свойствами.

Ценные свойства полимеров и сополимеров формальдегида делают их очень перспективными материалами не только в качестве заменителей цветных металлов и стали (подшипники, не требующие смазки, шестеренки, детали электрических часов и т. д.), но и для производства волокна, пленок и изделий широкого потребления.

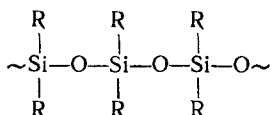
За последние годы значительно возрос интерес к полиакролеину, отличающемуся высокой химической активностью (с. 609) и получающемуся полимеризацией акролеина в присутствии радикальных и ионных инициаторов. При этом, как указывают спектральные исследования, возможно протекание реакции по группе $C=O$, связи $C=C$ и с участием воды:



В тех случаях когда вместо внутримолекулярной связи $C—O—C$, приводящей к лестничной структуре, возникает аналогичная межмолекулярная связь, образуются сетчатые полимеры типа дисакрила. Соотношение различных структур в макромолекуле колеблется в широких пределах в зависимости от условий полимеризации. Хотя содержание свободных групп CHO обычно невелико, многие из структурных единиц полимера в определенных условиях легко вступают в реакции, характерные для альдегидов:

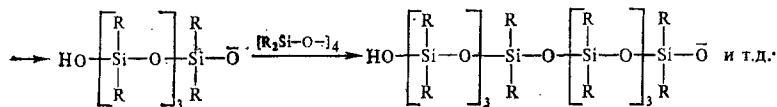
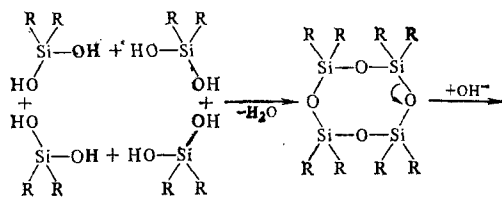
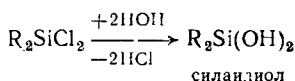


Кремнийорганические и другие элементарорганические полимеры [73—75]. Отличительная особенность этой группы полимеров состоит в том, что цепь макромолекулы построена из чередующихся атомов кремния и кислорода. Присутствие силоксановой связи —Si—O—Si— сближает эти вещества с такими неорганическими полимерами, как кремнезем, кварц, асбест, и природными силикатами, придавая кремнийорганическим полимерам большую теплостойкость; с другой стороны, благодаря наличию боковых алкильных или арильных групп, связанных с атомами кремния силоксановой цепи, такие высокомолекулярные соединения во многом похожи на другие органические полимеры:



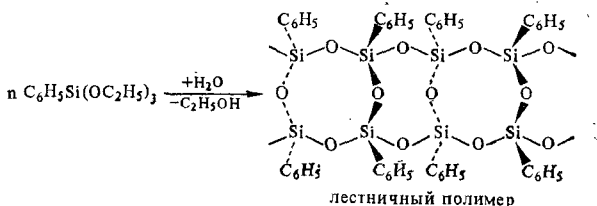
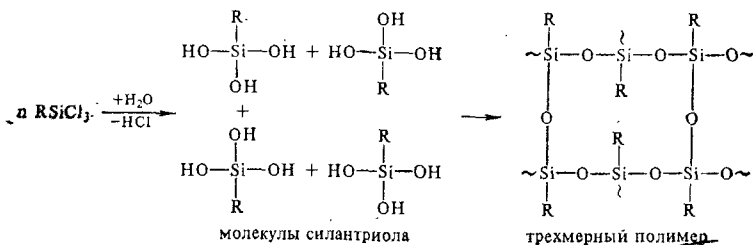
Другими словами, эти соединения сочетают в себе свойства органических и неорганических веществ.

Промышленное производство кремнийорганических или силиконовых каучуков (марки СКТ, СКТВ и др.— СССР; силастомеры — Англия; силопрены — Япония) сводится к гидролитической поликонденсации хлоралкил- и хлорарилсиланов в циклосилоксаны и последующей ионной полимеризации их в присутствии протонных кислот, оснований и т. д.:

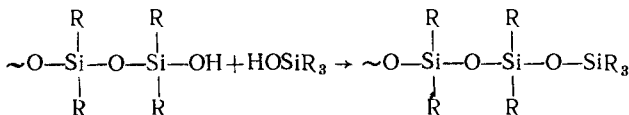


Наиболее широкое распространение нашли силиконовые каучуки типа СКТВ, получаемые из смеси диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана и содержащие около 1% метилвинилсилоксановых звеньев; наличие винильных групп упрощает дальнейшую вулканизацию (сшивание), которая обычно проводится с помощью перекисей. Невулканизованные каучуки представляют собой желеподобную массу без запаха и вкуса с молекулярной массой 3—8·10⁵ и широким молекулярномассовым распределением ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3 \div 8$), растворимую в некоторых органических растворителях.

Для синтеза кремнийорганических полимеров также применяют мономеры, содержащие вместо хлора аминогруппы, OR, OOCR, связь Si — H и др. Если функциональность равна трем, то гидролитическая поликонденсация приводит к образованию трехмерного, или лестничного, полимера (образованию лестничного полимера благоприятствуют заместители больших размеров):



При использовании различных смесей би- и трифункциональных мономеров можно получить трехмерные полимеры с желаемой плотностью сетки. Для регулирования длины силоксановой цепи в реакционную смесь вводят монофункциональные органосилонолы:



Если доля их сравнительно велика, образуются нелетучие кремнийорганические жидкости, применяющиеся в высоковакуумных диффузионных насосах (вместо токсичной ртути), в амортизирующих устройствах («жидкие пружины»), в качестве антиадгезионных смазок, пеногасителей и т. д.

Кремнийорганические полимеры практически устойчивы до температуры 250°C, а кремнийорганические каучуки сохраняют эластичность вплоть до -65°C и ниже. Они не кристаллизуются, а благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию цепей обладают небольшой механической прочностью.

Неполярные боковые группы и симметричность макромолекулы кремнийорганических полимеров придают им большую гидрофоб-

ность и высокие диэлектрические свойства, мало меняющиеся с температурой. Так, при обработке кожи, ткани, бумаги, картона, строительных и других материалов трихлоралкилсиланами * молекулы мономера реагируют с OH , NH_2 и другими функциональными группами на поверхности материала, а также с адсорбированной водой, образуя тончайший слой полимера, у которого гидрофобные углеводородные радикалы направлены наружу (рис. 68), и обработанный продукт становится «водоотталкивающим».

Для производства пластических масс применяют термореактивные полимеры, получаемые при низких температурах в присутст-

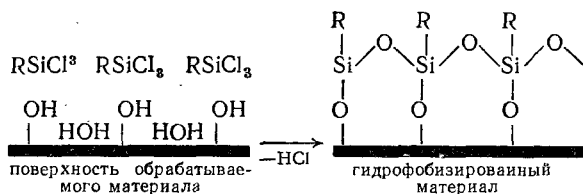


Рис. 68. Схема гидрофобизации алкилтрихлорсиланами

вии растворителя: после пропитки наполнителя (стеклоткань, слюда, бумага, асбест, обычная ткань) полимером переводят его в неплавкое состояние при горячем прессовании ($170\text{--}195^\circ\text{C}$). Сшивание происходит за счет свободных гидроксильных групп.

Вводя в сшитые кремнийорганические эластомеры химически активные группы (остатки четвертичных аммонийных оснований, эпоксидные группы) с последующей обработкой полученных продуктов гепарином (см. с. 571), получают привитые сополимеры, не вызывающие свертывания крови (тромбоз). Такие «гепаринизированные» полимеры используются для изготовления артерий, сердечных клапанов и других искусственных органов человека [77].

Из кремнийорганических полимеров, содержащих полярные группы (OH , OR и др.), которые улучшают их адгезионные свойства, получают термостойкие клеи [78], липкие ленты [79] и защитные лакокрасочные покрытия.

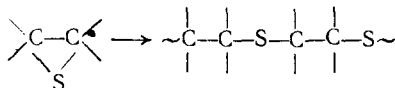
При помощи методов, напоминающих синтез полиорганосилоксанов, можно получить полимеры, содержащие связи $-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$

(полиорганосилазаны) или $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$ (полиорганосилок-

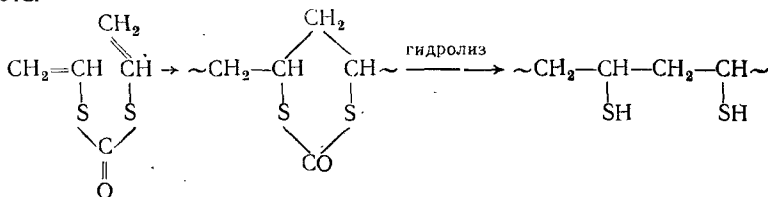
* Такая обработка, не снижая проницаемости для паров воды и воздуха, улучшает теплоизоляционные свойства, устраняет опасность замерзания воды в порах материала, повышает устойчивость его к обледенению (придает «криофобность»), истиранию, загрязнению и т. д. Подробнее о «криофобности» этих полимеров см. [76].

саны, благоприятствующие концентрированию солнечной энергии в гелиотехнических энергетических установках), а также полиэлемент-органосилоксаны, в цепь макромолекулы которых входят наряду с кремнием и другие элементы [80, 81]. Из перечисленных полимеров практическое значение имеют полиборорганосилоксаны (самосклеивающиеся резины), полиалюмоорганосилоксаны (катализаторы) и полтитанорганосилоксаны (термостойкие резины).

Все большее внимание привлекают к себе серусодержащие и фосфорорганические полимеры [82—84]. К ним относятся прежде всего полиалкиленсульфиды (полимеры с низкой температурой стеклования и повышенной стойкостью к радиации, эластомеры), которые получают полимеризацией циклических сульфидов [85] в присутствии анионных инициаторов (натрий-нафталин, бутиллитий):



Поливинилмеркаптан, получаемый, например, гидролизом продукта циклополимеризации S,S-дивинилового эфира тиоугольной кислоты



является активным ингибитором действия радиоактивного облучения, защищающим живой организм, и редокс-полимером. Высокомолекулярные соединения, содержащие фосфор в главной или боковой цепи макромолекулы, самозатухают при удалении образца из пламени; многие из них негорючи. К фосфорсодержащим полимерам относятся такие физиологически активные высокомолекулярные соединения, как нуклеиновые кислоты.

Проблема создания теплостойких полимеров [86]. В связи с запросами авиации, радиотехники и ракетной техники проблема создания теплостойких полимерных материалов приобрела особую актуальность. Такие материалы должны обладать хорошей теплостойкостью, измеряемой предельной температурой, при которой полимер еще выдерживает приложенную нагрузку, и большой термостабильностью (термостойкостью), определяемой прочностью связи между атомами макромолекулы.

О термостабильности и влиянии различных факторов на нее обычно судят по изменению массы образца в зависимости от температуры или времени нагревания (термогравиметрия) [87]. Для этой цели можно пользоваться также термомеханическим методом.

Температура размягчения (плавления) полимера, от которой в первую очередь зависит его теплостойкость, тесно связана со

строением мономерного звена макромолекулы, с природой атомов, входящих в ее состав, со строением ее цепи и со структурой полимера в целом. Введение в цепь циклов, повышающих ее жесткость, и групп, усиливающих межмолекулярное притяжение (группы, обуславливающие возникновение водородной связи, полярные заместители), увеличивает температуру размягчения. Большое значение также имеет регулярность строения макромолекул, обеспечивающая хорошую упаковку их и кристаллизацию полимера; однако во избежание хрупкости необходимо, чтобы в состав полимера входила наряду с жесткими структурными элементами известная доля гибких.

Термостабильность достигается введением в полимерную молекулу сопряженных двойных и тройных связей и заменой связей $C_{ал} - C_{ал}$ более прочными ($C_{ар} - C_{ар}$, $B-O$, $B-N$, $Si-O$ и т. д.)*. Необходимо также исключить опасность отщепления HCl , H_2O и подобных им веществ, что обычно наблюдается, когда атомы водорода или группы, соединяющиеся с ним, расположены у соседних атомов углерода (поливиниловый спирт, поливинилхлорид и т. д.).

Большое влияние на термостабильность полимера оказывает строение макромолекулы. Если в линейных полимерах достаточно одного разрыва в цепи для распада ее на две части, то в лестнич-

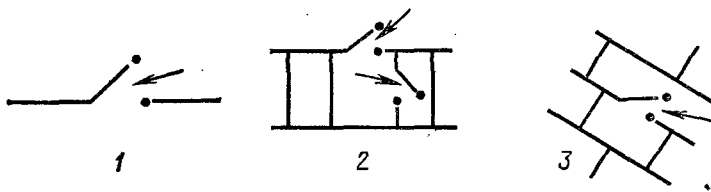


Рис. 69. Расщепление цепи линейных (1), лестничных (2) и трехмерных (3) полимеров при высоких температурах (место разрыва обозначено стрелкой)

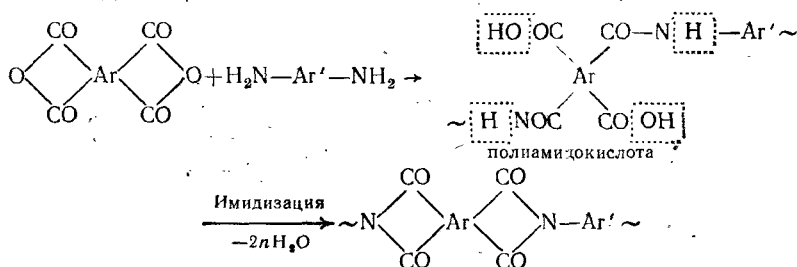
ных и трехмерных или паркетных полимерах оборванные радикальные концы, связанные с остальной частью макромолекулы, лишены возможности удалиться друг от друга на значительное расстояние, они могут рекомбинировать — эффект клетки — с восстановлением исходной структуры и рассеянием ранее поглощенной тепловой энергии (рис. 69). Для разрушения таких макромолекул необходимо хотя бы два одновременных разрыва в различных цепях, что значительно менее вероятно и требует большего расхода тепла (более высокой температуры), чем разрыв одной связи; в результате возрастает термостабильность полимера.

В настоящее время синтезированы полимеры, размягчающиеся при температурах около $500^{\circ}C$ и заметно разлагающиеся только

* В то время как энергия связи $C_{ал} - C_{ал}$ равняется всего 347 кДж/моль, у связей $C_{ар} - C_{ар}$, $B_{ар} - N_{ар}$, $B - O$, $C_{ар} - N$, $C_{ар} - O$, $Si - O$ она равна соответственно 409,6; 480,7; 474,4; 459,8; 447,3 и 443,1 кДж/моль.

при 500—600°C (полиметаллорганосилоксаны, полимеры, содержащие гетероциклы и ароматические остатки в цепи и т. д.) [86, 88]. Однако во многих случаях такие полимеры оказались слишком хрупкими и не способными формоваться в изделия.

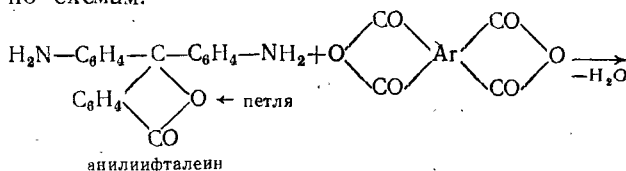
В этом отношении особый интерес представляют лестничные полимеры (и блок-лестничные, у которых макромолекула состоит из чередующихся линейных и лестничных блоков), совмещающих достоинства линейных (способность формоваться и растворяться*) и трехмерных полимеров (теплостойкость, прочность). В качестве примера можно привести полиимиды, которые относятся к *полигетероариленам* [89, 90], ароматические полимеры, содержащие гетероциклы в основных цепях. Их получают реакцией полициклоконденсации



(здесь Ag — 1,2,4,5-C₆H₂ и Ag' — *n*, *n'*-C₆H₄—O—C₆H₄).

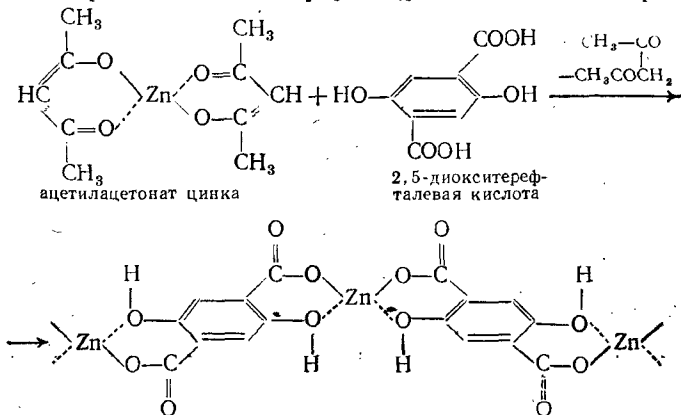
Так как полиамидиокислоты растворимы и плавки, из них можно формовать изделия, которые затем подвергаются имидизации. Полученные таким образом «Н-пленки» («Н-film»), будучи неплавкими и стойкими к радиации вследствие наличия ароматических циклов в макромолекуле, сохраняют гибкость и прочность при температурах от —200 до +400°C благодаря присутствию «шарнирных» связей С—О—С (некоторые полиимиды сохраняют гибкость вплоть до температуры жидкого гелия). На основе полиамидиокислот производят высокотемпературные лаки для изоляции электропроводов, а также волокно, которое можно длительное время эксплуатировать при 250°C.

В отличие от обычных полиимидов термостойкие «кардовые» полиимиды [91] [cardo — петля] и спирановые полимеры [86, с. 120] сохраняют растворимость после циклизации; они могут быть синтезированы по схемам:



* Отсутствие этих свойств у некоторых лестничных полимеров связано, вероятно, с частичным сшиванием в процессе синтеза; в таких случаях пользуются методами порошковой металлургии (спекание под давлением) или химического формования (промежуточный продукта реакции).

Реакции подобного рода могут быть использованы для соединения между собой макромолекул (сшивание) и обычных небольших молекул, содержащих хелатофоры (реакции поликоординации):



В реакции поликоординации низкомолекулярные вещества и металлы выступают в роли мономеров.

Клешневидные полимеры благодаря наличию металла в их составе отличаются стойкостью к повышенным температурам, огнестойкостью, а иногда обладают и полупроводниковыми свойствами [95], они устойчивы к гидролизу, поскольку в их образовании участвуют как ковалентные, так и координационные связи.

Сходны с клешневидными полимерами высокомолекулярные соединения, содержащие остатки ферроцена, и полимеры винильных производных металлов [96].

Многие полимеры, способные давать клешневидные соединения, содержат такие же группы, как и соответствующие им низкомолекулярные вещества (полимерные аналоги диметилглиоксима, трилонов, 8-оксихинолина, гексанитродифенила и т. д.). Некоторые из них могут быть использованы в ионообменных колонках (с. 582) как *селективные иониты* для концентрирования и разделения металлов [97, 98]. Для этого полимер должен содержать такие хелатофоры, которые избирательно связывают определенные катионы и потом отщепляют их в относительно мягких условиях, например при действии разбавленных кислот. Селективные иониты таят в себе неограниченные возможности для извлечения даже незначительных примесей металлов из сложных смесей и растворов. В частности, применение подобных ионитов позволило разработать экономически выгодный метод извлечения урана из руд, содержащих всего 0,5% урана.

В природе встречаются высокомолекулярные комплексобразующие соединения, у которых способность аккумулировать тяжелые металлы еще более ярко выражена. Так, концентрация ванадия в клетках некоторых живых организмов, извлекающих его из морской воды, в несколько миллионов раз выше, чем в морской воде.

В заключение следует отметить, что макромолекулярные комплексные соединения являются катализаторами* таких реакций, как разложение перекисей, окисление и восстановление, синтез 1,4-бутандиола из ацетилен и формальдегида, полимеризация винильных мономеров и т. д. По каталитической активности они часто превосходят низкомолекулярные аналоги, занимая промежуточное место между неорганическими катализаторами и ферментами. Среди высокомолекулярных катализаторов такого рода изучались полимеры, в состав которых входит скелет, сходный по строению с порфириновым, макромолекулярные ацетилацетонаты различных типов, полихелаты на основе полииосомикарбазидов, полиоксимов, полигидроксамовых кислот, полимерных трилонов, сополимеров стирола с винилпиколиновыми кислотами и т. д. Некоторые из названных веществ нашли промышленное применение (фирма Дюпон, США) при окислении альдегидов в кислоты, восстановлении нитробензола и ионов металлов.

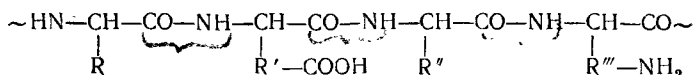
Каталитическая активность полимерных комплексов в значительной степени зависит от окислительно-восстановительного потенциала металла (медь, железо, молибден, кобальт, никель, хром, марганец в различных степенях окисления); она возрастает с падением стабильности полихелата и с уменьшением упорядоченности его структуры (отсутствие кристалличности, искаженная геометрическая конфигурация, наличие не полностью насыщенных координационных центров). У порфириноподобных полимеров, упомянутых выше, большое значение имеет наличие системы сопряжения и коллективных электронных свойств (часто активность растет с падением энергии активации электропроводности). Иногда смешанные комплексы, содержащие металлы нескольких типов, действуют сильнее, чем комплексы с металлами одного типа. При использовании некоторых макромолекулярных хелатов для иницирования полимеризации стирола, метилметакрилата и т. д. основная реакция сопровождается прививкой к макрохелату.

Металлсодержащие полимерные комплексы могут быть использованы для моделирования окислительно-восстановительных процессов в живой клетке и при изучении других биохимических реакций. Большой интерес представляет вопрос о создании лазеров на основе ориентированных полимеров, связанных с редкоземельными элементами в виде хелатных соединений.

Белки и нуклеиновые кислоты [100, 101]. Среди биологически важных полимеров видное место занимают белки и нуклеиновые кислоты, входящие в состав живой клетки и играющие особую роль в возникновении и развитии живых организмов.

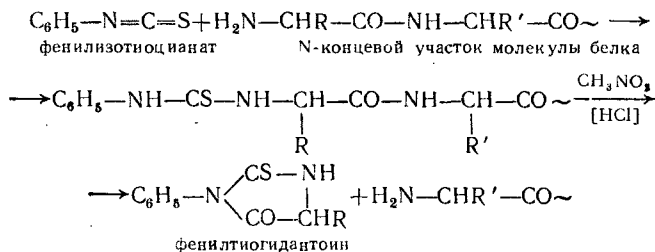
* Фермент нитрогеназа, катализирующая образование аммиака из молекулярного азота при нормальном давлении, которая может быть выделена из клеток азотфиксирующих микроорганизмов, представляет собой сочетание двух белковых соединений: одно из них содержит железо и молибден, а другое — только железо. См. [99].

Несмотря на большое разнообразие белков, их макромолекула всегда состоит из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидной связью —CO—NH—:

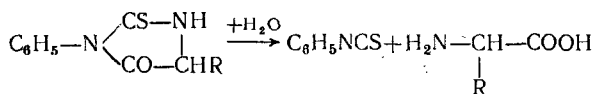


где R, R', R'', R''' — различные органические радикалы аминокислот. Таким образом, белки являются более или менее сложными полипептидами, возникающими в конечном итоге в результате взаимодействия групп COOH с аминогруппой.)

Изучение строения белков намного сложнее, чем каучука, целюлозы и синтетических полимеров, так как в отличие от последних макромолекула белка состоит не из одинаковых повторяющихся мономерных звеньев, а из остатков более 20 различных аминокислот. При выяснении структуры белков поэтому необходимо было установить не только число и природу остатков, но также и порядок их чередования в макромолекуле. Для решения этой задачи производят последовательное отщепление аминокислот с того или другого конца полимерной молекулы с последующей идентификацией их. В методе Эдмана, например, белок обрабатывают раствором фенилизотиоцианата в пиридине, а полученный продукт присоединения — раствором HCl в нитрометане. При этом концевой остаток отщепляется в виде соответствующего фенилтиогидантоина без изменения остальной части макромолекулы:



Щелочной гидролиз фенилтиогидантоина приводит к образованию свободной аминокислоты, которая идентифицируется и количественно определяется хроматографическими методами*:

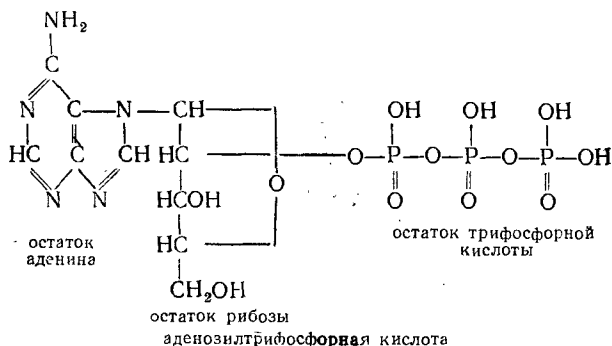


* Можно отщеплять остатки аминокислот не с N-конца макромолекулы, как это делалось в описанном методе, а с C-конца с применением радиоактивной тритиевой метки. По количеству найденных концевых звеньев определяют еще число полипептидных цепей в молекуле белка. В настоящее время вся работа по анализу белковых гидролизатов полностью автоматизирована (на гидролиз и анализ требуется всего 2—4 ч); П. Эдманом создан сиквенатор, работающий по заданной программе и намного облегчающий установление порядка чередования аминокислотных остатков в макромолекуле.

Теоретически, повторяя этот процесс многократно, можно отщеплять поочередно все остатки первоначальной белковой молекулы, установив тем самым их взаимное расположение в макромолекуле. Практически, однако, ввиду сложности задачи она была полностью решена только для некоторых белков сравнительно несложного строения, как, например, инсулин. При этом выяснилось, что в размещении остатков аминокислот по цепи макромолекулы у биологически активных белков отсутствует та регулярность, которая нередко встречается у других полимеров. В то же время у каждого вида белка наблюдается строго определенная последовательность аминокислотных звеньев. У белка шелка и коллагена обнаруживается известная регулярность.

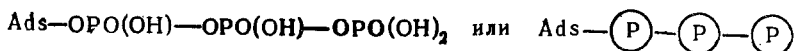
В связи с тем, что в состав белковой молекулы входят остатки аминокислот, содержащих больше одной карбоксильной или аминогруппы, некоторые группы, не участвующие в образовании пептидной связи, остаются свободными или используются для создания мостиков между линейными цепями. Молекула инсулина, например, состоит из четырех химически связанных между собой полипептидных цепей. Благодаря наличию свободных ионогенных кислых или основных групп белки являются полиэлектролитами (точнее — полиамфолитами).

Непосредственное образование пептидной связи из групп COOH и аминогруппы, как показывает термодинамический расчет, должно протекать с увеличением свободной энергии системы. Следовательно, синтез белка из аминокислот может произойти только в том случае, если он сопровождается другими процессами, протекающими с уменьшением свободной энергии. В клетках живых организмов такими процессами являются окисление и гликолиз*; энергия, освобождающаяся при этом, в значительной степени концентрируется в виде пирозифосфатных связей молекул аденозилтрифосфорной кислоты (АТФ):

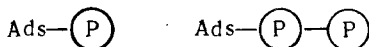


* Процесс гликолиза состоит из биохимического распада молекулы глюкозы на две молекулы пировиноградной кислоты.

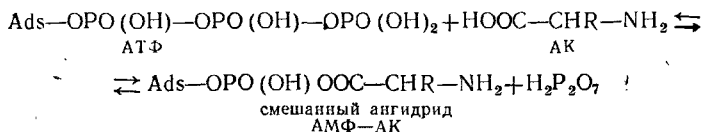
АТФ в реакциях схематически изображается так:



Аналогичные обозначения применяются для соответствующих монофосфорной (АМФ) и дифосфорной (АДФ) кислот:



Использование энергии пирофосфатных связей в простейшем случае можно представить как результат образования промежуточного смешанного ангидрида аминокислоты (АК) и АМФ, который более реакционноспособен, чем сама аминокислота:



Характерной особенностью биологически активных белков является легкость, с которой они изменяются под влиянием тепла, ферментов, кислот и различных органических соединений. При этом происходит денатурация белка [102] с полной утратой его биологической активности. Денатурация, которая, как правило, является необратимым процессом, представляет собой скорее физическую или внутримолекулярную перегруппировку, чем химическое изменение структуры нативного белка; она меняет специфическую пространственную конформацию макромолекулы, но не сопровождается гидролизом ковалентных связей. В живых организмах эта конформация возникает в результате взаимодействия боковых ответвлений полипептидных цепей, являясь термодинамически неравновесной; во время денатурации белок переходит в равновесную денатурированную форму. При достаточно сильном воздействии ферментов, тепла и различных химических агентов могут все же произойти более глубокие изменения вплоть до расщепления макромолекулы на отдельные аминокислоты вследствие гидролиза по пептидным связям.

Молекулярная масса различных белков колеблется в широких пределах — от десятка тысяч до нескольких миллионов. У вируса табачной мозаики, представляющего собой нуклеопротеид, она достигает примерно 50 млн.

В состав живых организмов входит несколько видов белков. При использовании белков в качестве пищи организм перерабатывает их в другие, характерные для него белки.

Шелк и шерсть — ценные разновидности белкового волокна*. Белки составляют также основную часть животных шкур.

Благодаря наличию реакционноспособных групп в макромолекуле белок часто находится в клетках не в свободном состоянии, а в виде протеидов, т. е. комплексов с другими низкомолекулярными или высокомолекулярными веществами. К таким протеидам относятся нуклеопротеиды, хромопротеиды и др.

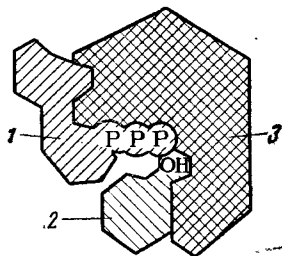


Рис. 70. Схематическое изображение фермент-субстратного комплекса, участвующего в реакции фосфорнокислого остатка АТФ с группой ОН глюкозы:

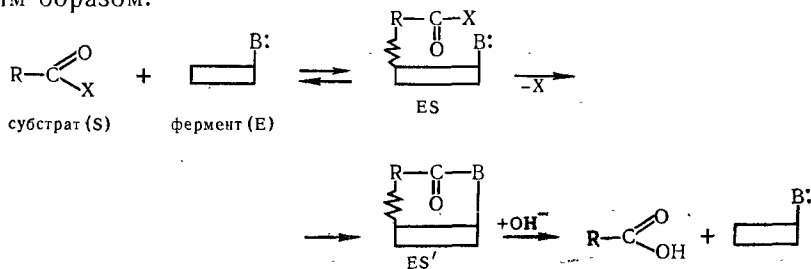
1 — молекула АТФ; 2 — молекула глюкозы; 3 — фермент

К белковым веществам относятся ферменты, или энзимы, выполняющие в живом организме функцию катализаторов высокой селективности и «работающих» при очень мягких условиях. Это избирательное действие обусловлено комплементарностью структур реагирующего субстрата и фермента — тем, что заряд или выступающая группа на поверхности одного из них отвечает противоположному заряду или полости у другого (принцип «ключа к замку» — см. рис. 70). Вследствие этого молекулы фермента и субстрата настолько сближаются, что резко возрастает эффективность межмолекулярных сил, противостоящих тенден-

ции молекулярно-кинетического движения разъединить взаимодействующие частицы, происходит специфическая адсорбция (образование фермент-субстратного комплекса). Те же силы могут играть существенную роль в самом возникновении структурного соответствия между субстратом и ферментом.

Так как дальнейшая реакция протекает в пределах комплекса, в котором молекулы реагирующих веществ благоприятно ориентированы, резко возрастает число эффективных столкновений и, следовательно, скорость реакции.

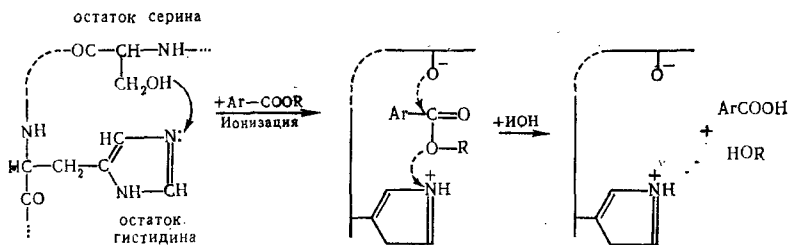
В простейшем случае гидролиза производных кислот под действием биокатализаторов, содержащих только одну активную группу (В:), роль фермента можно схематически изобразить следующим образом:



* В производстве бельевого трикотажа применяются искусственные белковые волокна на основе казеина (казеиновые волокна — СССР, ланиталь — Ита-

При наличии в ферменте (например, в α -химотрипсине) двух групп противоположной электрохимической природы (O^- и NH^+) они могут участвовать в согласованной электрофильно-нуклеофильной атаке на субстрат, что значительно облегчает разрыв соответствующей связи и снижает энергию активации реакции (кооперативный эффект). Другими словами, такие ферменты являются многоцентровыми катализаторами, которые, как известно, более эффективны, чем одноцентровые.

Ниже приведена схема вероятного механизма гидролиза сложного эфира ароматической кислоты под влиянием α -химотрипсина:



Следует отметить, что действие ферментов очень чувствительно к конформации макромолекулы и надмолекулярной структуре его. Например, если в результате денатурации и выпрямления цепи α -химотрипсина активные группы значительно удалятся друг от друга, то кооперативный эффект исчезает и скорость гидролиза падает в миллион раз.

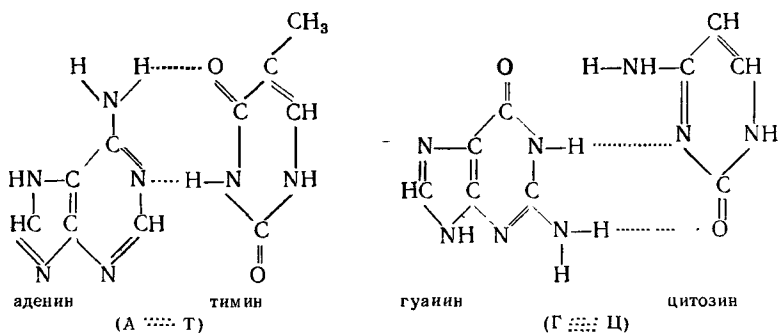
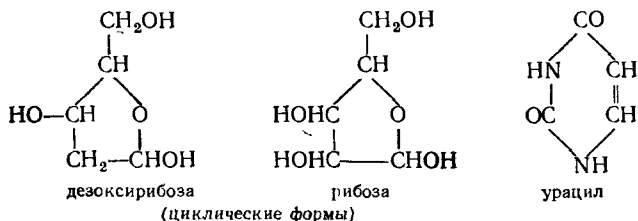
В соответствии с изложенным большая активность биокатализаторов обусловлена высоким значением предэкспоненты A (эффект ориентации) в уравнении Аррениуса и низкой энергии активации (кооперативный эффект). Эти представления получили подтверждение в кинетических исследованиях и при работе с синтетическими моделями ферментов.

Нуклеиновые кислоты, которые делятся на дезоксирибонуклеиновую (ДНК) и рибонуклеиновую (РНК) кислоты, были открыты в клеточном ядре, чем и объясняется их название (nucleus — ядро); РНК встречается также и в других частях клетки. Обе кислоты, играющие очень важную роль в биосинтезе белка, являются линейными полимерами, молекулярная цепь которых состоит из чередующихся остатков фосфорной кислоты и нуклеозидов*. Нуклеозиды, в свою очередь, построены из звеньев цикли-

ля, арабак — США), белка арахиса (ардиль — Англия) и сои (сойлон — США), а также зеина кукурузы (викара — США), которые используются в смеси с полиамидными. Искусственные волокна из коллагена способны рассасываться в живом организме и поэтому представляют интерес в качестве медицинских нитей [103].

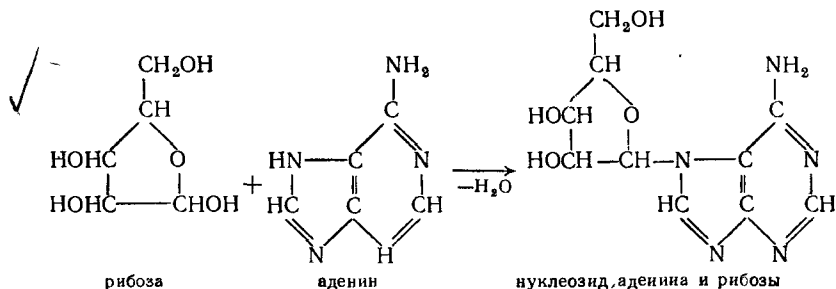
* Последовательность расположения этих остатков устанавливается аналогично тому, как это делалось в случае белков.

ческой формы *D*-рибозы (РНК) или *D*-дезоксирибозы (ДНК) и остатков различных гетероциклических оснований, способных к попарному взаимодействию с образованием водородных мостиков. У РНК такими основаниями являются аденин (А) цитозин (Ц), гуанин (Г) и урацил, у ДНК — аденин, цитозин, гуанин и тимин (Т):



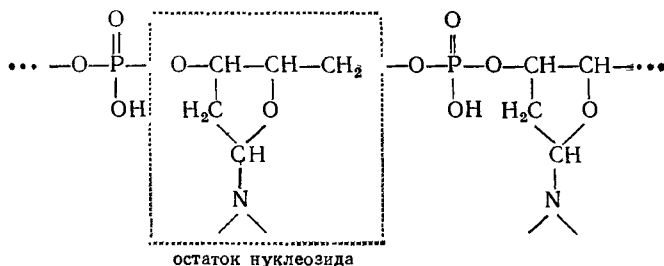
Как видно из формул, пара Г — Ц может образовать три водородных мостика, а пара А — Т — только два.

Так как рибоза (дезоксирибоза) соединяется с органическими основаниями за счет аминного водорода и гликозидного гидроксида, нуклеозиды должны быть отнесены к *N*-гликозидам, где роль агликона выполняют упомянутые основания:

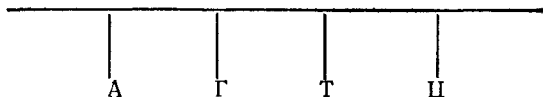


РНК, так же как фосфорная кислота, реагирует с гидроксильными группами углеводов; при гидролизе РНК наряду с рибозой и соответствующими основаниями образуется фосфорная кислота. Аналогичные результаты были получены при гидролизе ДНК.

Если условно обозначить основания через N, то строение ДНК можно изобразить следующим образом:



или схематически



ДНК имеет молекулярную массу порядка 10^7 и в условиях клетки нерастворима. Существует несколько разновидностей РНК, среди которых наиболее активными в биосинтезе белка являются:

- 1) растворимая, или транспортная, РНК (т-РНК) с молекулярной массой около 25 000;
- 2) информационная, или матричная, РНК (и-РНК, или м-РНК) с молекулярной массой $6 \cdot 10^5 - 10^6$ *.

Как установлено в настоящее время, ДНК является материальным носителем наследственности и входит в состав генов, из которых состоят хромосомы клетки. Наличие периода идентичности в 34 Å на рентгенограмме кристаллической ДНК (в виде литиевой соли), учет известных размеров атомов, расстояний между ними и валентных углов, а также результаты других исследований привели Крика и Уотсона к выводу, что макромолекулы ДНК связаны между собой попарно при помощи водородных мостиков в виде двойной спирали постоянного диаметра (рис. 71). При этом остатки гетероциклических оснований, находящиеся в боковой цепи, упакованы в середине спирали, как стопка монет. Аналогичную структуру имеет РНК.

Для обеспечения наибольшей устойчивости этой структуры необходимо, чтобы число водородных связей было максимально возможным. Это достигается тем, что соблюдается определенное соответствие в расположении остатков оснований одной спирали по

* Существует рибосомная РНК, входящая в состав рибосом (см. ниже).

отношению к остаткам другой: тиминовые группы располагаются напротив адениновых; цитозиновые напротив гуаниновых и т. д. («знают» друг друга).

Кроме того, только при выполнении этого условия обеспечивается экспериментально доказанное постоянство суммарных размеров боковых групп и неизменность диаметра двойной спирали на всем ее протяжении. В этой взаимной обусловленности порядка чередования звеньев в обеих цепях заключается принцип комплементарности, благодаря чему каждая цепь определяет структуру другой, являясь как бы ее репликой.

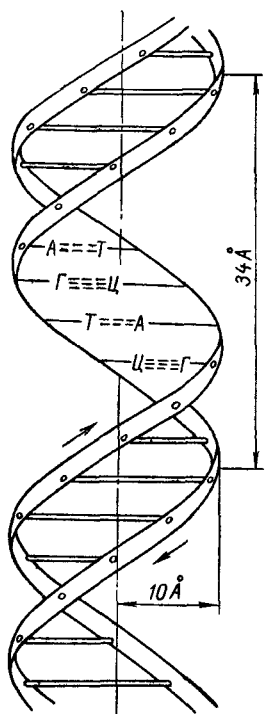


Рис. 71. Двойная спираль ДНК (по Крику и Уотсону)

Спирализация приводит к возникновению так называемой «вторичной» структуры ДНК; при изгибании спирали появляется «третичная» структура и т. д. Возникновение изогнутой спирали, доказанное методом двойного лучепреломления при течении, обусловлено, по-видимому, наличием в спирали неупорядоченных гибких участков, где действие водородных связей почему-либо ослаблено. Однако двойная спираль там, где она сохранилась, является достаточно жестким образованием и, следовательно, обладает небольшим числом степеней свободы. Поэтому она стремится разделиться на одиночные цепи (длина сегмента примерно в 50 раз больше, чем у гибких полимерных цепей), способные принять более вероятное состояние свернутого клубка; такой переход спираль — клубок сопровождается возрастанием энтропии системы, являющимся движущей силой этого процесса, и действительно имеет место при плавлении кристаллов ДНК (около 80°C)*.

Аналогичный процесс разрушения водородных мостиков и биспиральной структуры, но без обязательного свертывания цепей в клубок наблюдается во время подкисления или подщелачивания растворов ДНК. При этом на каждой макромолекуле возникают одноименные заряды (в результате присоединения протонов к аминогруппам или усиления диссоциации остатков фосфорной кислоты), вызывающие взаимное отталкивание цепей.

Если двойная спираль находится в растворе, содержащем большое количество различных нуклеотидов, т. е. нуклеозидов, хими-

* Образование двойной спирали напоминает обычную кристаллизацию а плавление ДНК является кооперативным процессом, сходным с фазовым переходом в трехмерных системах, с тем отличием, что оно происходит не так резко и в некотором интервале температур.

чески связанных с фосфорной кислотой, то в результате замены водородных связей между цепями такими же связями их с нуклеотидами произойдет сорбция последних и одновременное разделение спирали на две самостоятельные макромолекулы (рис. 72) При этом нуклеотиды отбираются таким образом, чтобы соблюдался принцип комплементарности (взаимное «узнавание» нуклеотидов), во время дальнейшей поликонденсации, протекающей под влиянием ферментов, на каждой цепи ДНК вырастает другая, яв-

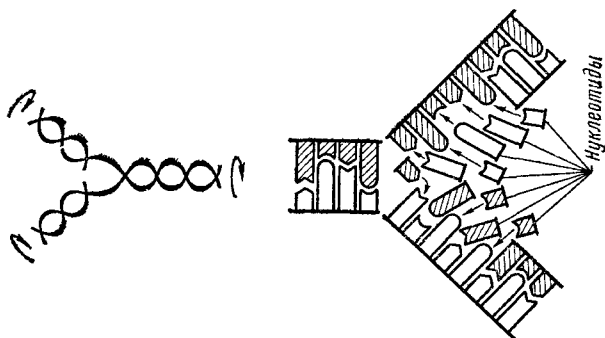


Рис. 72. Схема репликации ДНК

ляющаяся ее репликой. Этот процесс копирования (редупликация) макромолекул приводит к возникновению новых «дочерних» двойных спиралей, что было доказано методом меченых атомов.

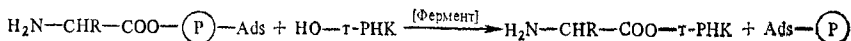
Справедливость модели Крика и Уотсона была подтверждена самыми различными способами, рентгеноструктурными и спектральными методами, изучением оптических свойств и вязкости растворов ДНК, определением констант их седиментации в ультрацентрифуге, исследованием кривых дихроизма (с. 461), при помощи ферментативных синтезов и т. д.

Двойная спираль ДНК не только является матрицей воспроизведения самой себя, она также передает информацию, «записанную» в ее структуре, нуклеотидам, участвующим в синтезе РНК, тем самым предопределяет порядок их расположения в образующейся макромолекуле*. Другими словами, она выполняет кибернетическую функцию, напоминающую ту, которую осуществляет магнитная лента электронно-вычислительной машины. Информационная РНК, на каждой цепи которой запечатлена структура молекулы определенного белка, играет аналогичную роль при образовании полипептидной цепи. В этом случае, однако, процесс осложняется тем, что в и-РНК имеется всего 4 нуклеотидных звена, а в белке — 20 аминокислотных. Поэтому для фиксации положения каждого аминокислотного остатка требуется не мень-

* Синтез РНК по ДНК называется *транскрипцией* Матрицей для транскрипции могут служить короткие олигонуклеотиды, синтезированные чисто химическими методами, причем длина получаемых цепей может быть значительно больше, чем у исходной ДНК Объясняется это тем, что после образования части молекулы РНК происходит вытеснение ее с матрицы, так как связь ДНК с ДНК более прочна, чем с РНК.

ше трех нуклеотидных. Иначе говоря, химическое строение макромолекулы белка кодируется структурой и-РНК подобно тому, как кодируется текст из 28 букв с помощью азбуки Морзе, содержащей всего два знака.

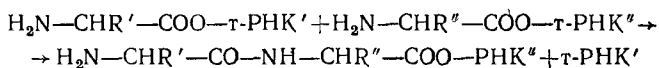
С другой стороны, отсутствие структурного соответствия между суммарными размерами трех нуклеотидных звеньев (21 Å) и величиной одного аминокислотного (3,6 Å) исключает образование из них промежуточного комплекса, без которого невозможен синтез полипептидной цепи на матрице и-РНК. По мнению Крика, промежуточный комплекс все же получается, но более сложным путем, с участием т-РНК (адаптор). При этом один конец макромолекулы т-РНК избирательно образует лабильную связь с остатком определенной аминокислоты («узнает» ее) за счет реакции АМФ—АК с группой ОН рибозы:



а второй присоединяет триплет нуклеотидов (кодон), который комплементарен трем нуклеотидам, находящимся на этом конце т-РНК.

В соответствии с адапторной гипотезой Крика в синтезе белка участвует 20 специфических т-РНК (по одной на каждую аминокислоту). Решающую роль в выборе аминокислоты играет селективный фермент, обладающий сродством к боковой группе (R) этой кислоты и к ее адаптору.

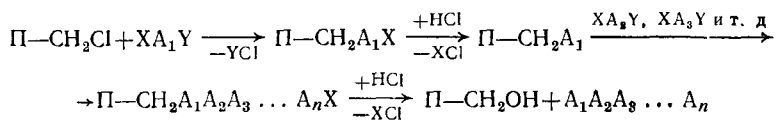
Образовавшиеся комплексы АК—т-РНК затем диффундируют к рибосомам*, которые ориентируют их относительно одноцепочной и-РНК таким образом, чтобы обеспечить точное «считывание» генетического кода, т. е. строго определенную последовательность остатков аминокислот. В дальнейшем расщепляется богатая энергией связь АК—т-РНК с возникновением энергетически бедной пептидной связи:



На рис. 73 изображена схема одного из этапов роста полипептидной цепи [104]. В результате присоединения новых АК—т-РНК и движения рибосом (точнее, полирибосом) по цепи и-РНК образуется белковая макромолекула, которая затем отделяется от матрицы и-РНК.

* Мельчайшие структурные элементы клетки, различимые только с помощью электронного микроскопа. Фактически участвует в синтезе белка не одна рибосома, а цепочка рибосом (полирибосома). С помощью рибосом, извлеченных из клетки, можно вести этот процесс вне ее, т. е. «in vitro».

Принципиально новым подходом к этому вопросу является твердофазный пептидный синтез [105] (С. Меррифилд, 1962), где растущая цепь все время химически связана со стороны группы COOH с таким трехмерным полимером, как хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (с. 606), подвергнутый еще нитрованию (полимер обозначен через P):

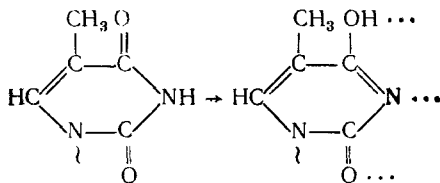


(здесь $\text{A}_1, \text{A}_2, \dots, \text{A}_n$ — остатки различных аминокислот).

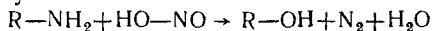
Вследствие нерастворимости прикрепленного к сетчатому полимеру полипептида упрощается его очистка, повышается выход (при обычном методе синтеза инсулина, состоящего из 221 стадии, суммарный выход ничтожно мал; новый метод дает выход 68%) и практически исключается рацемизация. Новый метод может быть автоматизирован, и с некоторыми изменениями он пригоден для синтеза полисахаридов и полинуклеотидов.

Машинным способом С. Меррифилда был осуществлен полный синтез двух белков — инсулина и рибонуклеазы, которые после очистки не отличались от природных ни по структуре, ни по специфической активности. Как показал К. Анфинсен на примере рибонуклеазы, при этом не потребовалось никаких дополнительных мер для создания соответствующих вторичной и третичной структур, так как они предопределялись первичной структурой.

В заключение следует отметить, что при воспроизведении ДНК возможно появление «ошибочных» звеньев, например вследствие перехода остатка тимина в енольную форму:



Поскольку новая форма в отличие от исходной способна образовывать три водородные связи вместо двух, «дочерняя» двойная спираль будет содержать «неправильные» пары. Подобный эффект — *мутация* — может быть также вызван радиоактивным облучением или действием тех или иных физических и химических факторов, например замещением аминогруппы органического основания на группу OH :

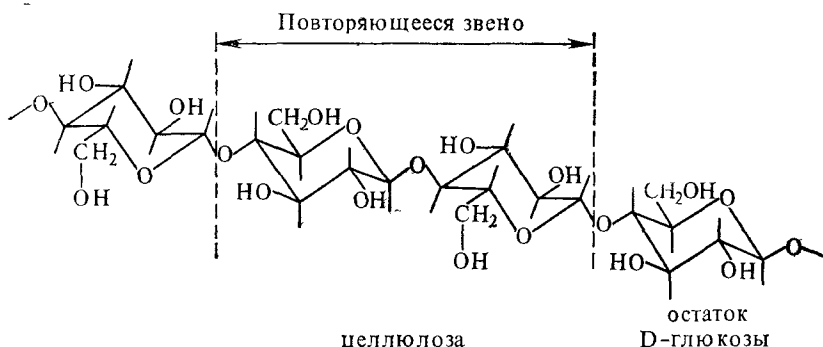


Даже незначительные «повреждения» в макромолекуле ДНК имеют большое значение, так как они носят наследственный характер и могут передаваться от ДНК к РНК и от РНК к аминокисло-

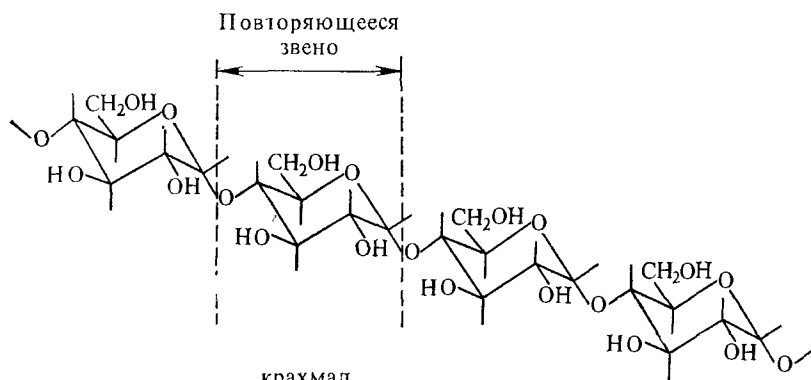
там. В результате изменится не только весь ход биосинтеза в клетке, но также свойства, ферментативная активность и сама природа образующихся белков.

В настоящее время мутагенез стал одним из важнейших экспериментальных средств генетики, открывающим путь к целенаправленному изменению организмов.

Целлюлоза и ее производные [106]. Целлюлоза представляет собой линейный полимер, состоящий из остатков D-глюкозы. По современным воззрениям макромолекула целлюлозы имеет синдиотактическое строение, отличающаяся в этом отношении от крахмала, где структура изотактическая (по расположению кислородного мостика между кольцами):



(кислородные мостики направлены по очереди вверх и вниз)



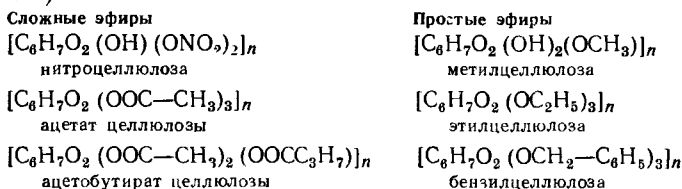
(все кислородные мостики направлены вниз)

Хотя степень полимеризации целлюлозы может достигать 10 000, у технических полимеров и их производных она обычно не превышает 700—1000 в результате частичной деструкции макромолекул в процессах выделения или химической переработки.

Большое количество групп OH^- и регулярность строения макромолекулы целлюлозы обуславливают возникновение межмолекулярных

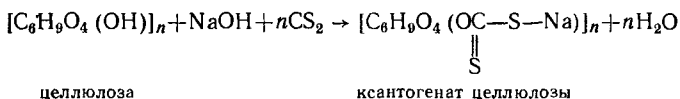
кулярных водородных связей, прочно соединяющих полимерные цепи между собой. Поэтому целлюлоза разлагается до достижения температуры плавления и отличается очень низкой растворимостью. При замещении водорода групп ОН вследствие этерификации получаются более растворимые и плавкие продукты.

Для синтеза сложных эфиров целлюлозы [107] ее обрабатывают кислотами (азотной, уксусной, масляной и др.), их ангидридами (уксусным ангидридом) или смесями этих веществ в присутствии кислых катализаторов, например H_2SO_4 ; при получении простых эфиров на набухшую в водной щелочи целлюлозу действуют соответствующими галогенопроизводными (хлористым этилом, бензилхлоридом) или алкилсульфатами (например, диметилсульфатом):



Полнота и степень замещения зависят от природы этерифицирующего агента и условий ведения реакции (температура, катализатор, гомогенность среды).

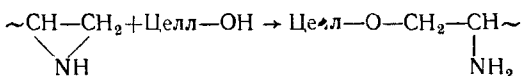
Для приготовления вискозы, широко используемой в производстве вискозного волокна и целлофана, целлюлозу обрабатывают раствором щелочи и сероуглеродом с последующим растворением полученного ксантогената в разбавленной водной щелочи



Замена водорода гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы на остатки кислот или спиртов изменяет механические свойства, горючесть и растворимость получаемого вещества. Большое значение имеют природа введенного радикала и степень замещения. Такие радикалы, как метил, сообщают полимеру растворимость в воде; радикалы — ONO_2 , — $OOCCH_3$ и бензил — растворимость в органических растворителях и пластификаторах.

Если введенные радикалы содержат группы основного (амино-группы, остатки четвертичных оснований) или кислого характера (— CH_2COOH , остатки серной и фосфорной кислот), то полученные производные приобретают ионообменные свойства (целлюлозоиониты) [108]. Карбоксиметилцеллюлоза и ее соли используются при бурении нефтяных и газовых скважин, в производстве растворимой бумаги (время растворения от 5 с до нескольких часов), для упаковки фармацевтических и косметических препаратов, при изготовлении моющих средств и т. д. Обработывая целлюлозу фосфор- и азотсодержащими соединениями (антипирены),

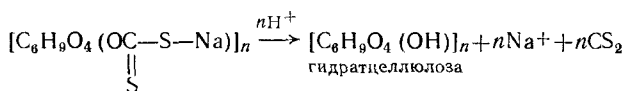
можно резко снизить ее горючесть и повысить огнестойкость. Антипирены, содержащие остаток этиленмина, химически связываются с макромолекулой целлюлозы.



Один из наиболее перспективных и эффективных методов химической модификации целлюлозных материалов, позволяющих изменять их свойства в самых широких пределах, состоит в прививке к ним других полимеров (с. 276, 278).

Простые эфиры целлюлозы более стойки к химическому воздействию, чем сложные, и отличаются высокой морозостойкостью и термостабильностью. Главной областью применения нитратов целлюлозы является производство пороха; они также используются в сочетании с пластификаторами (дибутилфталат, камфора и др.), а иногда с наполнителями для промышленного получения целлулоида и быстро высыхающих нитролаков

Целлюлоза и ее производные широко применяются для производства химических волокон и пленок. Например, при пропускании вискозы через фильеры или щелевые отверстия в кислые ванны полимер осаждается в виде волокна или целлофановой пленки вследствие превращения растворимого ксантогената в нерастворимую гидратцеллюлозу:



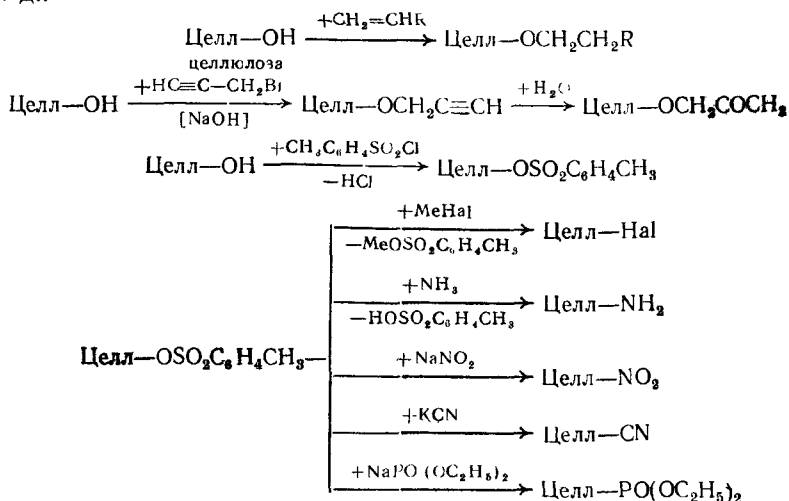
По химическому составу гидратцеллюлоза не отличается от природной целлюлозы; однако в то время как остатки глюкозы в макромолекуле гидратцеллюлозы лежат в одной плоскости, у природного полимера они повернуты по отношению друг к другу на 90° .

Для получения высококачественного ацетатного волокна служат главным образом ацетаты целлюлозы; пряжение ведется из растворов подимера. Пластифицированный ацетат перерабатывается в изделия с высокой ударной прочностью методами литья под давлением, прессования и экструзии.

Ацетобутираты выгодно отличаются от ацетатов меньшей гигроскопичностью, лучшей растворимостью и совместимостью с пластификаторами; перерабатываются они преимущественно при помощи литья под давлением.

Наибольшее практическое значение среди простых эфиров целлюлозы имеет этилцеллюлоза со степенью замещения 2,4—2,5. Этот эфир трудно воспламеняется, хорошо формуется, изделия из него имеют высокую прочность на удар, сохраняя гибкость и упругость до -40°C . Водорастворимая метилцеллюлоза используется в качестве загустителя для пищевых продуктов, а также как эмульгатор и клей.

Среди новых реакций [109], открывающих широкие возможности для дальнейшего технического использования целлюлозы, следует отметить реакцию *нуклеофильного замещения*, заключающегося в косвенной замене (через сложные эфиры) групп OH на галогены, группы CN, NO₂, NH₂ и др. Большой интерес также представляют реакции присоединения винильных мономеров и введения тройной связи, прививание винильных полимеров (с. 278) и т. д.:



Крахмал и другие полисахариды. Лигнин [110, 111]. Крахмал — важнейшая часть растений и многих пищевых продуктов — состоит из двух полисахаридов, амилопектина и амилозы. В то время как амилоза является линейным полимером (см. выше), макромолекула амилопектина сильно разветвлена. Оба полимера построены из остатков глюкозы, но в отличие от целлюлозы они соединены между собой не β-глюкозидной связью, а α-глюкозидной; кроме того, макромолекулы их имеют изотактическое строение и повторяющееся звено содержит только одно глюкозное кольцо (у целлюлозы два). Боковые ответвления амилопектина соединены с основной цепью в положении 1, 6.

В природе широко распространены другие полисахариды (табл. 15), отличающиеся от крахмала и целлюлозы характером элементарного звена, строением макромолекулы или молекулярной массой. У некоторых из них первичная группа OH моносахаридных остатков заменена группой COOH (пектиновая и альгиновые кислоты). Ближе к этим веществам находится гепарин (с. 571) — природный антикоагулянт, препятствующий свертыванию крови. Встречаются также смешанные полисахариды, содержащие остатки двух различных моносахаридов.

Лигнин, важная составная часть растительных материалов, не является индивидуальным веществом и, как показали многочисленные исследования, состоит главным образом из трехмерных поли-

меров ароматической природы. Громадные отходы лигнина, из которых могут быть получены ванилин, пирокатехин и другие ценные ароматические соединения, еще не нашли широкого применения из-за низких выходов этих продуктов.

Неорганические полимеры [112, 113]. Многие неорганические материалы, как, например, стекло, цемент, алмаз, слюда и др., представляют собой, по существу, высокомолекулярные вещества, состоящие из макромолекул, хотя и отличаются от органических полимеров своим элементным составом. Ионные кристаллы не относят к полимерам, так как они не содержат ковалентных связей и распадаются на отдельные ионы при растворении. Полимерные соединения кремния, алюминия, магния, кислорода и некоторых других элементов составляют приблизительно 77% от массы земной коры.

Таблица 15

Природные полисахариды

Полисахарид	Элементарное звено	Связь между элементарными звеньями		Форма макромолекулы	Степень полимеризации	Нахождение в природе
		тип	форма			
Пентозаны Арабан	<i>l</i> -Арабофураноза	1,3 и 1,5	α	Разветвленная	50	В однолетних и многолетних растениях. В пектиновых веществах
Ксилан	<i>d</i> -Ксилопираноза	1,4	β	Линейная	100—150	В многолетних и однолетних растениях
Гексозаны Инулин	<i>d</i> -Фруктофураноза	1,2	α	»	30	В клубнях растений
Галактан	<i>d</i> -Галактопираноза	1,3 и 1,4	β	Разветвленная	100—120	В семенах люпина, морских водорослях и виноградной улитке
Полиуроновые кислоты Пектиновая кислота	<i>d</i> -Галактурононовая кислота и ее метильный эфир	1,4	α	Линейная	140—280	В пектиновых веществах
Альгиновая кислота	<i>d</i> -Маннурононовая кислота	1,4	β	»	80	В морских водорослях

Некоторые неорганические полимеры (будучи трехмерными) существуют только в твердом состоянии (алмаз, карбиды бора и кремния и т. д.); при попытке перевести их в жидкое состояние они распадаются на низкомолекулярные вещества. Такие полимеры называются одноагрегатными в отличие от двухагрегатных, которые могут быть и твердыми и жидкими (эластическая сера, полифосфонитрилхлорид и другие линейные полимеры).

Полимеры серы, теллура и селена являются линейными, а полимеры бора, кремния, углерода, германия, фосфора и некоторых других элементов — пространственными. При высоких давлениях и температурах углерод дает трехмерный полимер (алмаз), а при более мягких условиях — плоскостной, «паркетный» полимер (графит) (рис. 74)..

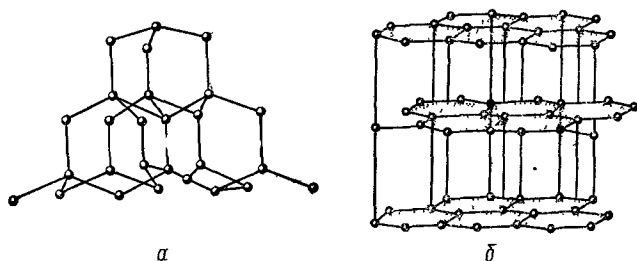
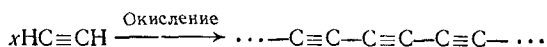


Рис. 74. Схема строения алмаза (а) и графита (б)

В. В. Коршаком с сотр. получен новый полимер углерода — *карбин*, имеющий, вероятно, линейное строение:

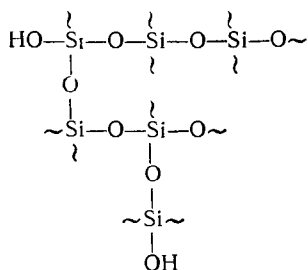


Способность к образованию полимеров неодинаково выражена у различных элементов*. В то время как бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, селен и т. д. обладают этой способностью, у таких элементов, как кислород и азот, она отсутствует. Однако если в молекулярной цепи атомы кислорода или азота чередуются с атомами бора, кремния или алюминия, легко можно получить гетероцепные полимеры. Среди таких полимеров наиболее многочисленными типами* являются окислы, нитриды, карбиды и бориды; к ним примыкают широко распространенные в природе силикаты и другие кремнийсодержащие высокомолекулярные соединения.

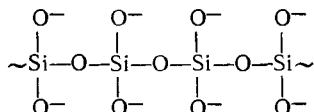
В основе структуры всех силикатов лежит атом кремния, окруженный четырьмя атомами кислорода, расположенными по углам тетраэдра. Атомы кислорода, в свою очередь, могут быть связаны с новыми атомами кремния силикоксановой связью, как, например, в кремнеземе (SiO_2)_x, или с ионами металлов, образуя ортосиликаты, содержащие анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Между этими крайними случаями, т. е. между идеальной пространственной сеткой и ион-

* Затрудняют получение устойчивых гомоцепных полимеров большая склонность неорганических соединений давать циклические олигомеры (ср. циклосилоксаны) и неспособность образовывать ненасыщенные соединения, которые могли бы полимеризоваться. Расплавленная сера, содержащая 8-членные кольца, полимеризуется в неустойчивый эластомер, стабильность которого можно повысить, сшивая макромолекулы фосфором. Более устойчивые полиселен и полителлур используются в полупроводниковой технике. По мере увеличения атомной массы элемента все чаще ковалентная связь между его атомами заменяется металлической с одновременной утратой свойств, характерных для полимеров.

ной структурой, находится множество промежуточных форм. В частности, сетка геля поликремневой кислоты построена из силоксановых цепей, с которыми соединено большее или меньшее количество гидроксильных групп:



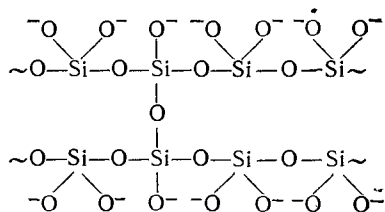
Если только два из окружающих кремний атомов кислорода участвуют в силоксановой связи, а остальные соединены с ионами, возникают линейные полимерные анионы вида



состоящие из так называемых пироксеновых цепей.

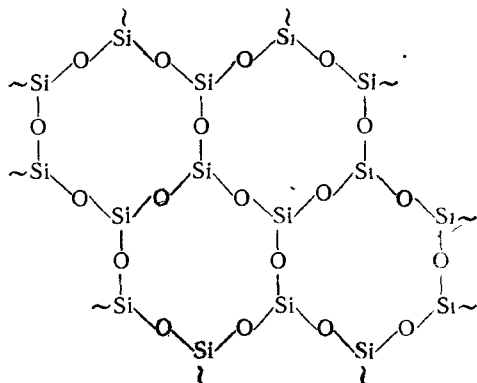
При этом благодаря электростатическому взаимодействию между положительно заряженными многовалентными ионами и отрицательно заряженными атомами кислорода различных полимерных анионов цепи притягиваются друг к другу (связываются). Пироксеновая цепь встречается у таких минералов, как пироксен $(\text{SiO}_3)_2\text{NaAl}$, и лежит в основе кремнийорганических соединений, где боковые атомы кислорода заменены органическими радикалами.

Наблюдаются случаи частичного сшивания пироксеновых цепей между собой за счет силоксановой связи; в амфиболовой ленточной цепи, например, имеется две пироксеновые цепи:



Амфиболовая цепь встречается у хризотила $(\text{HO})_6\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, входящего в состав природного асбеста, и обуславливает его волокнистое строение (органические волокнистые вещества также состоят из линейных макромолекул). Наряду с линейным и

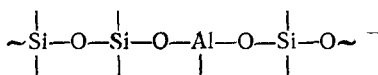
сетчатым строениями среди **силикатов** имеются слоистые плоско-
стные (паркетные) структуры:



У каждого атома кремния в приведенной формуле четвертая валентность насыщена атомами кислорода, не показанными здесь. У талька, каолина, слюды и некоторых других веществ эти атомы направлены только в одну сторону по отношению к плоскости, образуя химически активный слой.

Тальк, имеющий состав $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4$, построен из трех слоев, причем два наружных состоят из поликремниевой кислоты, а средний — из гидроксида магния (бруцит). Слои прочно соединены в пакеты, между которыми действуют уже слабые силы, чем и объясняется мягкость талька и его «смазывающее» действие.

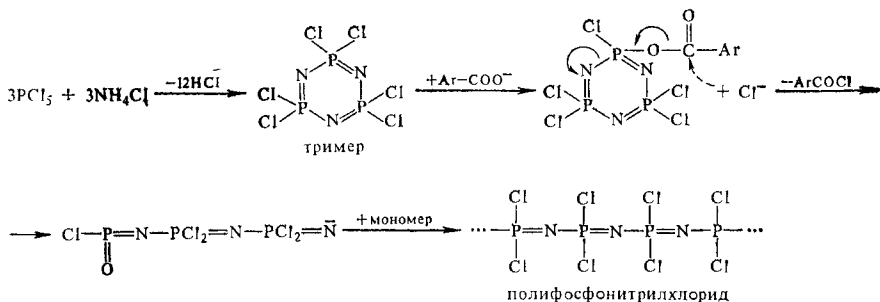
К алюмосиликатам, которые наряду с кислородом содержат еще алюминий, относятся слюда, карболинит, монтмориллонит и ряд глинистых минералов; многие из них также имеют слоистое строение. Например слюда мусковит состава $(\text{HO})_2\text{KAl}_2 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ содержит несколько слоев, из которых два крайних имеют алюмосиликатную структуру:



Общеизвестная легкая расслаиваемость слюды и является следствием такого слоистого строения.

Многие цементы (портландцемент) и стекло [114, 115] также имеют в своем составе неорганические полимеры. По некоторым данным, цементный гель, получаемый при взаимодействии цемента с водой, обладает волокнистой структурой. В обычном стекле имеется более или менее нарушенная трехмерная макромолекулярная сетка, где каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния или с одним атомом кремния и одним ионом метал-

ется он в результате полимеризации тримера или тетрамера, которые синтезируются из PCl_5 и хлористого аммония:



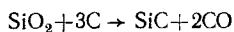
Полифосфонитрилхлориды способны химически связываться с асбестовым или стеклянным волокном за счет отщепления хлора и образования связи $\text{Si}-\text{P}$, что используется в производстве армированных изоляционных материалов, работающих при высоких температурах.

При замене хлора фтором также получают каучукоподобные полимеры, а при замещении хлора алкильными группами образуются *полиорганофосфазены* $(-\text{N}=\text{PR}_2-)_x$ — высокоплавкие твердые вещества. Фосфам представляет собой полимер состава $[-\text{N}=\text{P}(=\text{NH})-]_x$, а полимерный оксинитрил фосфора $(\text{O}=\text{P}=\text{N})_x$ — твердый продукт, разлагающийся при 750°C .

Своеобразным типом полимеров являются гетерополикислоты. В качестве примера можно привести фосфорно-молибденовую кислоту, у которой основным звеном является ион $[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_2]^{3-}$.

Кроме рассмотренных неорганических полимеров известны полимерные окиси, нитрид, карбид и сульфид бериллия с очень высокой температурой плавления и аналогичные соединения магния (цемент Сореля содержит цепь $-\text{Mg}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-$), полимерные нитрид и карбид бора, которые по своей твердости близки к алмазу, полимерные нитрид, окись и карбид алюминия и многие другие.

Такие неорганические полимеры, как цемент [118], вяжущие вещества и стекло, широко используются в технике и получают при нагревании различных окислов, глин, сульфатов, карбонатов и т. д. Корунд — трехмерный полимер, большая твердость которого позволяет применять его как абразив, — готовится сплавением Al_2O_3 . Другой аналогичный материал — карборунд — синтезируется нагреванием кварцевого песка с коксом при $1800-2000^\circ\text{C}$:



Разработаны методы получения искусственного асбеста, искусственной слюды, обладающих более высокой теплостойкостью, чем природный продукт, и т. д. Полимерные фосфонитрилхлориды служат для приготовления покрытий с хорошими механическими свой-

ствами и огнестойкостью, для производства изоляторов с высокой термостойкостью и т. д.

Непревзойденным по термостойкости и стойкости к окислителям является волокно из нитрида бора [119], которое выдерживает в течение 5 ч действие расплавленного алюминия (800°C) и обладает высокой радиационной устойчивостью. Войлок, изготовленный из этого волокна, практически непроницаем для горящего фосфора, он пригоден для фильтрования топочных газов (840°C). Высокой прочностью обладает волокно, полученное из карборунда методом осаждения из газовой фазы [120].

Полимеры соединений бора, такие как $(\text{BO})_x$ и $(\text{B}_2\text{O}_3)_x$, вероятно, имеют лестничное строение и могут быть получены в виде стекол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, т. 1, 1972; т. 2, 1974; т. 3, 1977.
2. Голосов А. П., Динцес А. И. Технология производства полиэтилена и полипропилена.— М.—Л.: Химия, 1978.
3. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов.— М.: Химия, 1974.
4. Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е.— М.—Л.: Химия, 1976.
5. Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен.— М.—Л.: Химия, 1974.
6. Конкин А. А., Зверев М. П. Полиолефиновые волокна.— М.—Л.: Химия, 1966.
7. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена.— М.: Гостоптехиздат, 1962.
8. Такахаси Г. Пленки из полимеров.— М.—Л.: Химия, 1971, с. 29.
9. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / Колл. авт.— М.—Л.: Химия, 1975.
10. Карбоценные синтетические волокна / Под ред. Перепелкина К. Е.— М.—Л.: 1973, гл. 4.
11. Берлин А. А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров.— М.—Л.: Госхимиздат, 1954.
12. Павлов В. А. Пенополистирол.— М.—Л.: Химия, 1973.
13. Догадкин Б. А. Химия эластомеров.— М.—Л.: Химия, 1972.
14. Соболев В. М., Бородин И. В. Промышленные синтетические каучуки.— М.—Л.: Химия, 1977.
15. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе.— М.—Л.: Химия, 1978.
16. Клеи и герметики / Под ред. Кардашева Д. А.— М.—Л.: Химия, 1978, ч. II.
17. Белов И. Б. Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, т. 1, 1972, с. 778.
18. Марина Н. Г., Монахов Ю. Б.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 4, 722.
19. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е. Н.— М.—Л.: Химия, 1968.
20. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида.— М.—Л.: Химия, 1975.
21. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А. Винилфторид и его полимеры.— М.—Л.: Химия, 1978.
22. Гуль В. Е., Беляцкая О. Н. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов.— М.: Пищевая промышленность, 1968.

23 Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская И. С. Фторопласты.— М.—Л.: Химия, 1978.

24 Сигал М. Б., Кознирова Т. И. Синтетические волокна из дисперсии полимеров.— М.—Л.: Химия, 1972.

25 Синтетический каучук / Под ред. Гормонова И. В.— М.—Л.: Химия, 1976, с. 501.

26 Линдеман И. В.— В кн.: Полимеризация винильных мономеров.— М.—Л.: Химия, 1973, с. 5.

27 Бартель Х., Петер И.— Хим. и технол. облм., 1961, № 5, 37.

28 Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Изд-во АН СССР, 1960.

29 Шостаковский М. Ф. Простые винильные эфиры. Изд-во АН СССР, 1952.

30 Эли Д.— В кн.: Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П.— М.: Мир, 1966.

31 Шостаковский М. Ф. и др.— Усп. хим., 1968, 37, вып. 11, 2070.

32 Марек О., Томка М. Акриловые полимеры.— М.—Л.: Химия, 1966.

33 Дебский В. Полиметилметакрилат.— М.—Л.: Химия, 1972.

34 Шрейер Г.— Хим. и технол. облм., 1962, № 12, 59.

35 Коршак В. В., Поляков А. М., Шапиро М. С.— Ж. Всес. хим. об-ва, 1969, 14, № 1, 51.

36 Пакшвер Э. А.— В кн.: Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. Перепелкина К. Е.— М.—Л.: Химия, 1973, гл. I.

37 Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид.— Киев. Техніка, 1969.

38 Ленинджер А. Биохимия.— М.: Мир, 1974, с. 152.

39 Бахман А., Мюллер К. Фенопласты.— М.—Л.: Химия, 1978.

40 Вишна З., Бжезнийский Я. Аминопласты.— М.: Мир, 1973.

41 Плоткин Л. Г., Шалуи Г. Б. Декоративные бумажно-слоистые пластмассы — М., Лесная промышленность, 1968

42 Паттон Т. К. Технология алкидных смол.— М.—Л.: Химия, 1970.

43 Седов Л. Н. Ненасыщенные полиэфиры.— М.—Л.: Химия, 1977.

44 Соломон Д. Г. Химия органических пленкообразователей.— М.—Л.: Химия, 1971.

45 Штанько Н. Г.— Ж. Всес. об-ва, 1967, 12, № 4, 379.

46 Петухов Б. В. Полиэфирное волокно.— М.—Л.: Химия, 1976.

47 Коршак В. В., Виноградов С. В. Полиарилаты.— М.: Наука, 1964.

48 Виноградова С. В., Выгодский Я. С.— Усп. хим., 1973, 42, вып. 7.

49 Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты.— М.—Л.: Химия, 1975.

50 Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. Изд-во АН СССР, 1962.

51 Вольф Л. А., Хаитин Б. Ш. Производство поликапроамида.— М.—Л.: Химия, 1977.

52 Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов.— М.—Л.: Химия, 1968.

53 Кудрявцев Г. И. и др. Полиамидные волокна.— М.—Л.: Химия, 1976.

54 Дронова Ю. Г. Капролон.— Киев: Техніка, 1964.

55 Синтез и свойства уретановых эластомеров / Под ред. Алухтиной Н. П.— М.—Л.: Химия, 1976.

56 Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С.— Усп. хим. 1977, 46, вып. 2, 320.

57 Александров К. Н., Фрейдгейм и др. Полиуретаны в производстве материалов для одежды и обуви.— М.: Легкая индустрия, 1977.

58 Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон.— М.—Л.: Химия, 1974.

59 Булатов Г. А. Пенополиуретаны и их применение в летательных аппаратах.— М.: Машиностроение, 1970.

60 Федотова О. Я.— Пластмассы, 1970, № 12, 23.

61 Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение.— М.: Судпромиздат, 1967.

62 Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы.— М.—Л.: Госхимиздат, 1962.

63 Благойрава А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы.— М.—Л.: Химия, 1970.

64. Мей С., Берж Р., Кристи С.— Хим. и технол. полим., 1966, № 6, 116.
65. Имото М. и др.— Хим. и технол. полим., 1966, № 9, 90.
66. Кардашев Д. А. Эпоксидные клеи.— М.—Л.: Химия, 1973.
67. Виллис У., Амберг Л. и др.— Хим. и технол. полим., 1966, № 9, 142.
68. Горин Ю. А. и др.— Каучук и резина, 1978, № 1, 4.
69. Мулин Ю. А., Ярцев И. Я. Пентапласт.— М.—Л.: Химия, 1975.
70. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей.— М.: Мир, 1965.
71. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида.— М.—Л.: Химия, 1968.
72. Шульц Р.— В кн.: Полимеризация винильных мономеров / Под ред. Хэма Д.— М.—Л.: Химия, 1973, гл. 3.
73. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементарорганических мономеров и полимеров.— М.—Л.: Химия, 1973.
74. Шети М. Силиконовый каучук.— М.—Л.: Химия, 1975.
75. Соболевский М. В. и др. Свойства и область применения кремнийорганических продуктов.— М.—Л.: Химия, 1975.
76. Иванов В. С. и др.— В кн.: Синтез и химические превращения полимеров / Под ред. Тихомирова Б. И. Изд-во ЛГУ, вып. 1, 1977, с. 99.
77. Фаль Р., Гроде Г., Ленингер Р.— Хим. и технол. полим., 1967, № 8, 110.
78. Петрова А. П. Термостойкие клеи.— М.—Л.: Химия, 1977.
79. Такахаси К. Пленки из полимеров.— М.—Л.: Химия, 1971, с. 29.
80. Андрианов К. А., Емельянов В. Н.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 11, 2066.
81. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороорганические полимеры.— М.: Наука, 1975.
82. Разводовский Е. и др.— Хим. и технол. полим., 1965, № 8, 43.
83. Гефтер Е. П. Фосфорорганические мономеры и полимеры. Изд-во АН СССР, 1960.
84. Иванов Б. Е., Левин Я. А.— В кн.: Синтез и модификация полимеров.— М.: Наука, 1976, с. 72.
85. Коротнев Л. А., Белоновская Г. П.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 1, 150.
86. Коршак В. В. Термостойкие полимеры.— М.: Наука, 1969.
87. Ши И.— Хим. и технол. полим., 1967, № 9, 56.
88. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры.— М.: Мир, 1971.
89. Адрова Н. А. и др. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров.— М.: Наука, 1968.
90. Русанов А. Л.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 1, 115.
91. Виноградова С. В., Выгодский Я. С.— Усп. хим., 1973, 42, вып. 7, 1225.
92. Кошкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы.— М.—Л.: Химия, 1974.
93. Берлин А. А.— Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 3, 1960, с. 3.
94. Родэ В. В.— В кн.: Процесс полимерной химии.— М.: Наука, 1969, с. 347.
95. Манеке Г. и др.— Хим. и технол. полим., 1967, № 10, 65.
96. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Соколинская Т. А.— Усп. хим., 1967, 36, вып. 12, 2136.
97. Херниг Р. Хелатообразующие ионообменники.— М.: Мир, 1971.
98. Синявский В. Г. Селективные иониты.— Киев; Техника, 1967.
99. Шилов А. Е., Лихтенштейн Г. И.— Изв. АН СССР, сер. биол., 1971, № 4, 518.
100. Бреслер С. Е. Молекулярная биология.— М.: Наука, 1973.
101. Ленинджер А. Биохимия.— М.: Мир, 1976.
102. Жоли М. Физическая химия денатурации белков.— М.: Мир, 1968.
103. Вольф Л. А., Меос А. И. Волокна специального назначения.— М.—Л.: Химия, 1971.
104. Уотсон Дж. Молекулярная биология гена.— М.: Мир, 1967, гл. II.
105. Стюарт Дж., Янг Дж. Твердофазный синтез пептидов.— М.: Мир, 1971.
106. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М.—Л.: Химия, 1972.
107. Малин Л. Н. Эфироселлюлозные пластмассы.— М.—Л.: Химия, 1978.
108. Николаев А. Я.— Усп. хим., 1963, 32, вып. 9, 1087.

- 109 Роговин З. А., Гальбрайт Л. С. Химические превращения и модификация целлюлозы — М — Л Химия, 1979
- 110 Инргенсонс Б. Природные органические макромолекулы — М. Мир, 1965
111. Никитин В. М., Оболенская А. В. Химия древесины и целлюлозы — М: Лесная пром, 1978
- 112 Стоун Ф., Грехем У. Неорганические полимеры — М · Мир, 1965.
- 113 Коршак В. В. Прогресс полимерной науки — М: Наука, 1965
- 114 Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол — М · Стройиздат, 1966
- 115 Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла — М Стройиздат, 1974.
- 116 Киреев В. В., Колесников Г. С. и др.— Усп хим, 1969, 38, вып 8, 1504
117. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения — М.. Мир, 1976.
- 118 Черкинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ — М — Л: Химия, 1967.
- 119 Экономи Дж., Андерсон Р.— Хим и технол. полнм., 1967, № 7, 79.
- 120 Глор У.— Хим и технол. полим, 1967, № 4, 40

ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ [1]

Наличие ценного комплекса механических свойств является одной из главных причин широкого применения полимерных материалов в современной промышленности и технике. Говоря о механических свойствах того или иного материала, имеют в виду внутреннюю реакцию его на силовое действие, проявляющееся внешне в изменении формы образца, в его деформации

Все виды деформации делятся на обратимые и необратимые (остаточные). При обратимой деформации после устранения внешних сил полностью восстанавливается первоначальная форма тела; материалы, которые ведут себя подобным образом, называются *упругими* или *эластичными*, а их деформация — упругой или эластичной. При остаточной деформации вновь приобретенная форма сохраняется после прекращения действия внешних сил (пластические тела и пластическая деформация). Нередко наблюдаются одновременно оба вида деформации, т. е. после снятия внешнего воздействия первоначальная форма тела восстанавливается не полностью — процесс носит частично обратимый характер. При наличии достаточно больших сил и температур упругая деформация может переходить в пластическую. Этим явлением широко пользуются для формования различных изделий.

Эффект, вызванный внешними силами (нагрузкой), зависит не только от их величины, но также и от их направления и поперечного сечения деформируемого образца. Поэтому обычно связывают внешнее воздействие на тело не с самими силами, а с напряжением σ , представляющим собой отношение силы F к поперечному сечению A образца:

$$\sigma = \frac{F}{A}. \quad (X.1)$$

Силы и напряжения делятся на нормальные, направленные перпендикулярно к сечению образца, и тангенциальные, приложенные по касательной (рис. 75)

Раздел механики, посвященный изучению внутренней реакции материалов на приложенную нагрузку и проявляющихся при этом закономерностей деформации, называется *реологией*. Если в своем первоначальном виде реология ограничивалась процессами течения (gheos — течь), то в настоящее время она охватывает почти все аспекты деформации тел под действием внешних напряжений.

Основную роль в оценке механических (реологических) свойств полимеров и других материалов играет зависимость деформации от напряжения и скорости его изменения, которая, будучи выраженной в общем виде, называется *реологическим уравнением состояния*. Хотя это уравнение, содержащее еще такие термодинамические параметры, как температура и давление, имеет очень сложный вид, в отдельных частных случаях оно приобретает более простую форму. При анализе деформации полимерных тел широко пользуются представлением об идеализированных материалах, и поведение

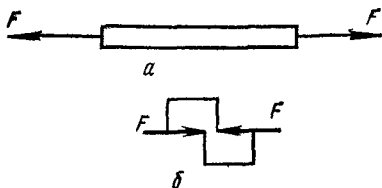


Рис. 75. Различные направления действия сил и напряжения на тело:
а — нормальные; б — тангенциальные

реальных полимеров рассматривается как то или иное отклонение от поведения идеальных тел.

Идеально упругие материалы подчиняются закону Гука, согласно которому относительная деформация* γ , т. е. отношение величины деформации к исходному размеру образца, прямо пропорционально напряжению:

$$\sigma = E\gamma \text{ или } \gamma = \frac{\sigma}{E}. \quad (\text{X.2})$$

Модуль упругости E представляет собой напряжение, которое необходимо приложить к телу для того, чтобы относительная деформация равнялась единице ($E = \sigma$ при $\gamma = 1$). Чем больше модуль упругости E , тем меньше деформация при заданном напряжении; другими словами, модуль упругости характеризует способность того или иного тела упруго деформироваться, его жесткость. Обратная величина $D = \frac{1}{E}$ называется *податливостью*.

Величина E , которая полностью определяет механическое поведение идеально упругих несжимаемых материалов, зависит от природы тела, а также от температуры и других параметров его состояния. По характеру упругой деформации различают модули растяжения, сдвига, изгиба и т. д. Ими часто пользуются при сопоставлении поведения различных полимеров и оценке влияния на него температуры, времени и других факторов. Закон Гука справедлив только до достижения некоторого предельного значения напряжения (предел упругости), выше которого нарушается постоянство $\frac{d\sigma}{d\gamma} = E$ и появляется остаточная деформация.

* Величину деформации также часто характеризуют степенью растяжения

$$\lambda = \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = 1 + \gamma.$$

Пластическая деформация и вязкое течение [2]. Течение жидкости является особым видом остаточной деформации, которая непрерывно возрастает под действием постоянного тангенциального напряжения.

У полимеров обычно наблюдается ламинарное течение, при котором жидкость перемещается параллельными несмешивающимися между собой слоями.

Рассмотрим ламинарное течение через узкое отверстие или тонкую трубку. Вследствие трения слой жидкости, непосредственно соприкасающийся со стенкой отверстия или трубки, будет неподвижным, а скорость других слоев — тем больше, чем дальше они находятся от стенки (рис. 76). Согласно закону Ньютона для идеальных вязких жидкостей, скорость жидкого слоя v равна

$$v = \frac{1}{\eta} \frac{F}{A} y, \quad (X.3)$$

где F — величина тангенциальной силы, действующей по касательной к движущимся слоям; y — расстояние от неподвижного слоя; A — поверхность соприкосновения слоев; η — коэффициент внутреннего трения, или вязкость*. Величина η сильно зависит от температуры и природы жидкости.

Благодаря внутреннему трению перемещение одного слоя жидкости вызывает движение соседнего; чем больше трение, тем меньше различие в скорости этих слоев. Однако трение недостаточно велико, чтобы полностью выравнять скорости слоев, чтобы они все двигались одинаково быстро. Следовательно, в результате действия тангенциальной силы F рядом находящиеся слои начинают двигаться с различными скоростями относительно друг друга. Поэтому напряжение

$$\sigma_c = \frac{F}{A},$$

вызывающее это явление, представляет собой напряжение сдвига. Обозначая разницу в скорости через Δv и расстояние между ними через Δy , после подстановки $\sigma_c = F/A$ в уравнение Ньютона получаем

$$\Delta v = \frac{\sigma_c}{\eta} \Delta y, \quad \text{или} \quad \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\sigma_c}{\eta}.$$

* Применяются также термины: коэффициент вязкости, динамическая вязкость, сдвиговая вязкость, коэффициент вязкого сопротивления. Для полимеров в текучем состоянии вязкость колеблется от нескольких тысяч (низкомолекулярные полимеры) до 10^{13} П (пуаз).

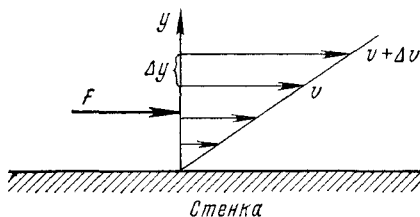


Рис. 76. Зависимость скорости жидкого слоя от расстояния y

При переходе к бесконечно малым значениям Δv и Δy можно записать закон Ньютона в виде следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\sigma_c}{\eta}, \quad (X.4)$$

где dv/dy — градиент скорости, представляющий собой, по существу, скорость деформации жидкости.

О скорости сдвига одного слоя жидкости по отношению к соседнему можно судить также по возрастанию деформации сдвига в зависимости от времени, что легко доказать путем преобразования уравнения Ньютона. Для этого следует заменить скорость v в этом выражении на dx/dt , где dx — смещение жидкого слоя за время dt :

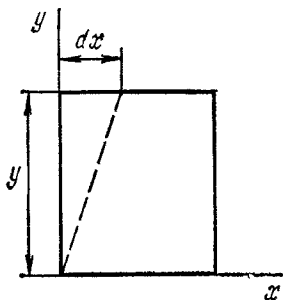


Рис. 77. Относительный сдвиг $d\gamma = dx/y$

откуда

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{A} y = \frac{\sigma_c}{\eta} y,$$

$$\frac{dx/dt}{y} = \frac{dx}{y} \frac{1}{dt} = \frac{\sigma_c}{\eta}.$$

Так как dx/y представляет собой бесконечно малый относительный сдвиг $d\gamma$ (рис. 77), то

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma_c}{\eta}, \quad (X.5)$$

т. е. величина $d\gamma/dt$ прямо пропорциональна напряжению сдвига и обратно пропорциональна вязкости жидкости. За конечный промежуток времени t относительный сдвиг

$$\gamma = \frac{\sigma_c}{\eta} t.$$

Таким образом, скорость изменения γ представляет собой меру течения жидкости в точке и вполне эквивалентна градиенту скорости.

В простейшем случае графическая зависимость $d\gamma/dt$ или dv/dy от σ изображается прямой с наклоном $1/\eta$ (рис. 78), проходящей через начало координат, т. е. жидкость при самом незначительном напряжении сдвига будет течь и в ней создается тот или иной градиент скорости.

Таким образом, при каждом значении σ_c устанавливается вполне определенный равновесный градиент скорости. Этим жидкость отличается от упругих тел, у которых равновесие возникает не между скоростью и напряжением, а между напряжением и величиной деформации.

Прямолинейная зависимость $d\gamma/dt$ от σ_c наблюдается только у так называемых «ньютоновских» жидкостей, близких по своим

свойствам к идеальным. У реальных жидкостей отношение $\frac{d\gamma/dt}{\sigma_c}$, а следовательно, и коэффициент вязкости не являются постоянной величиной, а зависят от напряжения. Для описания их поведения широко применяют уравнения

$$\sigma = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^n \quad \text{или} \quad \lg \sigma = \lg \eta + n \lg \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{X.6})$$

(n — индекс течения), которые при $n=1$ переходят в обычное уравнение Ньютона; можно также пользоваться с этой целью механи-

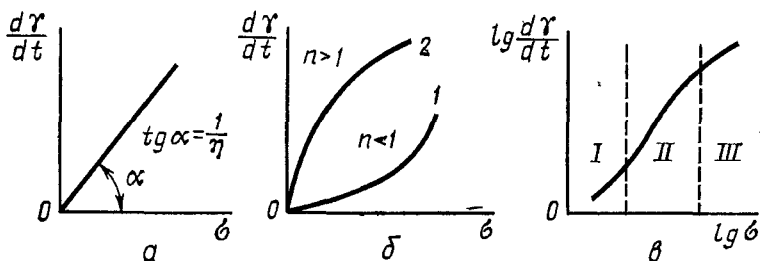


Рис. 78. Зависимость между скоростью сдвига $d\gamma/dt$ и напряжением σ : а — идеальная «ньютоновская» жидкость; б — «неньютоновские» жидкости (1 — псевдопластичная; 2 — дилатантная); в — полная кривая течения расплавленного полимера

ческими моделями (с. 397), состоящими из вязких и упругих элементов, а также из элементов сухого трения (см. ниже).

Если при течении происходит разрушение исходной структуры жидкости и ослабление связи между структурными элементами, жидкость называется *псевдопластичной* ($n < 1$). В том случае когда течение, наоборот, сопровождается упрочнением связи или укрупнением структурных элементов с одновременным возрастанием вязкости, жидкость называется *дилатантной* ($n > 1$).

Пластические или упруговязкие тела, так же как жидкости, способны течь, но течение начинается только после достижения некоторого предельного напряжения сдвига f , ниже которого наблюдается характерная для упругих материалов пропорциональность между деформацией и напряжением. У идеально пластического тела Бингама, которое удобно моделировать элементом сухого трения (тело Сен-Венана), соединенным последовательно с вязким элементом* (рис. 79), зависимость скорости сдвига от напряжения можно выразить уравнением прямой:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} (\sigma_c - f).$$

* При действии силы P на тело T (рис. 79), покоящееся на твердой поверхности Π , оно начинает перемещаться только тогда, когда P окажется больше силы трения, что отвечает достигнутой величине f . Наличие вязкого элемента указывает на то, что дальнейшая деформация происходит не сколь угодно быстро, а согласно закону Ньютона.

Для большинства реальных пластических тел зависимость более сложна и по форме напоминает уравнения течения «неньютоновских» жидкостей (рис.79).

Благодаря наличию параметра f кривые не проходят через начало координат. Чем меньше f , тем тело «пластичнее» и «мягче» и тем больше оно приближается к жидкости, представляющей собой предельный случай, когда $f=0$. Наоборот, чем больше f , тем боль-

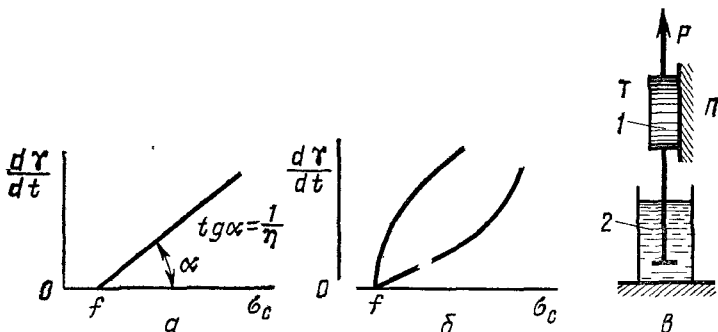


Рис. 79. Механическое поведение пластических тел:
 а — идеальное пластическое тело; б — неидеальное пластическое тело, в — модель тела Бингама (1 — элемент сухого трения, 2 — вязкий элемент)

ше пластическое тело напоминает обычные твердые тела. Между тем величина предела текучести f , определенная экспериментальным путем, зависит от метода ее определения, от длительности действия напряжения, так как при кратковременном действии силы можно не заметить течения, которое легко обнаруживается при более длительном*. Следовательно, экспериментальные значения f будут колебаться в значительных пределах. Поэтому невозможно установить четкую грань между вязкими жидкостями и упруговязкими (пластическими) телами.

В то время как течение обыкновенных жидкостей обусловлено напряжением сдвига, вызывающим взаимное скольжение слоев, при деформации полимеров, являющихся эластическими жидкостями, возможно также течение, связанное со скоростью изменения длины образца [3]. При этом уравнение Ньютона имеет такую же форму, как и при обычном течении:

$$\omega = \frac{1}{\eta_p} \frac{F_p}{A} l,$$

где ω — скорость продольного смещения поперечного сечения образца относительно другого такого сечения, находящегося от послед-

* Хотя в обычных условиях вода является ньютоновской жидкостью, ультразвуковые волны распространяются в ней, как в твердом теле.

него на расстоянии l ; η_p — коэффициент вязкого сопротивления растяжению*. Учитывая, что

$$\frac{\omega}{l} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = \frac{dl/l}{dt} = \frac{de}{dt} = \frac{1}{\eta_p} \frac{F_p}{A} = \frac{\sigma_p}{\eta_p},$$

где F_p/A равно σ_p — растягивающему напряжению и de представляет собой относительно бесконечно малое изменение длины образца, можно записать

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sigma_p}{\eta_p}.$$

ГИБКОСТЬ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ И ЕЕ СВЯЗЬ С ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРОВ [4—6]

Изучение строения и молекулярной массы типичных полимеров показало, что макромолекула представляет собой длинную цепь, состоящую из сотен и тысяч мономерных звеньев. Казалось бы, что такие макромолекулы должны обладать исключительно большой асимметрией, а длина их должна превышать поперечные размеры в сотни и тысячи раз. Вместе с тем экспериментальное исследование полимерной молекулы рядом таких независимых методов, как измерение дипольных моментов, изучение диффузии и динамического двойного лучепреломления, рентгено- и электронографические методы и т. д., показало, что отношение длины к поперечным размерам макромолекулы составляет величину порядка десяти, т. е. во много раз меньше, чем следовало ожидать на основании представления о растянутых цепях. Такая степень асимметрии гораздо лучше согласовывается с формой несколько вытянутого эллипсоида, что возможно только в том случае, если макромолекула гибкая и способна сворачиваться в клубок.

На самом деле, молекула полимера, обладая поперечными размерами в несколько ангстрем и длиной в несколько тысяч таких

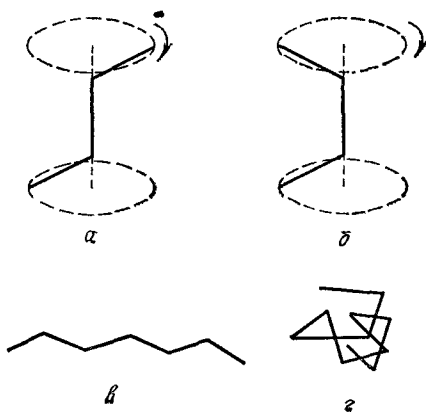


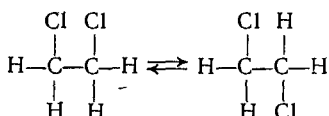
Рис. 80. Вращение атомов вокруг одних связей сообщает макромолекуле гибкость:

а — вытянутый участок макромолекулы;
 б — изогнутый участок макромолекулы;
 в — вытянутая макромолекула; г — свернутая макромолекула

* Если деформация протекает без изменения объема образца, то можно доказать, что $\eta_p = 3\eta$.

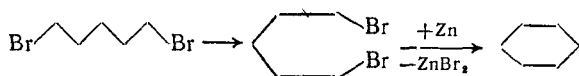
единиц, эквивалентна по гибкости проволоке диаметром в 0,1 мм и длиной в несколько сот миллиметров. В этом отношении переход от низкомолекулярного соединения к высокомолекулярному напоминает замену коротких жестких кусочков проволоки длинными и гибкими отрезками.

Внутреннее вращение и гибкость макромолекулы. При отсутствии ~~больших внешних деформирующих усилий гибкость полимерной цепи связана не с изменением валентных углов или межуатомных расстояний, а с наличием внутреннего вращения, со способностью атомов цепи вращаться вокруг соединяющих их одинарных связей~~ (рис. 80). Еще Вант-Гофф, пытаясь объяснить невозможность выделения изомеров дихлорэтана и подобных ему веществ, у которых соседние атомы углерода с заместителями соединены одной валентной связью, высказал предположение о наличии «свободного» вращения атомов углерода вокруг этой связи. По Вант-Гоффу, взаимный переход



осуществляется так быстро, что нельзя выделить отдельно *цис*- или *транс*-изомер*.

Этим же «свободным» вращением, приводящим к сближению концевых атомов линейных молекул, впоследствии стали объяснять переход ациклических соединений в циклические, например:



В соответствии с принципом «свободного» вращения в молекуле должно происходить непрерывное внутреннее вращение с возникновением кроме предельных *цис*- и *транс*-форм (угол поворота 180°) множества промежуточных конформаций, отличающихся друг от друга углом поворота. При этом все конформации и углы одинаково вероятны.

Впоследствии различными физическими методами было установлено, что в действительности внутреннее вращение не свободно, а связано с преодолением энергетических барьеров [7]. Если вернуться к рассмотренному выше дихлорэтану, легко убедиться в том, что при переходе *транс*-изомера в *цис*-форму наблюдается сближение атомов хлора, имеющих частично отрицательные заряды вследствие поляризации связи C—Cl. Как известно, при таком сближении усиливается взаимное отталкивание между одинаково заряженными

* В настоящее время принято называть изомеры, переходящие друг в друга путем вращения атомов вокруг химической связи без разрыва валентностей, *поворотными (ротационными) изомерами* или *конформациями*.

атомами хлора Поэтому потенциальная энергия молекулы увеличивается, достигая максимального значения в *цис*-положении (разумеется, *цис*-положение будет соответствовать минимальной, а не максимальной энергии, если вместо атомов хлора в молекуле найдутся атомы или группы, притягивающие друг друга). Следовательно, каждый полный оборот атомов углерода вокруг соединяющей их связи потребует преодоления этой максимальной энергии, или потенциального барьера. Внутреннее вращение будет уже не свободным,

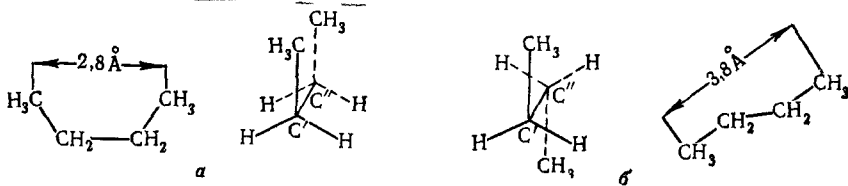


Рис. 81. Различные конформации *n*-бутана:

а — максимальная потенциальная энергия. *б* — минимальная потенциальная энергия

а заторможенным, в связи с чем вероятность возникновения того или иного поворотного изомера будет различной в зависимости от угла поворота.

В большинстве случаев полный поворот связан с преодолением нескольких максимумов (рис. 81); максимумы отвечают конформациям, в которых атомы водорода и метильный радикал *C'* находятся напротив атомов водорода и метильного радикала *C''*, а минимумы — изомерам, у которых атомы водорода и метильный радикал *C'* расположены посередине между атомами водорода и метильным радикалом *C''*.

При наличии нескольких энергетических барьеров в этом и других аналогичных случаях могут возникать относительно устойчивые поворотные изомеры*, каждый из которых отвечает минимуму потенциальной энергии (их конформация приведена на рис. 82) Для появления энергетических барьеров необязательно присутствие в молекуле полярных связей, подобных $C-Cl$; тот же эффект вызывают легко поляризующиеся связи (связи, способные стать полярными под влиянием диполей или других факторов), группы или атомы, обладающие большим объемом (пространственные затруднения), внутримолекулярные водородные и координационные связи

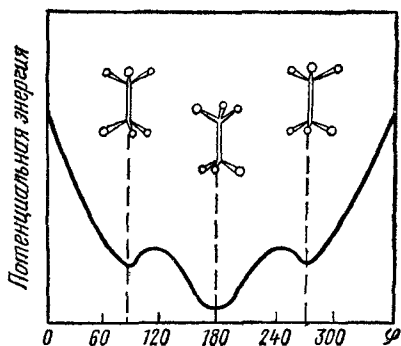


Рис. 82. Зависимость потенциальной энергии молекулы *n*-бутана U от угла поворота φ [$U=f(\varphi)$]

* Отдельные поворотные изомеры могут быть обнаружены по соответствующим линиям в колебательном спектре исследуемого вещества.

(рис. 83) и т. д. На высоту барьера оказывают существенное влияние молекулы растворителя и соседние макромолекулы, которые, взаимодействуя с вращающимися группами, усиливают или ослабляют их взаимное отталкивание (притяжение).

Зависимость потенциальной энергии молекулы от угла поворота удобно изображать при помощи векторной диаграммы*, в которой длина радиуса-вектора пропорциональна величине этой энергии. При «свободном» вращении эта диаграмма представляет собой окружность. При заторможенном вращении, когда потенциальная энергия и, следовательно, длина радиуса-вектора зависят от угла поворота, диаграмма имеет более сложную форму (рис. 84).

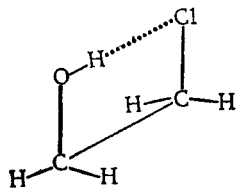


Рис. 83. Торможение вращения внутримолекулярной водородной связью

Высота энергетического барьера (разница между максимумом и минимумом потенциальной энергии) может быть вычислена, если известна энергия взаимодействия атомов или заместителей, соединенных с атомами углерода цепи. На-

пример, высота барьера *n*-бутана равняется 20 кДж/моль, а у дихлорэтана, где взаимное отталкивание атомов хлора более сильно, чем у метильных групп, составляет 42 кДж/моль**.

Внутреннее вращение является составной частью общей кинетической энергии молекулы. Следовательно, при нагревании того или иного вещества теплота расходуется не только на увеличение поступательного и вращательного движений молекулы в целом, но также на усиление внутреннего вращения. Согласно классической статистической механике общая кинетическая энергия молекулы складывается из отдельных степеней свободы, на каждую из которых приходится в среднем равная доля этой энергии*** $RT/2$.

При отсутствии внутреннего вращения молекула имеет три поступательные степени свободы и столько же вращательных (враще-

* В методе энергетических карт рассматривают макромолекулу как суперпозицию конформаций отдельных звеньев ее и строят трехмерную графическую зависимость свободной энергии от углов и расстояний между соответствующими группами. Энергетическая карта представляет собой систему плоских сечений, проведенных перпендикулярно оси энергии, напоминающую топографическую карту. Контур, относящийся к наибольшей «глубине», отвечает устойчивой (равновесной) конформации макромолекулы.

** У олигосилоксанов вида $\sim\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\sim$ энергетический барьер должен быть значительно ниже, так как угол $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ сравнительно велик ($150-160^\circ$ вместо 109° у насыщенных карбоцепных соединений), а размеры и полярность метильных групп малы. Этим, по-видимому, объясняется слабо выраженная зависимость гибкости молекулы и связанной с ней (с. 405) вязкости олигомера от температуры.

*** В результате флуктуаций происходит перераспределение энергии по степеням свободы и временное накопление избытка энергии в одной из них, однако средняя энергетическая доля остается неизменной.

ние молекулы в целом), т. е. общее число степеней свободы равно шести, а молярная теплоемкость при постоянном объеме составляет

$$\frac{R}{2} \cdot 6 = 3R.$$

При «свободном» вращении теплоемкость возрастает до $7R/2$ вследствие появления еще одной степени свободы.

Хотя мы несколько упростили картину распределения энергии по степеням свободы, совершенно очевидно, что если существует внутреннее вращение, то оно найдет свое отражение в величине теплоемкости.

Сопоставление экспериментально найденных и теоретически вычисленных теплоемкостей полностью подтверждает наличие такого движения. Кроме того, изучение зависимости теплоемкости от температуры показывает, что при низких температурах степень свободы, отвечающая внутреннему вращению, проявляется очень слабо, но становится значительно более заметной при повышенных температурах. Эти данные, несомненно, говорят о наличии энергетических барьеров, которые могут быть преодолены только при достаточно высоких температурах.

Существование внутреннего вращения было также подтверждено при изучении электрических свойств и спектров комбинационного рассеяния полярных веществ. Так, экспериментальным путем

доказано, что дипольный момент дихлорэтана значительно меняется с температурой; это легко объясняется переходами *транс*-конформации (дипольный момент равен нулю) в *цис*-конформацию (дипольный момент больше нуля) и наоборот и говорит о наличии внутреннего вращения и потенциальных барьеров, тормозящих его. При замораживании дихлорэтана, когда практически прекращается внутреннее вращение, из спектра комбинационного рассеяния исчезает ряд линий, обусловленных внутримолекулярным движением*.

Предварительно вводя в полимер устойчивый свободный радикал («парамагнитный зонд», «спиновая метка») путем совместного растворения их или с помощью химических реакций, не затрагивающих парамагнитного центра, можно исследовать враща-

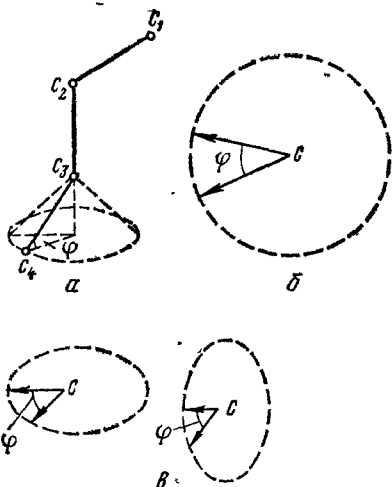
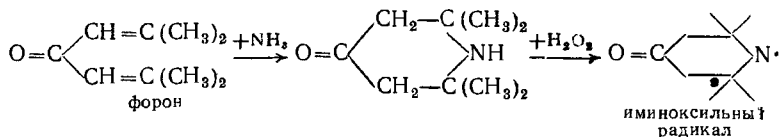


Рис. 84. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота для цепи из 4 атомов углерода:

а — участок углеродной цепи; б — «свободное» вращение, в — различные случаи заторможенного вращения

* Сворачивание макромолекулы в глобулу (см. с. 431) является прямым подтверждением гибкости цепи.

тельное движение макромолекулы и ее частей по изменению ширины сигналов в спектре электронного парамагнитного резонанса [8]. Для этой цели наиболее широкое применение нашли иминоксильные радикалы, получаемые, например, действием аммиака на форон с последующим окислением [9]:



При достаточно высоких температурах (T_1 на рис. 85), когда энергия вращательной степени свободы превышает высоту барьера, возможны полные обороты вокруг связей молекулярной цепи. Если

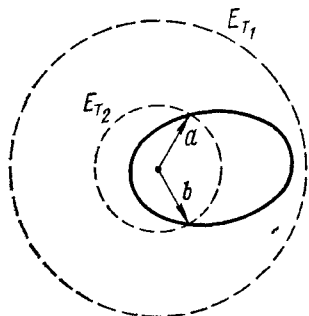


Рис. 85. При температуре T_1 имеет место полное вращение, а при T_2 — только вращательные колебания между a и b

в результате снижения температуры до T_2 эта энергия становится меньше высоты барьера, то вращение переходит во вращательные колебания. Условия, допускающие полное, «свободное» вращение, как показали исследования некоторых низкомолекулярных веществ, встречаются крайне редко; в большинстве случаев наблюдаются вращательные колебания большей или меньшей амплитуды. Это, однако, не исключает возможности полных оборотов при случайном накоплении избыточной энергии в той или иной части молекулы вследствие тепловых флуктуаций.

Свободно сочлененные цепи. Гибкость цепных макромолекул, обусловленная внутренним вращением и враща-

тельными колебаниями их звеньев, наряду с очень большой молекулярной массой является той отличительной особенностью высокомолекулярных соединений, которая сообщает им весь комплекс характерных для этих веществ свойств.

Для установления связей между свойствами полимеров и гибкостью их цепей остановимся прежде всего на механизме теплового движения у высокомолекулярных тел.

В твердых низкомолекулярных телах тепловое движение сводится к колебаниям целых молекул или составляющих их групп атомов; в жидкостях, состоящих из небольших молекул, колебания молекул происходят около временных положений равновесия и чередуются с перескоками из одного равновесного положения в другое. Наконец, в газах тепловое движение осуществляется за счет хаотического поступательного и вращательного движений молекул, между которыми время от времени происходят столкновения.

Перемещение целых макромолекул невозможно вследствие того, что суммарная энергия межмолекулярного притяжения превышает энергию любой химической связи; если сообщить макромолекуле

энергию, достаточную для полного отрыва ее от соседних макромолекул, произойдет прежде всего разрыв валентных связей, разложение полимера.

Но несмотря на то что целые макромолекулы не могут передвигаться одновременно, все же отдельные участки цепи способны перемещаться без изменения положения более удаленных ее частей. Это требует гораздо меньше энергии и вполне осуществимо благодаря гибкости макромолекулы. Тепловое движение в полимерных телах состоит из поступательных и колебательных движений тех или иных участков макромолекулы, из непрерывного изменения степени изогнутости цепи, свертывания и раскручивания ее*. Постоянные беспорядочные изменения формы макромолекулы, взаимные переходы конформаций друг в друга во многом напоминают хаотическое тепловое движение молекул газа или низкомолекулярной жидкости и тем сильнее выражены, чем выше температура. В идеальном случае свободно сочлененной цепи, когда все связи в ней одинаковы, валентные углы нефиксированы и внутреннее вращение совершенно свободно, направление каждого из звеньев макромолекулы не зависит от соседних звеньев**. При этом статистические расчеты приводят к следующему выражению для среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2} = l\sqrt{n}$, где l и n — соответственно длина и число связей. Если валентный угол α фиксирован, то направленность каждого последующего звена не будет независимой от ориентации предыдущего связанного с ним звена и

$$(\bar{h}^2)_0^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$$

(здесь $\theta = 180 - \alpha$). В случае карбоцепных полимеров, где угол C—C—C равняется 109° и $\cos \theta = 1/3$, получаем $(\bar{h}^2)_0^{1/2} = l\sqrt{2n}$. В такой макромолекуле все конформации, совместимые с сохранением постоянства валентных углов, равновероятны, и поэтому макромолекула принимает любую из них одинаково часто.

У реальной полимерной цепи, когда вращение в той или иной степени заторможено, средние размеры макромолекулы определяются уравнением

$$\bar{h}_p^2 = l^2 n \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}$$

* Если бы внутримолекулярное тепловое движение отсутствовало, то макромолекула приняла бы только одну равновесную конформацию, отвечающую наименьшей потенциальной энергии и максимальной вероятности (энтропии); каждое звено занимало бы в пространстве положение, определяемое положением остальных звеньев, и макромолекула была бы жесткой.

** Ситуация напоминает эйнштейновскую задачу случайных блуждений человека, сделавшего несколько шагов в произвольном направлении, причем направление каждого последующего шага не зависит от направления предыдущих. При этом вероятность того, что человек будет двигаться по прямой или вернуться в исходную точку, чрезвычайно мала, и пройденное расстояние будет пропорционально \sqrt{n} , где n — число проделанных шагов.

где $\overline{\cos \varphi}$ — средний косинус поворотного угла при вращательных колебаниях между a и b (см. рис. 85).

Макромолекулы реальных полимеров отличаются от модели свободносочлененной цепи не только наличием постоянных валентных углов, но и заторможенностью внутреннего вращения; они являются *одномерными кооперативными системами**, у которых взаимная зависимость ориентации звеньев не ограничивается взаимодействием одних рядом находящихся звеньев, а уже охватывает большее число их. При этом различают взаимодействие ближнего порядка с участием ближайших соседей, которое ответственно за торможение внутреннего вращения, и взаимодействие дальнего порядка, приводящего, например, к возникновению спиралей у белков

Несмотря на то что в реальных макромолекулах не существует совершенно свободного вращения и каждый атом цепи совершает по отношению к соседнему лишь вращательные колебания, при достаточной отдаленности этих атомов друг от друга вполне возможен полный оборот одного из них относительно другого На самом деле, если поворот вокруг каждой валентности составляет, например, 36° , то третий атом повернется уже на 72° по отношению к первому, четвертый — на 108° и т. д.; у одиннадцатого атома этот угол составит 360° . Таким образом, в результате сложения вращательных колебаний атомов цепи достигается «свободное» вращение одиннадцатого атома относительно первого, т. е. участки цепи из 11 атомов ведут себя как жесткие свободносочлененные элементы макромолекулы.

Длину отрезка цепи, при которой появляется такое «свободное» вращение, принято называть сегментом. Чем меньше амплитуда каждого вращательного колебания, т. е. чем меньше гибкость цепи, тем длиннее сегмент. Сегменты гибких макромолекул каучуков содержат 15—20 звеньев; у жестких цепей целлюлозы число звеньев в сегменте достигает нескольких сотен. Поливинилхлорид занимает среднее положение (около 100 звеньев в сегменте). Следовательно, длина сегмента может служить мерой гибкости полимерной цепи**

Для упрощения расчетов нередко заменяют реальную макромолекулу, состоящую из атомов и звеньев с заторможенным вращением, гипотетической, составленной из сегментов, совершающих по отношению друг к другу «свободное» вращение. Размеры сегментов не являются строго определенными, а изменяются в зависимости от расположения соседних молекул, флуктуации теплового движения и т. д.

* В этом отношении они отличаются от простых жидкостей, являющихся трехмерными кооперативными системами, где состояние каждой молекулы зависит от окружающих ее со всех сторон эквивалентных в среднем соседних молекул. В случае макромолекул этой зависимостью можно в первом приближении пренебречь, так как взаимодействие между звеньями одной цепи значительно сильнее, чем между молекулами. Это, в свою очередь, позволяет при статистических расчетах применять метод математических цепей, развитый в работах великого русского математика А. А. Маркова [10].

** Более точную характеристику гибкости цепи можно получить, если измерять длину сегмента не количеством звеньев, а числом одинарных связей в сегменте (Каргин В. А. и др. — Высокомолекул. соед., 1960, 2, 931).

Поэтому длину сегмента следует рассматривать как некую среднюю величину. Наконец, не следует забывать об условности понятия сегмента и о том, что он реально не существует.

В некоторых отношениях сегменты ведут себя как независимые отдельные молекулы, что придает полимерам своеобразный двойственный характер, проявляющийся во многих их свойствах (механические, электрические, термодинамические и т. д.).

Поскольку полимеры состоят из макромолекул, они, с одной стороны, обнаруживают свойства, характерные для длинных цепных частиц, а с другой, будучи составленными из сравнительно небольших сегментов, иногда ведут себя как низкомолекулярные тела. В связи с этим можно рассматривать величину сегмента как значение молекулярной массы, которую имели бы молекулы полимера, если бы полимерная система подчинялась обычным для низкомолекулярных тел законам. В результате того, что система гибких цепных молекул не может обладать всеми свойствами низкомолекулярной системы, размеры сегмента, полученные при изучении различных независимых физических свойств, могут не совпадать. Поэтому нельзя механически перенести величину сегмента, найденную на основе одного физического явления, на все остальные.

Близко к понятию сегмента, учитываяшему только ориентацию соседних звеньев в пространстве, находится представление о параметре кооперативности, относящееся к той минимальной последовательности звеньев, которая способна под действием межмолекулярных сил образовать устойчивые кооперативные участки, например витки спирали (с. 580).

Важными характеристиками равновесной гибкости макромолекулы являются отношение $(\bar{h}^2)_p^{1/2}/(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ (ноль в индексе относится к случаю свободного вращения), колеблющееся в пределах от 1,4—1,7 (натуральный каучук, полидиметилсилоксаны) до 4,0—4,2 (нитраты целлюлозы), и персистентная длина a , представляющая собой проекцию вектора $(\bar{h}^2)_p^{1/2}$ на направление первой (крайней) химической связи цепи при условии, что степень полимеризации стремится к бесконечности (рис. 86). Величина a , которая равна половине длины сегмента, определяется рентгеноструктурными методами и будет тем больше, чем выше жесткость макромолекулы.

Кинетическая теория эластичности. С возрастанием температуры усиливаются тепловое движение и амплитуда внутреннего вращения, что должно отражаться на гибкости макромолекулы и, следовательно, на свойствах полимера. Благодаря простоте и доступности механических испытаний легче всего проследить влияние температуры на механические свойства, от которых главным образом и зависит практическое применение высокомолекулярных веществ.

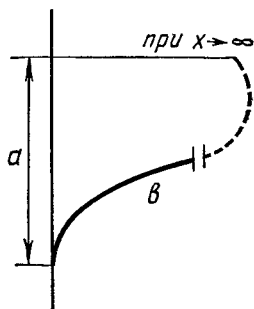


Рис. 86. Схема, иллюстрирующая определение персистентной длины (a); b — цепь макромолекулы

Важнейшей характеристикой полимера является *термомеханическая кривая* [11], отражающая зависимость деформации от температуры (рис. 87). Речь идет о деформации, развивающейся в течение определенного промежутка времени при постоянно заданной величине нагрузки. Такие кривые снимаются на специальных приборах, называемых *консистометрами**. На термомеханической кривой

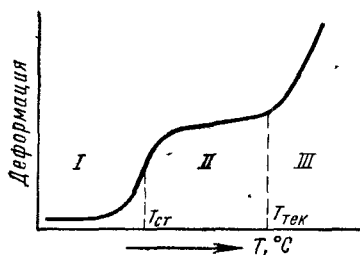


Рис. 87 Типичная термомеханическая кривая для некристаллического полимера

четко вырисовываются три области, или состояния, полимера, соответствующие различному характеру изменения деформации с температурой.

I. Область до $T_{\text{ст}}$ — деформация очень мала и величина ее пропорциональна температуре, полимер ведет себя, как обычное твердое тело, в основном подчиняясь закону Гука. Так как многие полимеры при температурах ниже $T_{\text{ст}}$ имеют некоторое сходство (прозрачность, хрупкость и т. д.) с обыкновенным силикатным стеклом, состояние полимера в этой

области называют *стеклообразным*, а $T_{\text{ст}}$ — *температурой стеклования*. О полимере принято говорить, что он стеклется, когда он переходит в эту область из какой-либо другой.

II. Область между температурой стеклования $T_{\text{ст}}$ и температурой текучести $T_{\text{тек}}$ — деформация обратима, в зависимости от температуры незначительно изменяется; модуль упругости имеет небольшое значение.

III. Область выше температуры текучести $T_{\text{тек}}$ — полимер находится в *вязкотекучем состоянии* и течет как вязкая жидкость. Вблизи $T_{\text{тек}}$ нагревание полимера приводит к резкому увеличению деформации, которая теперь уже необратима, — *пластическая деформация*.

Твердое и вязкотекучее состояния встречаются у обычных низкомолекулярных тел. Отличительная особенность полимеров заключается в появлении у них очень большого температурного интервала $T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}}$ между твердым и вязкотекучим состояниями. Если у низкомолекулярных тел переход между этими состояниями происходит резко при температуре плавления или в сравнительно узком диапазоне температур (рис. 88), то интервал $T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}}$ у аморфных полимеров может достигать 150° . В этом интервале возникает новое физическое состояние — *высокоэластическое состояние*. Так как это состояние обнаруживается только у полимеров, то оно должно быть

* Наряду с консистометрами часто пользуются другими приборами с аналогичным принципом действия (весы Карггана, прибор Журкова, прибор Александра и т. д.). Величины $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{тек}}$ зависят от продолжительности действия нагрузки, которая при каждом измерении составляет обычно 10 с — примерное время диффузии сегментов макромолекулы в переходной области.

связано с особыми свойствами этих веществ, с наличием больших гибких цепных молекул.

Высокоэластическое состояние наиболее характерно для мягкой резины, являющейся почти идеальным представителем высокоэластических гел. В то время как обычные твердые кристаллические тела

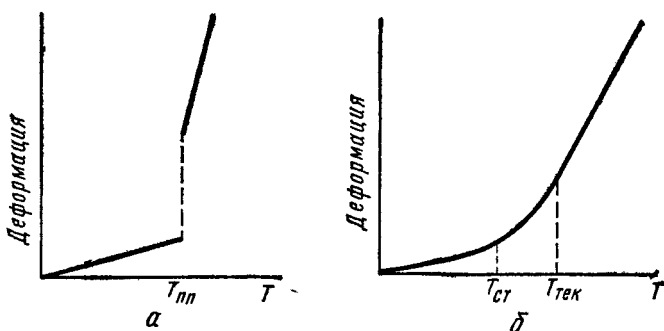


Рис. 88. Зависимость деформации от температуры для низкомолекулярных веществ:

а — кристаллическое тело, б — аморфное тело

при сравнительно больших нагрузках деформируются обратимо всего на несколько процентов, обратимая деформация мягкой резины достигает тысячи процентов и требует значительно меньших усилий (рис. 89). Другими словами, модуль упругости, определяемый на основе закона Гука как отношение прилагаемого напряжения к относительной деформации, имеет небольшую величину. В этом отношении идеальное высокоэластическое тело напоминает газ, несмотря на отсутствие внешнего сходства между ними. На самом деле газ, так же как мягкая резина, способен совершать большие обратимые изменения формы под действием малых усилий.

Для того чтобы это сходство было более очевидным, рассмотрим изотермическое сжатие идеального газа в цилиндре с поперечным сечением A (рис 90) и допустим, что поршень под давлением p перемещается на величину $-dl^*$

В таких случаях приращение объема равно $dV = -dlA$ при общем объеме $V = Al$.

Дифференцируя уравнение идеального газа $pV = RT$ при постоянной температуре, получаем

$$pdV + Vdp = 0,$$

откуда

$$dp = -p \frac{dV}{V} = -p \frac{-dlA}{lA} = p \frac{dl}{l}.$$

* Знак «минус» означает, что происходит уменьшение объема при возрастании давления.

Если сравнить полученное уравнение с математическим выражением закона Гука

$$\sigma = E\gamma = E \frac{dl}{l}, \quad (X.7)$$

то нетрудно заметить, что $d\rho$ имеет смысл механического напряжения, развиваемого в газе при сжатии, а $dV/V = -dl/l$ представляет собой относительную деформацию. Роль модуля упругости выполняет ρ , которое при нормальных условиях равняется 1 кг/см², или 0,01 кг/мм². Модуль упругости каучука и резины колеблется в пределах 0,02—2 кг/мм², т. е. является величиной того же порядка.

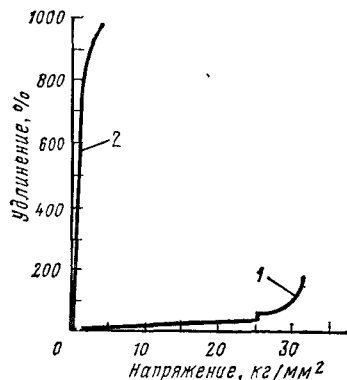


Рис. 89. Кривые растяжения стали и каучука
1 — сталь, 2 — каучук

Сопоставление значения модуля упругости для ряда материалов показывает, что модули упругости газа и каучука во много тысяч раз меньше, чем у таких типичных кристаллических тел, как железо и кварц. Пластические массы, текстильное волокно и стекло занимают промежуточное положение. Кроме того, если модуль упругости у каучука и газа* растет пропорционально температуре, то модули кристаллических тел, наоборот, падают. Растяжение кристаллических тел приводит к их

охлаждению, а сжатие — к разогреванию. У высокоэластических материалов наблюдается обратное явление (методом дифференциального термического анализа можно непосредственно оценить тепловой эффект деформации**); тепло, выделившееся при деформации, снова поглощается во время сокращения образца.

Модуль упругости (модуль Юнга) для различных материалов, кг/мм²

Железо, сталь	20 000—22 000
Платина	16 000—17 500
Кварц (крист.)	8 000—10 000
Нити натурального шелка	650
Каучук, резина	0,2—2
Медь	10 400
Цинк	8 000—13 000
Целлулоид	130—250
Газ (норм. усл.)	0,01

* При росте температуры увеличивается давление газа. —

** На начальных этапах растяжения вулканизованного натурального каучука при деформации, не превышающей 17—20%, наблюдается незначительное охлаждение (поглощение тепла), но в дальнейшем происходит повышение температуры, пропорциональное степени растяжения. Причина охлаждения не вполне ясна, возможно, что оно обусловлено тепловым расширением образца или расходом тепла на разрушение исходной структуры каучука. [26, гл. 10].

Растяжение кристаллических тел сопровождается увеличением удельного объема, при высокоэластической деформации объем практически не меняется. В то время как обычная упругая деформация развивается практически моментально, со скоростью звука, высокоэластическая деформация требует некоторого промежутка времени. Наконец, обратимая деформация кристаллических тел составляет несколько процентов от первоначального размера образца, резина же способна деформироваться на 1000% и более, а значительное отличие в характере деформации этих веществ наталкивает на мысль, что упругость газов и каучуков имеет принципиально иную природу, чем упругость кристаллических тел.

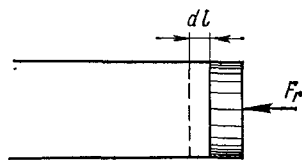


Рис. 90. Изотермическое сжатие газа в цилиндре

Для выяснения причины этого различия вернемся к рассмотренному выше изотермическому сжатию газа (см. рис. 90). Если внешняя сила F_r перемещает поршень на величину dl , то работа сжатия равна $F_r dl$. Между частицами идеального газа нет сил взаимодействия, поэтому сжатие не вызывает изменения внутренней энергии газа, и вся затраченная работа превращается в тепло dQ , которое передается внешней среде:

$$dQ = F_r dl.$$

С другой стороны, количество выделяющегося тепла может быть связано с изменением энтропии системы dS при помощи соотношения $dQ = -T dS$.

Следовательно,

$$F_r dl = -T dS, \quad \text{или} \quad F_r = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (X.8)$$

Энтропия, в свою очередь, зависит от числа возможных способов осуществления данного состояния газа W и определяется уравнением Больцмана

$$S = K \ln W, \quad (X.9)$$

где $K = 1,37 \cdot 10^{-16}$ эрг/°С.

Чем больше объем газа, тем большим числом способов могут распределиться его молекулы, тем больше он стремится под влиянием молекулярно кинетического движения занять максимальный объем, перейти в наиболее вероятное состояние, в результате чего возрастает энтропия системы. При сжатии газа, наоборот, сокращается количество способов осуществления состояния, уменьшаются вероятность и энтропия. Таким образом, упругость, или противодействие газа сжатию, связана с сопротивлением его переходу в менее вероятное состояние с меньшим значением энтропии.

У идеального кристаллического тела роль энтропийного фактора очень мала; ионы, атомы или молекулы находятся в узлах кристаллической решетки, по отношению к которым они совершают небольшие колебания. Расстояния между частицами обусловлены взаимодействием сил отталкивания и притяжения, вследствие чего возникают

равновесные положения, отвечающие минимальной внутренней энергии. Частицы как бы находятся в потенциальной яме, и любое их смещение l из равновесного положения, например под влиянием растягивающих или сжимающих внешних сил, приводит к возрастанию внутренней энергии U , на увеличение которой и затрачивается работа этих сил:

$$F_{\text{крист}} dl = dU, \quad \text{или} \quad F_{\text{крист}} = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T.$$

Следовательно, у кристаллических тел упругость обусловлена изменением внутренней энергии и сопротивлением внутренних сил изменению междучастичного расстояния.

У реальных тел упругость возникает как за счет энтропийного фактора, так и за счет возрастания внутренней энергии; поэтому внешняя деформирующая сила равна

$$F = F_{\text{крист}} + F_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \frac{\partial (U - TS)_T}{\partial l},$$

где разность $U - TS$ представляет собой свободную энергию. С помощью первого и второго начала термодинамики легко доказать, что $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$; после соответствующей замены в приведенном уравнении получаем

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = F_U + F_S,$$

где F_U и F_S — энергетическая и энтропийная составляющие силы F . Растянув образец до постоянной длины, можно построить графическую зависимость F от T и по наклону касательной к полученной кривой найти $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$, а затем $F_S = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l$; F_U определяется из равенства $F = F_U + F_S$.

Таким образом, в общем случае упругость обусловлена изменением свободной энергии тела в процессе деформации. В частных случаях, в зависимости от степени приближения вещества к идеальному газу или идеальному кристаллу, решающее значение имеет или энтропийный фактор, или приращение внутренней энергии (долю каждого из этих факторов можно определить методом дифференциального термического анализа). Если у каучуков энтропийная доля велика, то она гораздо меньше у винильных полимеров, целлюлозы и ее эфиров.

При растяжении слабо вулканизованного каучука до длины, не превышающей 150% от первоначальной, удлинение сопровождается эквивалентным уменьшением поперечного сечения образца без уменьшения его объема. Следовательно, среднее расстояние между полимерными цепями для такого практически «идеального» каучука остается постоянным, работа деформации не расходуется

на преодоление межмолекулярных сил и внутренняя энергия остается без изменения: $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0$.

Таким образом, при умеренной деформации слабо вулканизованного каучука упругость его, так же как у идеального газа, обусловлена одним изменением энтропии:

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T.$$

Объясняется такое явление тем, что при растяжении каучука происходит выпрямление свернутых макромолекул, и тем, что различные конформации, возникающие при этом, отличаются только значением энтропии, но не своей энергией.

В то время как состояние полностью выпрямленной молекулы может быть осуществлено только одним способом, одной конформацией, число конформаций для свернутой частицы очень велико вследствие огромного количества валентных связей, вокруг которых происходит вращение атомов цепи. Поэтому по мере выпрямления макромолекулы вероятность состояния ее становится все меньше. Так же невелика вероятность того, что цепь будет полностью свернута.

Деформируя высокоэластический полимер, мы тем самым меняем степень изогнутости его макромолекул, переводим их из более вероятного состояния в менее вероятное. Через некоторое время после прекращения действия деформирующей нагрузки полимерные цепи самопроизвольно под влиянием теплового движения возвращаются к исходному состоянию, образец принимает первоначальные размеры. Благодаря свойству макромолекул скручиваться, изгибаться появляется сила, противодействующая деформации полимера, возникает его упругость.

Повышение температуры, приводящее к усилению теплового движения звеньев макромолекул и стремления их переходить в более вероятное состояние, должно увеличивать сопротивление деформации, что соответствует экспериментально установленному факту возрастания модуля упругости каучука с температурой. Аналогично объясняются другие необычные свойства высокоэластических тел.

Мерой степени свернутости макромолекулы, характеристикой ее состояния обычно служит расстояние* между концами цепи h . За исключением случая, когда полимерная молекула полностью выпрямлена, одно и то же значение h соответствует ряду конформаций, число которых зависит от величины молекулы (рис. 91).

* Вместо $(\bar{h}^2)^{1/2}$, характеризующей форму макромолекулы, иногда, например в случае сильно разветвленных полимеров, удобнее пользоваться среднеквадратичным радиусом инерции: $(\bar{r}^2)^{1/2} = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{6}$. Для полидисперсных полимеров различают среднемассовый, Z-средний радиусы инерции и т. д.

Хотя реальные каучуки несколько отличаются от идеального по характеру их деформации, все же решающее влияние на форму соответствующих кривых оказывает энтропийный фактор (рис. 92); для бутилкаучука, полидиметилсилоксанового и натурального каучука (вулканизат) отношение F_U/F равно соответственно 0,03 (при 60°C), 0,15 и 0,18 (при 30°C).

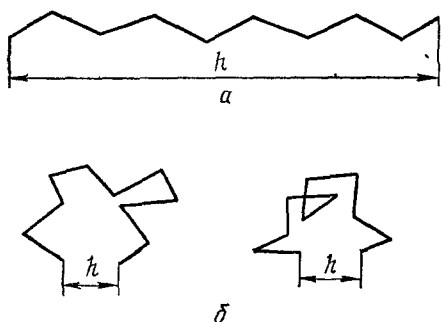


Рис. 91. Число конформаций зависит от расстояния h между концами макромолекулы:
 а — выпрямленная макромолекула (при заданной величине R существует только одна конформация); б — свернутые молекулы (при одном и том же значении h имеется большое число конформаций)

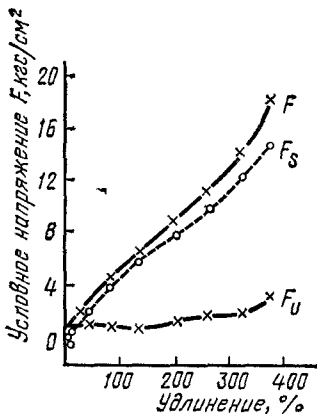


Рис. 92. Растяжение ненаполненного натурального каучука
 F — экспериментальная кривая; F_S и F_U — кривые, отвечающие соответственно энтропийной и энергетической составляющим

В. Кун и Г. Марк, допуская полную свободу вращения, нашли при помощи статистических методов зависимость* вероятности состояния от расстояния h , т. е. число конформаций для каждого h (рис. 93). При этом они учитывали, что при большом числе звеньев макромолекула может принимать огромное количество конформаций, обладающих одной и той же энергией. Полученная зависимость подчиняется закону Гаусса:

$$W(h) = Ah^2 e^{-b^2 h^2},$$

где A — константа; $b^2 = \frac{3}{2nl^2}$ (n — число связей в цепи и l — длина их). Та же формула справедлива для макромолекулы, построенной из сегментов, если заменить n и l на количество и длину сегментов.

Как видно из кривой распределения вероятностей, наибольшему числу конформаций, т. е. максимальной вероятности состояния $W_{\text{макс}}$, соответствует не полностью свернутая макромолекула ($h=0$) и не

* Она напоминает кривую распределения скоростей молекул газа Максвелла, что снова указывает на известное сходство высокоэластического состояния с газообразным.

совершенно выпрямленная цепь, а некоторое промежуточное значение h_1 . Это значит, что макромолекула будет сопротивляться как дальнейшему сворачиванию (сжатие полимера), так и выпрямлению (растяжение). Далее, зная величину $W(h)$ как функцию от h и зависимость удлинения деформирующейся макромолекулы от этого расстояния*, Г. Марк и В. Кун вычислили по формуле Больцмана энтропию S и приложенное усилие F :

$$S = K \ln W(h);$$

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T.$$

Решив полученное дифференциальное уравнение, они нашли связь между приложенным усилием и деформацией и по этой зависимости при помощи закона Гука определили модуль упругости отдельной макромолекулы. При этом в соответствии с опытом была найдена прямая пропорциональность между модулем упругости и температурой.

Аналогичные расчеты В. Куна показали, что наиболее вероятной формой макромолекулы является вытянутый эллипсоид с соотношением осей 6:2,3:1, что подтверждается экспериментальными данными о значениях асимметрии подобных молекул (форма боба). Однако для суждения о механических свойствах полимерного образца необходимо принимать во внимание энтропию не отдельной изолированной цепи, а всей системы макромолекул. Кун, допуская, что энтропия некоторого объема полимера равна сумме энтропий макромолекул, находящихся в этом объеме, получил для модуля упругости выражение

$$E = 7RT \frac{\rho}{M},$$

где ρ — плотность, T — абсолютная температура и M — молекулярная масса полимера. Вычисленная по этой формуле молекулярная масса для $E = 0,05$ и $\rho = 1$ равнялась 35 000, т. е. имела правильный порядок величины. Таким образом, несмотря на то что Г. Марк и

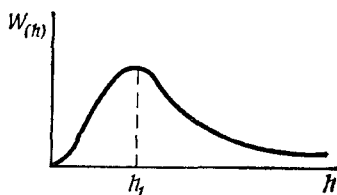


Рис. 93. Зависимость вероятности состояния макромолекулы $W(h)$ от расстояния h между ее концами

* При изменении степени свернутости макромолекулы меняются и удлинение и h ; следовательно, эти две величины взаимно связаны между собой. Максимальному удлинению отвечает вытянутая цепь, у которой длина L пропорциональна числу звеньев n , а величине $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ — свернутая цепь с L_0 , пропорциональной \sqrt{n} .

Следовательно, степень растяжения L/L_0 будет тем выше, чем больше $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$. Поэтому только у высокомолекулярных соединений достигается значение L/L_0 достаточно большое, чтобы проявилась высокоэластическая деформация (см. ниже).

В. Кун исходили из неправильной предпосылки о совершенно свободном вращении, они качественно подтвердили тот факт, что упругость каучука действительно обусловлена гибкостью макромолекул и по механизму сходна с упругостью газа.

Несколько иначе к этому вопросу подошли другие исследователи, рассматривая полимер как сплошную пространственную сетку, состоящую из переплетенных макромолекул. Принимая за критерий состояния макромолекул не расстояние между концами цепей, а расстояние между узлами сетки h и исходя из того, что вероятность этих состояний по-прежнему подчиняется закону Гаусса, они получили для приращения энтропии выражение

$$\Delta S = -\frac{1}{2}NK(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3),$$

откуда

$$\Delta F = -T\Delta S = \frac{1}{2}NKT(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) = \frac{G}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \quad (X.10)$$

Здесь λ_x , λ_y и λ_z — степени растяжения по взаимно перпендикулярным осям x , y и z ; N — число отрезков цепей между узлами сетки в единице объема; K — константа, а $G = NKT$. При выводе этой формулы [12] делались допущения, что все отрезки имеют одинаковую «молекулярную массу», и что величина перемещения узлов под действием нагрузки пропорциональна деформации образца — аффинная деформация. В уравнении (X.10) приращение свободной энергии ΔF имеет смысл упругой энергии (или работы), накапливающейся в единице объема образца при его деформации, и часто называется *упругим* или *высокоэластическим потенциалом*. В отсутствие деформации $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = 1$ и потенциал равен нулю.

Для простейшего случая сдвиговой деформации (простой сдвиг, см. рис. 77) уравнение (X.10) принимает вид $\Delta F = \frac{1}{2}G\gamma_c^2$. В результате дифференцирования этого выражения по γ_c при $\sigma_c = \text{const}$ с учетом того, что величина ΔF представляет собой работу и равна произведению напряжения на деформацию, получаем

$$\sigma_c = G\gamma_c. \quad (X.11)$$

Как показала экспериментальная проверка, приведенное уравнение справедливо до $\gamma_c = 1$. Таким образом, на основе статистической теории было установлено, что каучук подчиняется закону Гука* для сдвига и что параметр $G = NKT$ эквивалентен модулю сдвига. При одноосном растяжении по оси x уравнение (X.10) приобретает вид

$$\sigma_p = G(\lambda^2 - 1/\lambda), \quad (X.12)$$

где $\lambda = \lambda_x$, и уже нет простой линейной зависимости σ_p от дефор-

* Сдвиг — единственный вид деформации каучука, где соблюдается закон Гука.

мации, требуемой законом Гука*; кроме того, это уравнение выполняется только до 30%-ного растяжения.

Деформация реальных эластомеров. В рассмотренных идеализированных кинетических теориях эластичности не принималось во внимание наличие у реальных полимерных систем потенциального (энергетического) барьера, а также и то, что внутреннее вращение заторможено и что энергия различных конформаций неодинакова. Другими словами, не учитывалось то, что упругость чисто энтропийного происхождения не существует, так же как не существует идеальный газ.

П. Флори объяснил отклонение поведения реальных каучуков от статистической теории наличием в сетке дефектов, к которым он прежде всего относит цепи, связанные с ней только одним концом и, следовательно, не сопротивляющиеся нагрузке. Вычислив «концентрацию» их, он вывел для G следующее выражение:

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right),$$

где ρ — плотность, M_c — «молекулярная масса» отрезка между двумя узлами и M — среднечисловая молекулярная масса. Подставив найденное значение G в уравнение (X.12) и вводя дополнительный коэффициент g для учета других дефектов, П. Флори пришел к зависимости σ от λ

$$\sigma = g \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) (\lambda^2 - 1/\lambda),$$

которая согласуется с экспериментальными данными, полученными для ряда сетчатых полимеров.

Дальнейшие попытки улучшить соответствие теории с экспериментом привели к появлению ряда других реологических уравнений, носящих в значительной мере эмпирический характер. Среди них наиболее широкое распространение нашло уравнение Муни—Ривлина:

$$\Delta F = C_1 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) + C_2 (\lambda_x^{-2} + \lambda_y^{-2} + \lambda_z^{-2} - 3),$$

которое при $C_1 = G/2$ и $C_2 = 0$ совпадает с выражением (X.10) и в случае одноосного растяжения и сдвига приводит к соотношениям:

$$\sigma = 2C_1 (\lambda^2 - 1/\lambda) + 2C_2 (\lambda - 1/\lambda^2); \quad \sigma_c = 2(C_1 + C_2) \gamma.$$

растяжение сдвиг

Величина C_1 по своей природе близка к G , а слабая зависимость C_2 от температуры указывает на то, что она имеет в основном энергетическую природу. На величину C_2 влияют условия эксперимента и особенно сильно — химическое строение полимера; известное значение, по-видимому, имеет физическая структура (наличие перехлестов, скользящих в направлении мостиков при деформации полимера). Хотя уравнение Муни—Ривлина носит эмпирический

* Хотя величина G не равна σ/γ при больших деформациях, ее часто называют *модулем высокоэластичности*.

характер и мало дает нового с точки зрения молекулярного механизма деформации, оно достаточно хорошо описывает равновесное растяжение сетчатых полимеров при больших деформациях.

Рассмотренные теории оставляют без внимания вопрос о межмолекулярном взаимодействии, которое в конденсированной системе макромолекул, какой является высокоэластический полимер, очень велико. Под влиянием межмолекулярных сил может произойти агрегация цепных молекул, вызывающая возникновение более крупных структурных образований — *пачек*, в которых поведение макромолекул будет иным, чем в изолированном состоянии. Далее, высота потенциальных барьеров изменяется во время самого процесса деформации, так как она зависит не только от взаимного отталкивания или притяжения групп, находящихся в одной и той же макромолекуле*, но и от межмолекулярного взаимодействия, меняющегося во время перегруппировки цепей или их частей под влиянием приложенной механической нагрузки. Без учета межмолекулярного взаимодействия невозможно понять, каким образом осуществляется переход от высокоэластического состояния к стеклообразному или вязкотекучему и почему требуется конечный промежуток времени для превращения одной конформации в другие. Полиэтилен, у которого межмолекулярное взаимодействие достаточно сильное вследствие кристаллизации, представляет собой сравнительно жесткий материал, в то время как сополимер этилена с пропиленом, где это взаимодействие проявляется значительно слабее, типичный эластомер.

С несколько иных позиций подходит к вопросу высокоэластического состояния М. В. Волькенштейн, рассматривая различные конформации как поворотные изомеры с одной и той же энергией. Гибкость цепи связывается с перераспределением отдельных звеньев за счет их поворотов, при которых преодолеваются потенциальные барьеры внутреннего вращения. Чем легче происходит это перераспределение, тем меньше высота барьера. Одни поворотные изомеры соответствуют более вытянутой цепи, а другие — менее вытянутой или свернутой. При повышении температуры ускоряется переход одного поворотного изомера в другой, вследствие чего цепь становится более гибкой. По всей вероятности, в реальных полимерах при малых высотах потенциального барьера преобладает механизм Волькенштейна, а при более высоких — механизм ограниченных вращательных колебаний.

Действие любого напряжения на линейные полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, должно вызывать необратимое перемещение одних цепных молекул по отношению к другим, т. е. течение, которое приводит к постепенному уменьшению и исчезновению этого напряжения. Следовательно, все деформированные линейные полимеры в высокоэластическом состоянии являются в принципе неравновесными системами, в которых про-

* Взаимодействие между отдельными участками одной и той же макромолекулы исключает полную хаотичность в ее конформациях; оно может привести и в ряде случаев действительно приводит к закручиванию молекулы полимера в спираль.

исходят самопроизвольные изменения. Однако вследствие больших размеров макромолекул и сильного межмолекулярного взаимодействия вязкость полимера настолько велика, что процесс течения практически не проявляется. Иначе говоря, скорость течения по сравнению со скоростью выпрямления или свертывания макромолекул настолько мала, что во многих случаях, особенно

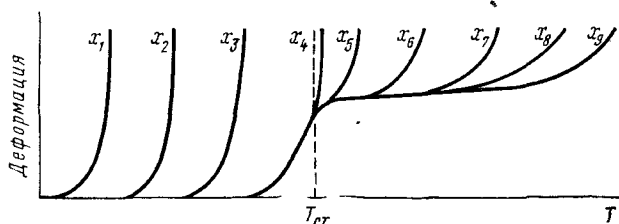


Рис. 94. Семейство термоэластических кривых для поли- мергомологов аморфного полимера

при кратковременном действии деформирующих усилий, можно пренебрегать ею. Все же по мере приближения температуры к $T_{тек}$, в связи с чем возрастает интенсивность теплового движения, все в большей степени преодолеваются межмолекулярные силы, в результате чего повышается роль текучести. Если макромолекулы соединены между собой редкими мостиками, то взаимное смещение цепей исключается* и происходит только изменение их конформаций, в этом случае высокоэластическая деформация отвечает равновесному состоянию.

Высокоэластическое состояние и молекулярная масса. Высокоэластическая деформация наблюдается только у веществ с достаточно большой молекулярной массой. Она появляется при степени полимеризации, превышающей x_4 (рис. 94); ниже этой величины полимеры переходят из стеклообразного состояния в вязкотекучее, минуя высокоэластическое, т. е. ведут себя в этом отношении как обычные аморфные низкомолекулярные тела.

В несколько ином виде та же зависимость $T_{тек} - T_{ст}$ от x представлена на рис. 95, из которого видно, что при некотором предельном значении x_4 , различном для каждого полимергомологического ряда, $T_{тек} - T_{ст}$ обращается в нуль (в точке a , соответствующей x_4 на рис. 94). В то время как $T_{ст}$ имеет одно и то же значение при всех степенях полимеризации, превышающих x_4 (см. рис. 94), $T_{тек}$ зависит от молекулярной массы. Вследствие неодинакового характера изменения $T_{тек}$ и $T_{ст}$ с изменением молекулярной массы у полимера появляется высокоэластическое состояние.

Появление текучести связано с одновременным перемещением всей макромолекулы независимо от ее размеров, что требует преодоления межмолекулярных сил, суммарная величина которых растет с ростом молекулярной массы. Поэтому увеличение длины цепной молекулы вызывает повышение $T_{тек}$.

* При достаточно больших нагрузках эти мостики, так же как и другие валентные связи, могут быть разрушены.

Для перехода из стеклоподобного состояния в высокоэластическое вполне достаточно передвижения отдельных участков макромолекулы, подвижность которых не зависит от длины цепи и обусловлена ее гибкостью. Гибкость молекулы с меньшей степенью полимеризации, чем λ_4 (см. рис. 94), настолько мала, что перемещение одних только участков невозможно, тем не менее способность молекул передвигаться целиком, как единая частица, еще не утрачена.

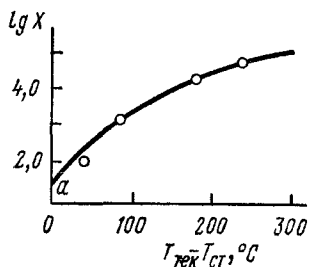


Рис. 95. Зависимость $lg \chi$ от величины $T_{тек} - T_{ст}$

Поэтому при температурах, превышающих $T_{ст}$, наблюдается течение, но не высокоэластическая деформация.

Отрезок цепи, соответствующий λ_4 , представляет собой знакомый нам сегмент*, величина его совпадает с минимальной молекулярной массой, при которой появляется высокоэластическая деформация. Чем меньше гибкость макромолекулы, тем больше размеры сегмента, тем выше $T_{ст}$ и тем выше температура перехода полимера в высокоэластическое состояние. Именно поэтому при возрастании жесткости цепи $T_{тек}$

все больше приближается к $T_{ст}$ и в конечном итоге совпадает с ней.

Поскольку со значением $T_{ст}$ непосредственно связана величина сегмента, последняя, так же как и $T_{ст}$, зависит от режима испытаний полимера. При сокращении длительности действия силы гибкость может не успеть проявиться при данной температуре, так как деформация макромолекулы, требующая преодоления межмолекулярных и внутримолекулярных сил взаимодействия, происходит в течение конечного промежутка времени. Однако при повышении температуры, приводящем к возрастанию гибкости цепи, деформация будет уже обнаруживаться. Практически это означает, что с уменьшением времени действия нагрузки или повышением скорости приложения ее возрастает $T_{ст}$ и, следовательно, размер сегмента. Таким образом, в одних условиях механического воздействия полимер окажется гибким, а в других — жестким.

При термомеханических испытаниях необходимо четко различать полную деформацию и скорость ее, которая гораздо сильнее зависит от температуры (экспоненциальная зависимость).

У полимерных молекул, содержащих большое число полярных групп или сшитых между собой мостиками, жесткость цепи может быть настолько большой, что $T_{ст}$ и $T_{тек}$ превьсят температуру раз-

* Такой сегмент, отражающий механические свойства полимера, называется *механическим*, еще применяют термин *кинетический сегмент*, так как величина его зависит от энергии активации (высоты барьера) внутреннего вращения. Величину *термодинамического сегмента* вычисляют по законам Рауля или Вант-Гоффа, предполагая, что эти законы приложимы к растворам полимеров (см. с. 523). Аналогично различают *термодинамическую гибкость*, определяемую различием в потенциальной энергии конформаций, которые переходят друг в друга в результате теплового движения, и *кинетическую*, зависящую от высоты преодолеваемого при этом энергетического барьера.

ложения полимера. В этом случае осуществляется только стеклообразное состояние (сетчатые полимеры, целлюлоза и др.). Если $T_{\text{тек}}$ выше, а $T_{\text{ст}}$ ниже температуры разложения, тогда у полимера наблюдаются и стеклообразное и высокоэластическое состояния. Единственное состояние, которое встречается у всех без исключения полимеров, — это стеклообразное состояние. Путем пластификации можно снижать $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{тек}}$ и тем самым облегчать формирование полимера и влиять на его свойства.

Выше отмечалось, что упругость каучука и других эластомеров очень напоминает упругость газов. Вместе с тем многие свойства полимеров в высокоэластическом состоянии сходны со свойствами жидкостей (характер теплового расширения* и сжимаемости, диффузия низкомолекулярных веществ в полимерах) и твердых тел (механическая прочность, устойчивость формы). Кроме того, высокоэластическая деформация каучукоподобных полимеров, обусловленная слабым взаимодействием между звеньями различных макромолекул и подвижностью самих звеньев, напоминает течение обычной жидкости с тем различием, что наличие сшитых участков препятствует взаимному смещению целых цепей.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ [13]

Характерная особенность процессов, имеющих место в полимерах, заключается в том, что они протекают не мгновенно, а требуют для своего осуществления значительных промежутков времени, измеряемых иногда многими сутками и даже месяцами. Если равновесие в полимерной системе под влиянием внешней силы нарушено, то система приходит в равновесие не сразу. Такие процессы перехода из одного равновесного состояния в другое, протекающие во времени, называются *релаксационными*** . Например, первоначальная форма полимерного образца, подвергнутого обратимому растяжению, восстанавливается только по истечении некоторого периода времени после снятия нагрузки; говорят, что образец при этом релаксирует. Если бы переход от растянутого состояния в исходное осуществлялся мгновенно, то полимер всегда находился бы в равновесии, любое изменение внешней силы немедленно привело бы к соответствующему изменению в форме и величине образца. Система как бы «следит» за изменением внешнего воздействия без запаздывания. Во всех реальных телах, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных, такое запаздывание всегда имеет место, но если время перехода из одного состояния в другое очень коротко по сравнению с периодом наблюдения или внешнего воздействия, то можно считать, что запаздывание практически отсутствует. Например, в простых жидкостях

* Например, коэффициенты объемного теплового расширения *n*-гексана и мягкой резины равны соответственно $11 \cdot 10^{-4}$ и $6,6 \cdot 10^{-4}$.

** Для изучения релаксационных свойств полимеров пользуются приборами, называемыми релаксометрами.

при комнатной температуре для возвращения системы в равновесие требуется всего 10^{-8} — 10^{-10} с.

Когда время перехода системы из одного состояния в другое имеет такой же порядок, как и время действия силы, можно наблюдать не только начальное и конечное состояния системы, но также ряд промежуточных. Другими словами, неравновесная система, самопроизвольно приближаясь к равновесию, но запаздывая, проявит различные свойства в различные времена.

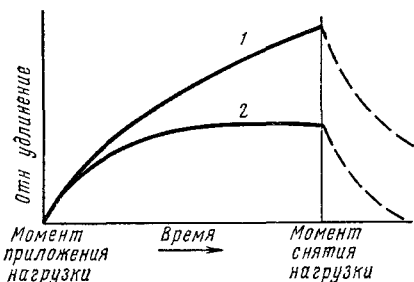


Рис. 96. Изменение относительного удлинения аморфного полимера при $\sigma = \text{const}$:

1 — линейный полимер, 2 — трехмерный полимер

Если подвесить к полоске полимера груз F , то длина ее будет постепенно увеличиваться при одновременном уменьшении поперечного сечения; этот процесс может продолжаться очень долго, иногда даже годами. Такое удлинение не связано с непрерывным ростом напряжения ($\sigma = F/A$) вследствие уменьшения сечения A , так как при поддержании напряжения постоянным и изменении F по заданной программе с учетом этого уменьшения картина в принципе та же.

На рис. 96 представлена зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ от времени действия нагрузки при постоянном напряжении; длина линейного полимера растет неограниченно, но скорость этого процесса стремится к постоянному значению. Длина трехмерного полимера постепенно приближается к некоторой предельной величине, которая, как показывает опыт, тем больше, чем выше приложенное напряжение и реже пространственная сетка. Аналогичная картина медленной деформации наблюдается и при сокращении образца после снятия нагрузки. Это проявление упругих свойств с запаздыванием было открыто свыше ста лет назад и названо *упругим последствием**.

Возникновение упругого последствия объясняется тем, что деформирующей силой, приводящей к выпрямлению (свертыванию) скрученных макромолекул и перемещению их по направлению приложенной нагрузки, необходимо преодолеть внутри- и межмолекулярные взаимодействия, препятствующие этим процессам. Так как на эти процессы требуется время, деформация развивается не сразу. Повышение температуры, усиливая интенсивность теплового движения, ускоряет выпрямление и перемещение гибких макромолекул под действием напряжения; понижение температуры, замедляя эти процессы, тормозит деформацию. Поэтому с ростом температуры упругое последствие развивается быстрее, а с по-

* Релаксационный процесс сокращения образца после снятия нагрузки также называется упругим последствием. Иногда применяются еще термины «ползучесть» и «крип».

нижением температуры может замедлиться настолько, что становится почти незаметным. Такое же замедление вызывают полярные межмолекулярные силы и водородные связи (эфир целлюлозы, поливиниловый спирт и др.), а также объемистые боковые группы (полистирол).

У линейных полимеров удлинение образца под действием напряжения складывается из двух составляющих, одна из которых обусловлена выпрямлением цепей, а вторая — перемещением их друг относительно друга. Через некоторое время после приложения нагрузки устанавливается равновесие между действием постоянного механического напряжения, вызывающего выпрямление и взаимное перемещение макромолекул, и действием теплового движения, стремящегося скручивать их. В дальнейшем наступает медленное передвижение частично выпрямленных цепей без дополнительного изменения степени свернутости, и в напряженном образце возникает стационарный (установившийся) режим. Внешне это явление воспринимается как вязкое течение или необратимая пластическая деформация, протекающая с постоянной скоростью. Удлинение, вызванное смещением макромолекул, не исчезает после разгрузки образца ввиду отсутствия сил, способных вернуть переместившиеся молекулы в исходное положение. Чем дольше действует напряжение, тем дальше передвигаются молекулы и тем больше деформация.

Та часть деформации, которая связана с распрямлением полимерных цепей, после достижения определенной степени изогнутости, зависящей от напряжения в образце и ряда других причин, перестает меняться. Этим и объясняется наличие предельного удлинения у трехмерных полимеров, где взаимное перемещение соединенных между собой цепей невозможно без приложения очень значительных усилий. При освобождении образца от нагрузки частично выпрямленные отрезки сетки через некоторое время, достаточное для преодоления межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, возвращаются к наиболее вероятной равновесной конформации под влиянием теплового движения. Внешне это будет воспринято как обратимая деформация.

Перемещение сравнительно больших участков макромолекулы происходит относительно медленно как при удлинении, так и при сокращении. На этом основано явление «памяти» у полимеров, которое можно иллюстрировать следующим примером. Кусок каучука после длительной выдержки в растянутом виде и снятия нагрузки как бы «помнит» время нахождения в деформированном состоянии. Если теперь сжать медленно сокращающийся образец и быстро опустить, то он сначала примет прежнюю растянутую форму, несмотря на то, что это удаляет его от равновесия, а только затем начнет медленно сокращаться.

Другое проявление релаксационных процессов представляет собой *упругий гистерезис*, сущность которого заключается в следующем. При действии на образец постепенно возрастающего напряжения, которое впоследствии уменьшается с той же скоростью, кривая «напряжение — деформация», отвечающая росту напряжения, не совпадает с кривой падения его (рис. 97). Такое расхо-

дение между прямым и обратным процессами объясняется тем, что деформация развивается медленнее, чем меняется напряжение, отстает от него. При увеличении напряжения фактически наблюдаемая деформация все время меньше равновесной, которая не успевает устанавливаться вследствие малой скорости релаксации. По той же причине при снижении напряжения деформация будет больше равновесной. Даже после падения внешнего напряжения до нуля в образце сохраняется некоторая «остаточная» деформация γ_1 . Если за время цикла не успело развиться заметное вязкое течение, то остаточная деформация постепенно исчезает и первоначальные размеры и форма образца восстанавливаются. Для сшитых полимеров, где вязкое течение исключено, это происходит независимо от длительности цикла.

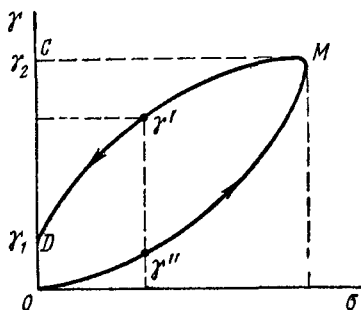


Рис. 97. Явление гистерезиса при деформации аморфного полимера

В системах, где можно пренебречь вязким течением, степень отставания и, следовательно, форма и площадь гистерезисной петли зависят от соотношения между скоростью приложения нагрузки и скоростью развития деформации. Чем медленнее нагружается и разгружается образец по сравнению со скоростью деформации, тем больше сближаются величины γ' и γ'' , соответствующие одному и тому же напряжению (рис. 97). При быстром нарастании и убывании напряжения, когда времени для развития деформации мало, ее значение будет также невелико, и поэтому полимер будет вести себя как более жесткий материал.

Таким образом, как при очень высоких скоростях изменения напряжения, так и при малых ветви гистерезисной петли расположатся сравнительно близко друг к другу, и площадь петли будет небольшой. [Повышение температуры, ускоряющее развитие деформации и сокращающее отставание деформации от напряжения, действует аналогично снижению скорости изменения напряжения. При понижении температуры деформация не успевает развиться, и картина будет примерно такой же, как при больших скоростях.]

Следовательно, при низких и высоких температурах площадь гистерезисной петли мала. При промежуточных скоростях и температурах, когда деформация все же успевает развиться, но заметно отстает от напряжения, эта площадь приобретает максимальную величину. Это сходство в действии температуры и скорости изменения напряжения характерно для всех релаксационных процессов и объясняется тем, что безразлично, каким образом достигается сближение скоростей изменения напряжения и развития деформации — путем снижения первой или за счет снижения второй.

По той же причине при периодически повторяющейся нагрузке (динамический режим) влияние повышения частоты эквивалентно эффекту снижения температуры. Например, при переходе от статического режима к частоте 100—1000 циклов в 1 мин резина с морозостойкостью -50°C может оказаться хрупкой уже при -20°C .

Величина гистерезисной петли равняется разнице между площадями OMC и CMD (рис. 97), т. е. сумме интегралов

$$S = \int_0^{\gamma_2} \sigma_1 d\gamma + \int_{\gamma_2}^{\gamma_1} \sigma_2 d\gamma, \quad (\text{X.13})$$

где σ_1 — напряжение при его возрастании; σ_2 — его значение при убывании.

Так как

$$\gamma = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0},$$

где l и l_0 — конечная и начальная длина образца, и $\sigma = \frac{S}{A}$, то

$$\sigma d\gamma = \frac{F}{A} \frac{dl}{l_0} = \frac{Fdl}{Al_0} = \frac{Fdl}{V},$$

где V — объем образца.

Таким образом, каждый из приведенных интегралов дает работу деформации, отнесенную к единице объема (плотность работы). В то время как первый интеграл представляет собой работу растяжения, второй равняется работе, возвращенной при сокращении образца, и имеет поэтому отрицательный знак (при положительном значении напряжения происходит уменьшение деформации, т. е. $d\gamma$ — отрицательная величина).

Сумма интегралов, представляющая собой разность плотностей затраченной и возвращенной работы, дает количество энергии (на единицу объема), накопленной в образце вследствие проведения цикла растяжения и сокращения. Эта невозвращенная энергия может превращаться только в тепло, вызывающее нагревание полимера. Та часть механической энергии, которая при этом теряется в виде тепла, называется *механическими потерями*, которые тем больше, чем больше площадь гистерезисной петли. Подобные механические потери наблюдаются также при других релаксационных процессах.

Изучение зависимости величины площади гистерезисной петли от температуры и скорости приложения нагрузки позволяет судить о механических потерях и теплообразовании при деформации полимера в различных условиях.

В практике нередко встречаются периодически повторяющиеся силовые воздействия на полимеры. Например, при вращении колеса автомашины происходит многократная деформация и распрямление покрышек. Всякое периодическое воздействие может быть представлено как сумма синусоидальных процессов определенных

частот и амплитуд. Поэтому мы рассмотрим только простейший случай, когда механическое напряжение меняется по закону синусоиды, т. е. когда

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t,$$

где t — время; σ_0 — амплитуда напряжения; $\omega = \frac{2\pi}{T}$ — круговая частота (T — период колебания напряжения).

Как показывает опыт, после небольшого числа колебаний деформация начинает меняться по аналогичному закону, но вследствие релаксационных процессов, приводящих к запаздыванию деформа-

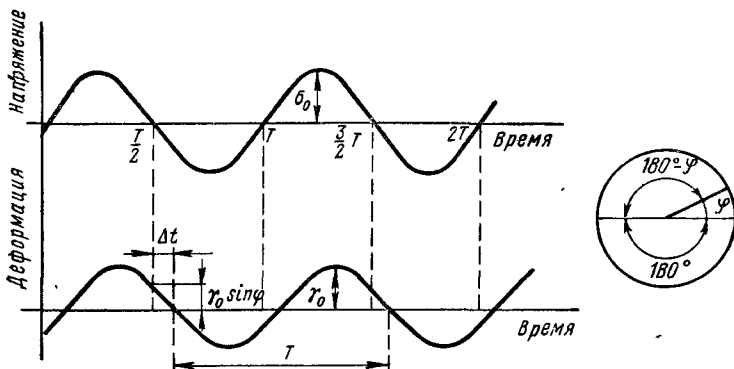


Рис. 98. Отставание деформации от напряжения при синусоидальном изменении его

ции, последняя отстает по фазе от напряжения. Если, например, $t = \frac{T}{2}$, то напряжение

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \frac{2\pi}{T} \frac{T}{2} = \sigma_0 \sin \pi = 0,$$

деформация же достигнет нуля несколько позже, через время $t + \Delta t$, где

$$\Delta t = \frac{\varphi}{\omega} = \frac{\varphi T}{2\pi}$$

и φ — угол сдвига фаз (рис. 98). На самом деле, когда $\sigma = 0$, то γ больше нуля:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \varphi) = \gamma_0 \sin(\pi - \varphi) = \gamma_0 \sin \varphi,$$

где γ_0 — амплитуда деформации.

Отставание деформации от напряжения часто изображают с помощью векторных диаграмм (рис. 99), разлагая σ_0 на два слагаемых $\sigma' = \sigma_0 \cos \varphi$ и $\sigma'' = \sigma_0 \sin \varphi$, из которых первое совпадает по фазе с деформацией, а второе отличается от нее по фазе на 90° . Разделив каждое из них на γ_0 , получаем $E' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \varphi$ и $E'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \varphi$.

E' называется динамическим модулем, а E'' — модулем потерь. Величина $\frac{E''}{E'} = \operatorname{tg} \varphi$ является показателем механических потерь.

При изучении релаксационных свойств пользуются еще релаксационным модулем E_t , который зависит от времени и определяется как отношение σ_t/γ , где σ_t — напряжение в момент t , а γ — постоянная величина. Для аморфных полимеров в середине области перехода от стеклообразного состояния к высокоэластическому E_t обычно равно приблизительно 10^4 Н/см². В общем случае модуль высокоэластичности может быть рассмотрен как сумма равновесной части E_∞ и неравновесной релаксационной E_t : $E = E_\infty + E_t$, причем E_∞ зависит главным образом от температуры и степени сшивания, а E_t — от структуры полимера (наличие заместителей той или иной породы) и релаксационных свойств его.

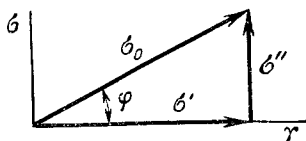


Рис. 99. Векторное изображение отставания деформации от напряжения при периодической нагрузке

Для исследования релаксационных процессов, внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимерах большое значение имеют акустические методы, которые также могут быть использованы для определения теплоемкости при температурах, близких к абсолютному нулю, прочности высокомолекулярных материалов, ориентации макромолекул, степени сшивания и т. д. Наличие четкой зависимости химического строения, физической структуры, молекулярной подвижности и т. д. от таких параметров, как скорость и коэффициент поглощения звука, позволяет быстро и точно измерить E' , E'' и $\operatorname{tg} \varphi$ в широком диапазоне частот и амплитуд без изменения структуры или разрушения изделия, что облегчает интерпретацию полученных результатов; в случае акустических спектрометров эти измерения автоматизированы. Особо перспективно применение акустических методов в дефектоскопии полимеров и при неразрушающих испытаниях. См. [14].

На зависимости $\operatorname{lg} E'$ и $\operatorname{lg} E''$ от температуры, так же как у термомеханических кривых, можно обнаружить три области, но в этом случае указанные величины уменьшаются с возрастанием температуры. Часто такими зависимостями пользуются как характеристиками полимера и его структуры.

При каждом отдельном цикле деформации происходят все рассмотренные выше гистерезисные процессы, которые могут быть охарактеризованы площадью соответствующих петель. При многих повторных циклах эти петли приобретают устойчивую форму и размеры. Пользуясь выражением, сходным с равенством (X.13), и подставляя

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad \text{и} \quad \gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \varphi), \quad (\text{X.14})$$

можно доказать, что площадь S такой установившейся петли равна

$$S = \pi \sigma_0 \gamma_0 \sin \varphi. \quad (\text{X.15})$$

Следовательно, при заданном напряжении механические потери определяются величиной амплитуды деформации и углом сдвига фаз, зависящими от температуры и скорости приложения внешнего усилия (частоты колебания приложенной нагрузки).

При достаточно низких температурах, так же как и при однократном приложении и снятии нагрузки, деформация не отстает от напряжения, угол φ практически равен нулю и модуль упругости имеет величину порядка сотен или тысяч килограммов на квадратный миллиметр; по значению γ_0 и по общему поведению полимер мало отличается от обычных твердых упругих тел. При температурах, превышающих $T_{от}$, когда возникает высокоэластическое состоя-

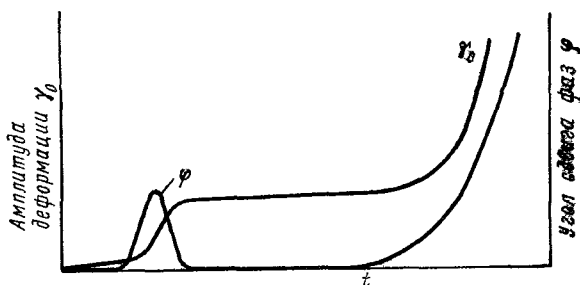


Рис. 100. Зависимость γ_0 и φ от температуры

ние, деформация незначительно отстает от напряжения, и угол φ снова стремится к нулю. При промежуточных температурах, когда скорость выпрямления или свертывания макромолекул сравнима со скоростью приложения нагрузки, но все же меньше ее, деформация заметно отстает от напряжения и угол сдвига фаз, характеризующий механические потери, достигает максимального значения (рис. 100).

Таким образом, угол сдвига фаз, так же как величина площади гистерезисной петли, достигает максимального значения при переходе полимера от стеклообразного состояния к высокоэластическому (это примерное совпадение максимума φ с указанным переходом может быть использовано для оценки $T_{от}$). Такое совпадение отнюдь не случайно, поскольку оба эти показателя являются количественной характеристикой релаксационных процессов, наиболее отчетливо проявляющихся в области перехода из одного состояния в другое.

На кривых $\text{tg } \varphi - T$, полученных, например, акустическими методами, можно обнаружить ряд максимумов, появляющихся в результате «размораживания» отдельных видов молекулярного движения по мере повышения температуры и обусловленных другими переходами и релаксационными процессами. При этом различают α -, β -, γ - и δ -релаксации, связанные соответственно с движением сегментов, боковых групп, участков цепей, содержащих несколько атомов, и концевых звеньев или отдельных групп в разветвлениях. В случае кристаллических полимеров можно наблюдать еще переходы, относящиеся к фазовым превращениям (плавление, изменение кристаллической формы), движению отдельных групп внутри кристаллической области и т. д.

Переход в вязкотекучее состояние сопровождается новым возрастанием угла сдвига фаз, который на этот раз не проходит через максимум, а стремится к 90° . При синусоидальном изменении

напряжения и при $\varphi = 90^\circ$ деформация меняется по закону косинуса, так как

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - 90^\circ) = \gamma_0 \cos \omega t$$

Это означает, что в вязкотекучем состоянии максимальная деформация будет наблюдаться не при максимальном значении напряжения, а при наибольшей скорости изменения его, т. е. когда само напряжение равно нулю (рис. 101). Такая связь напряжения со скоростью деформации характерна для вязкой жидкости, для которой

$$\frac{\sigma}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt}$$

В высокоэластическом состоянии амплитуда деформации остается постоянной вплоть до температуры начала вязкого течения и, так же как при однократном приложении нагрузки, представляет собой сумму упругой и высокоэластической деформации. Если температура выше $T_{\text{тек}}$, то добавляется еще необратимая деформация.

Повышение частоты внешнего усилия, что равносильно уменьшению времени приложения нагрузки, влияет на релаксационные процессы аналогично понижению температуры. Поэтому чем больше частота, тем при более высоких температурах развиваются высокоэластическая и пластическая деформации; это находит свое выражение в смещении $T_{\text{ст}}$, $T_{\text{тек}}$ и всей термомеханической кривой в сторону более высоких температур. Подобным же образом смещаются соответствующие кривые угла сдвига фаз.

Эта зависимость $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{тек}}$ от частоты подчеркивает их связь с неравновесными процессами и показывает отличие этих показателей от температурных точек настоящих фазовых превращений (температура кипения, температура плавления и т. д.). Поэтому во избежание неправильных выводов при сопоставлении $T_{\text{ст}}$ и $T_{\text{тек}}$ для различных полимеров необходимо указывать и учитывать, в каких динамических условиях проводились испытания.

Все сказанное также относится к обычным термомеханическим кривым, полученным в статических условиях при постоянных напряжениях и времени действия их. Кривые, полученные в условиях более медленного подъема температуры, т. е. более длительного действия нагрузки, оказываются смещенными в сторону более низких температур. Повышение же скорости нагрева вызывает аналогичное смещение, но в противоположном направлении.

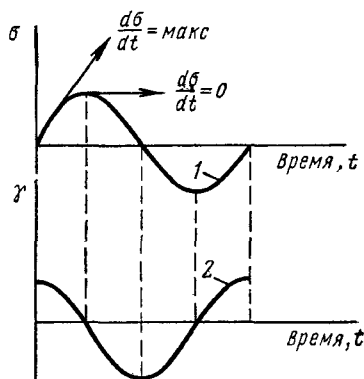


Рис. 101. Максимальной деформации отвечает наибольшая скорость изменения напряжения (максимальный угол наклона касательной к кривой $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$)

$$1 - \sigma = \sigma_0 \sin \omega t, \quad 2 - \gamma = \gamma_0 \cos \omega t$$

СОЧЕТАНИЕ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕЧЕНИЯ [15, 16]

Для того чтобы получить правильное представление о физико-механических свойствах полимеров, являющихся упруговязкими телами, необходимо выяснить, как влияет на их поведение совместное действие упругости и течения

Выше подчеркивалась условность понятия предела текучести (упругости): предел упругости представляет собой напряжение, при котором становится заметным течение, что, в свою очередь, зависит от точности метода исследования и времени действия нагрузки. Во многих случаях при достаточно длительном приложении усилия небольшое течение начинается так же, как у истинных жидкостей, при ничтожно малых нагрузках. Это особенно относится к полимерам, где в силу их необычных свойств течение происходит крайне медленно

При сочетании упругой деформации с течением различают два случая:

1) максвелловская релаксация — часть деформации представляет собой упругий компонент ($\gamma_{упр}$), а другая часть — течение ($\gamma_{тек}$); общая деформация

$$\gamma = \gamma_{упр} + \gamma_{тек};$$

2) случай «запаздывающей» упругости — часть напряжения расходуется на упругую деформацию ($\sigma_{упр}$) и часть — на течение ($\sigma_{тек}$); общее напряжение

$$\sigma = \sigma_{упр} + \sigma_{тек}.$$

Максвелловская релаксация. Так как $\gamma = \gamma_{упр} + \gamma_{тек}$, то общая скорость деформации

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_{упр}}{dt} + \frac{d\gamma_{тек}}{dt}.$$

Как было показано выше,

$$\frac{d\gamma_{тек}}{dt} = \frac{\sigma}{\eta},$$

а на основании закона Гука

$$\gamma_{упр} = \frac{\sigma}{E}, \quad \text{откуда} \quad \frac{d\gamma_{упр}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}.$$

Подставляя значения $\frac{d\gamma_{тек}}{dt}$ и $\frac{d\gamma_{упр}}{dt}$, получаем

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta},$$

откуда

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E}.$$

Обозначая η/E через τ , приходим к уравнению Максвелла

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma}{\tau}. \quad (X.16)$$

Соотношение $\eta/E = \tau$ имеет размерность времени и называется *временем релаксации*.

Хотя уравнение Максвелла не в состоянии отразить все детали поведения таких упруговязких веществ, как полимеры, оно все же дает очень наглядное представление о характере изменения деформации и напряжения со временем. Покажем это на нескольких примерах.

Допустим, что полимер, обладающий упруговязкими свойствами, подвергся деформации, а затем удержался в этом состоянии таким образом, что $\dot{\gamma} = \text{const}$. В таких случаях $\frac{d\gamma}{dt} = 0$, а исходя из уравнения Максвелла, получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\tau}.$$

Интегрируя в пределах от 0 до t

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma_t} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt,$$

получаем $\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = -\frac{t}{\tau}$, откуда

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (X.17)$$

где σ_0 и σ_t — напряжения при $t=0$ и времени t .

В соответствии с уравнением (X.17) напряжение в растянутом образце будет уменьшаться по показательному закону. Это явление постепенного падения напряжения вследствие преодоления внутреннего трения в деформированном теле, отражающее стремление его к равновесному состоянию, получило название *релаксации напряжения*. Чем больше время релаксации τ , тем медленнее убывает напряжение и тем больше требуется времени для достижения равновесия. Наоборот, чем меньше τ , тем скорее будут преодолены межмолекулярные силы, препятствующие течению, и тем быстрее исчезнет напряжение. Иначе говоря, τ определяет скорость приближения деформированного образца к равновесию, скорость его релаксации. При $t = \tau$ уравнение (X.17) приобретает вид

$$\sigma_t = \frac{1}{e} \sigma_0,$$

откуда видно, что время релаксации представляет собой время, необходимое для того, чтобы напряжение в деформированном на постоянную величину образце уменьшилось в e раз по сравнению

с первоначальным значением. Из определения времени релаксации как η/E вытекает, что оно тем больше, чем выше вязкое сопротивление сдвигу, чем медленнее течет исследуемый материал и чем меньше его упругость. При постоянном напряжении $\frac{d\sigma}{dt} = 0$ уравнение (X.16) приводит к выражению

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{E\tau}, \quad (\text{X.18})$$

дающему после интегрирования в пределах от 0 до t

$$\gamma_t = \gamma_0 + \frac{\sigma}{E\tau} t.$$

Следовательно, при приложении постоянного напряжения к упруговязкому телу его деформация непрерывно растет во времени со скоростью, пропорциональной напряжению и обратно пропорциональной времени релаксации и модулю упругости, т. е. тело ведет себя как вязкая жидкость. На самом деле, если в (X.18) заменить τ на η/E и преобразовать полученное выражение, приходим к закону вязкости Ньютона: $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$.

Падение напряжения в результате релаксации зависит не только от времени, но и от температуры. Выше подчеркивалась взаимная связь между влияниями каждого из этих параметров на релаксационные свойства полимеров, заключающаяся в том, что увеличение времени t действия силы или снижение частоты ω приложенной нагрузки эквивалентно уменьшению температуры T . В этой эквивалентности и заключается суть принципа температурно-временной суперпозиции, впервые сформулированного А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркинским; пользуясь им, можно построить обобщенную кривую релаксации (обычно для 25°C), охватывая весьма широкий интервал значений ω , в том числе таких, которые трудно или даже невозможно получить в лабораторных условиях.

С этой целью сначала находят экспериментально графическую зависимость $\lg E_r$ [напоминаем, что $E_r = \frac{\sigma_t}{\gamma}$] от $\lg t$ в легкодоступном интервале t или ω при различных температурах и $\gamma = \text{const}$ (см рис. 102, левая часть), а затем переносят в правую часть рисунка кривую, отвечающую 25°C (температура приведения); при этом значения $\lg E_r$ и $\lg t$ под перемещенным отрезком ее будут такими же, как у кривой в исходном положении.

Аналогично строго горизонтально передвигают в правую часть кривую, полученную при 50°C, таким образом, чтобы она стала продолжением ранее перенесенной. При этом, так как вторая кривая снята для более высокой температуры, отвечающей меньшему

значению t (принцип суперпозиции), она должна быть смещена по отношению к первой вправо на величину

$$\lg a_T = \lg t_{25} - \lg t_T = \frac{\lg t_{25}}{\lg t_T} = \frac{\lg \tau_T}{\lg \tau_{25}},$$

где t_T соответствует температуре снятия экспериментальной кривой, а t_{25} отвечает температуре приведения, τ_T и τ_{25} — соответствующие времена релаксации. Подобным же образом проводится перемеще-

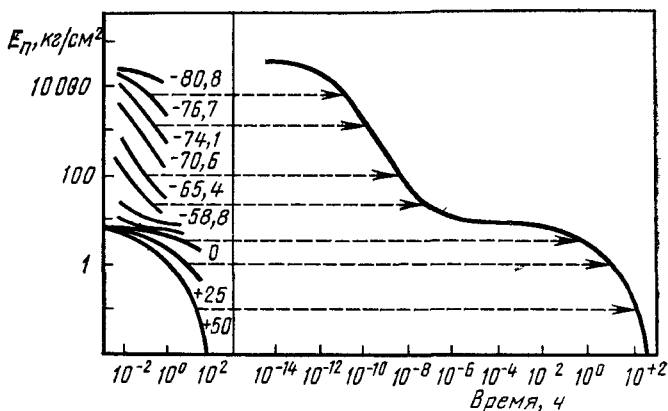


Рис. 102. Экспериментальные (слева) и обобщенная (справа) кривые релаксации напряжения для полиизобутилена при 25°C

ние остальных кривых с учетом фактора приведения a_T (он зависит от природы полимера).

Описанный метод приведения может быть использован для получения обобщенных частотных зависимостей других параметров вязкоупругих свойств аморфных полимеров, но неприменим для кристаллизующихся полимеров вследствие осложнений, обусловленных фазовыми превращениями при изменении температуры.

Запаздывающая упругость. Если при максвелловской релаксации упругая деформация и течение обусловлены действием одного и того же напряжения, то в этом случае каждый вид деформации «получает свою долю» напряжения; другими словами, упругая деформация и течение соединяются не последовательно, а параллельно (рис 103) Складывая значение $\sigma_{\text{тек}}$, полученное из уравнения для вязкой жидкости $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma_{\text{тек}}}{\eta}$, с величиной $\sigma_{\text{упр}}$ из уравнения $\sigma_{\text{упр}} = E\gamma$ для твердого тела, получаем дифференциальное уравнение запаздывающей упругости

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} + E\gamma = \sigma. \quad (\text{X.19})$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до t с последующим преобразованием дает зависимость деформации от времени действия нагрузки:

$$\gamma = \frac{\sigma}{E} \left[1 - e^{-\frac{E}{\eta} t} \right]. \quad (X.20)$$

Величина η/E , так же как в случае максвелловской релаксации, имеет размерность времени. Ее нередко называют *временем запаздывания*.

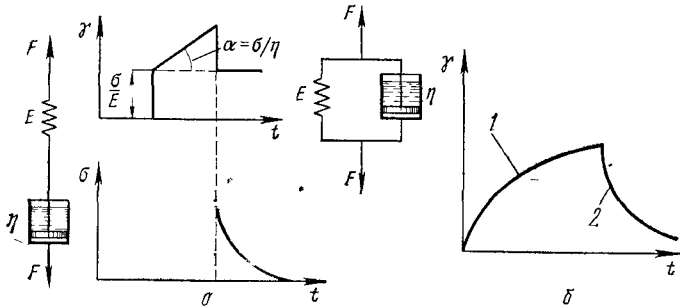


Рис 103. Релаксация при последовательном и параллельном соединении механических элементов:

a — максвелловская релаксация, b — «запаздывающая» упругость.

$$1 - \gamma = (\sigma/E) \cdot (1 - e^{-t/\tau_s}), \quad 2 - \gamma = \gamma_0 e^{-t/\tau_s}$$

вания τ_s . Физический смысл τ_s близок к физическому смыслу τ , поэтому часто не делают различия между этими двумя величинами, называя их *временем релаксации*. После замены η/E на τ_s уравнение (X.20) приобретает вид

$$\gamma = \frac{\sigma}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_s}} \right).$$

При $\sigma=0$, т. е. после освобождения деформированного образца от нагрузки, уравнение (X.19) принимает более простую форму:

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{E}{\eta} \gamma = -\frac{\gamma}{\tau_s} \quad \text{или} \quad \frac{d\gamma}{\gamma} = -\frac{dt}{\tau_s}.$$

Интегрируя в пределах от 0 (момент снятия нагрузки) до времени t , можно записать

$$\int_{\gamma_t}^{\gamma_0} \frac{d\gamma}{\gamma} = -\frac{1}{\tau_s} \int_0^t dt,$$

откуда

$$\ln \frac{\gamma_t}{\gamma_0} = -\frac{t}{\tau_s} \quad \text{или} \quad \gamma_t = \gamma_0 e^{-\frac{t}{\tau_s}}. \quad (X.21)$$

После снятия нагрузки деформированный образец возвращается к исходному равновесному состоянию по экспоненциальному закону

со скоростью, зависящей от τ_3 , т. е. происходит *релаксация деформации*. Точно так же, как при релаксации напряжения, для восстановления первоначального состояния образца требуется известный промежуток времени (теоретически γ_1 полностью сравнивается с γ_0 только через бесконечно большой отрезок времени).

В обоих рассмотренных нами случаях в деформированном образце происходят изменения, скорость которых определяется отношением η/E — стремлением образца к равновесию. Сходство и различие этих двух видов релаксации становятся особо ясными и наглядными при применении механических моделей, где упругое сопротивление изображается в виде абсолютно упругой пружины, а вязкое сопротивление (течение) — при помощи поршня, движущегося в вязкой среде (энергетические демпферы).

При максвелловской релаксации механические элементы соединены последовательно, и деформации, соответствующие каждому элементу, складываются. Под влиянием одного и того же напряжения происходит мгновенная деформация пружины, равная σ/E , после чего начинается медленное перемещение поршня со скоростью σ/η . Релаксация напряжения в деформированном образце объясняется постепенным ослаблением натяжения пружины в результате движения поршня (см. рис. 103). При «запаздывающей» упругости, когда пружина и поршень соединены параллельно, напряжение распределяется между упругим и вязким элементами, а деформации, соответствующие каждому из них, одни и те же. Одновременно и с одинаковой скоростью происходит растягивание пружины и смещение поршня, причем «запаздывание» связано с тем, что вязкий элемент препятствует сокращению пружины, мешает установлению упругого равновесия. Хотя деформация запаздывает, она в предельном случае (через бесконечно большое время) совершенно обратима. Этим «запаздывающая» упругость отличается от максвелловской релаксации, при которой невозможно полное восстановление исходного состояния образца из-за отсутствия сил, способных вернуть поршень в первоначальное положение.

Поведение многих реальных полимерных материалов, у которых проявляются и максвелловская релаксация и «запаздывающая» упругость, может быть приблизительно описано при помощи модели, состоящей из параллельно и последовательно соединенных элементов (рис. 104). При приложении нагрузки (момент t_1) происходит практически мгновенная (со скоростью звука) упругая деформация, которая в дальнейшем растет за счет постепенно развивающихся запаздывающей упругости и вязкого течения.

В момент t_2 , когда снимается нагрузка, размер образца сразу сокращается на величину σ/E_1 , после чего деформация уменьшается по показательному закону вследствие вязкого сопротивления элемента η_2 . Так как поршень элемента η_3 не возвращается к своему первоначальному положению, в образце полимера сохраняется остаточная деформация, равная $\gamma = \frac{\sigma}{\eta_3} (t_2 - t_1)$.

Учитывая, что $\gamma = \sigma D$, можно выразить полную деформацию γ_n полимера через мгновенную ($D_{\text{мгн}}$) и запаздывающую податливость (D_a):

$$\gamma_n = \gamma_{\text{мгн}} + \gamma_a + \gamma_{\text{необр}} = \sigma D_{\text{мгн}} + \sigma D_a + \frac{\sigma t}{\eta} = (D_{\text{мгн}} + D_a + t/\eta) \sigma,$$

где $D_{\text{мгн}} = 1/E_1$; $D_a = 1/E_2 [1 - e^{-t/\tau_a}]$ и t — время действия деформирующей силы.

Если D_a зависит только от t , и не от приложенного напряжения, и η постоянна, то для каждого момента времени γ_n будет

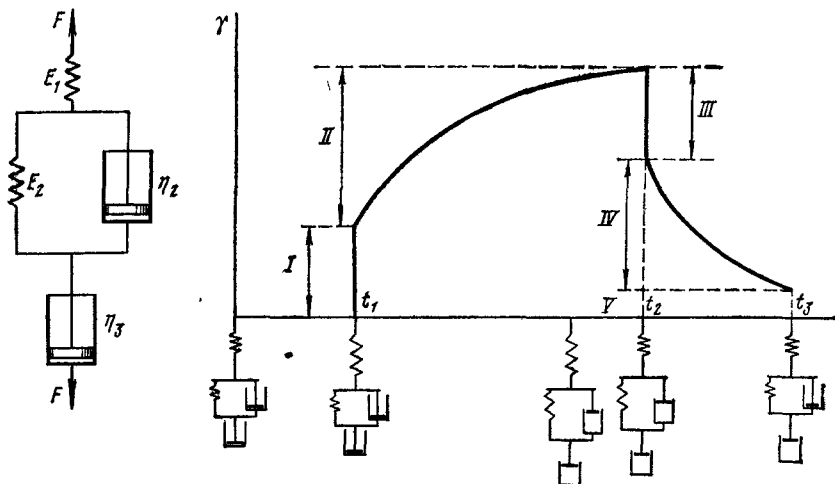


Рис. 104. Изображение деформации полимера при помощи механической модели. Величина деформации на различных участках кривой описывается следующими уравнениями:

$$(I) \gamma = \frac{\sigma}{E_1}; \quad (II) \gamma = \frac{\sigma}{E_2} \left[1 - e^{-\eta_2/E_2 (t_2 - t_1)} \right] + \frac{\sigma}{\eta_3} (t_2 - t_1); \quad (III) \gamma = \frac{\sigma}{E_2}$$

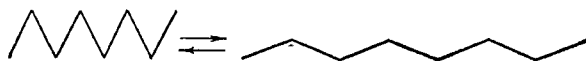
$$(IV) \gamma = \gamma_0 e^{-\eta_2/E_2 (t_2 - t_1)}; \quad (V) \gamma = \frac{\sigma}{\eta_3} (t_2 - t_1)$$

пропорциональной σ ; в этом случае полимер ведет себя как линейное вязкоупругое тело. Указанные условия выполняются как предельные в области малых значений напряжений и деформации (линейная область). При больших величинах σ и γ получаются более сложные выражения, которые можно, однако, свести к линейным соотношениям, уменьшая напряжение.

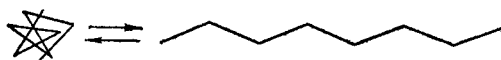
Все выводы о характере деформации, сделанные выше в отношении сдвига, справедливы также и в отношении растяжения, изгиба, сжатия и т. д.

До сих пор мы рассматривали механизм деформации упруго-вязких полимерных тел* только с внешней стороны, феноменологически, не интересуясь связью этого явления с поведением самих цепных молекул.

При обыкновенной упругой («гуковской») деформации происходит мгновенное изменение валентных углов и расстояния между атомами:

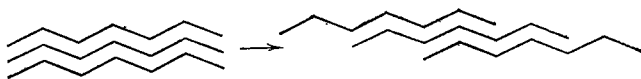


что связано с большими силами и модулями упругости. После снятия нагрузки или в результате релаксационных процессов эти углы снова восстанавливаются под действием возникшего в самой макромолекуле напряжения. Деформация полностью обратима. При высокоэластической деформации изогнутые макромолекулы частично выпрямляются (или сильнее свертываются)



преодолевая при этом сопротивление соседних молекул и энергетические барьеры внутреннего вращения (η_2 в рассмотренной на рис. 104 модели). Это выпрямление (свертывание) в зависимости от величины сопротивления требует того или иного промежутка времени, что находит свое выражение во времени запаздывания. Обратимость процесса объясняется тем, что после снятия нагрузки выпрямленные или свернутые макромолекулы возвращаются к исходному состоянию с той или иной скоростью.

После и частично во время выпрямления (свертывания) полимерных молекул, если деформирующее усилие достаточно велико и межмолекулярные силы не слишком большие, начинается взаимное скольжение цепей (элемент η_3 в механической модели), полимер течет, деформируется необратимо. При наличии мостиков такое скольжение сопровождается разрывом химических связей, соединяющих линейные цепи между собой, и требует поэтому применения очень больших напряжений (см. течение «химическое»):



* Для более точного описания механизма деформации реальных полимеров, в которых одновременно протекает множество процессов с самой различной скоростью (раскручивание и ориентация тех или иных участков макромолекул, перестройка элементов надмолекулярной структуры и т. д.), необходимо пользоваться более сложными моделями и целым спектром времен релаксации, охватывающим у каучуков, например, интервал от 0,0001 с до нескольких часов. Важные сведения о характере этого спектра можно получить, исследуя полимер в вязкотекучем состоянии при синусоидальном изменении напряжения. Подробнее см. [12, 17].

ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ [2, 18]

Механизм течения и возникшее при этом вязкое сопротивление тесно связаны с процессом диффузии молекул. Как при диффузии, так и при течении имеет место перемещение молекул жидкости друг относительно друга, но в случае течения это движение происходит в определенном направлении, зависящем от направления усилия. В том и другом случае молекулы будут передвигаться тем легче, чем меньше их трение друг о друга, чем ниже вязкость жидкости. Поэтому способность жидкости течь, ее текучесть, обратно пропорциональна вязкости.

Бачинским предложена следующая зависимость между текучестью $1/\eta$ и изменением объема при переходе кристаллического вещества в жидкость:

$$\frac{1}{\eta} = K (V_{ж} - V_{ТВ}),$$

где $V_{ж}$ и $V_{ТВ}$ — соответственно молярные объемы тела в жидком и твердом состояниях; K — константа. Это уравнение указывает, что течение жидкости некоторым образом связано с появлением в ней «свободного» объема, с возникновением «пустот» между молекулами*. Изучение дифракции рентгеновских лучей жидкостями показало, что молекулы их расположены менее хаотично, чем в газах, хотя не так правильно, как в твердых телах. Это сходство жидкостей и твердых тел подтверждается и тем, что физические свойства веществ во время плавления меняются значительно меньше, чем при переходе от жидкого состояния к газообразному.

Если в кристаллах существует так называемый «дальний порядок» — правильное размещение частиц (молекулы, ионы) на относительно больших расстояниях, то в жидкостях соблюдается только «ближний порядок», при котором эта упорядоченность быстро утрачивается с увеличением расстояния. Кроме того, сами «центры упорядоченности» в жидкостях постепенно меняют свое место. Другими словами, отдельные молекулы жидкости окружены почти правильно расположенными соседними молекулами, возникает какая-то местная структура, напоминающая кристалл. Такая структура, однако, скоро исчезает по мере удаления от центральной молекулы, а вместо нее наблюдается совершенно произвольное размещение частиц.

С геометрической точки зрения такое нарушение порядка и перемещение самих центров упорядоченности возможны только тогда, когда в молекулярной упаковке имеются пробелы, «пусто-

* «Свободный» объем включает еще непрерывную часть, за которую ответственно колебание частиц жидкости и ее термическое расширение. Более точным выражением, связывающим вязкость со свободным объемом $V_{св}$ и находящимся в удовлетворительном согласии с экспериментом, является уравнение $\ln \eta = a + b \frac{V}{V_{св}}$, где V — собственный объем молекул, а a и b — константы, зависящие от природы жидкости.

ты», или «дырки». Согласно современной теории жидкого состояния эти «пустоты» занимают не менее $1/4$ объема, занятого молекулами. При нагревании местная упорядоченность становится все менее заметной и число «пустот» растет.

Благодаря наличию этих «дырок» молекулы получают возможность менять свое положение в пространстве, диффундировать, у жидкости появляется текучесть. Находясь в равновесии, молекулы колеблются около положений, отвечающих минимуму свободной

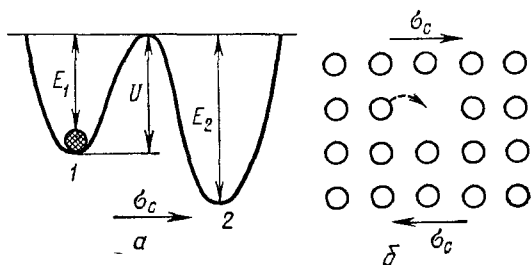


Рис. 105. Схема течения жидкости:

a — потенциальные ямы с двух сторон барьера (U); b — перескок молекулы в «дырку»; 1 — частица; 2 — «дырка»

энергии. Если поблизости находится «дырка», то молекула имеет возможность «перескочить» в новое равновесное положение, оставляя за собой новую «дырку» (рис. 105), при этом молекула вынуждена «расталкивать» соседние частицы, на что требуется некоторое количество энергии (энергия активации). Поэтому только после значительного числа колебаний может произойти перескок, когда в молекуле вследствие статистического перераспределения накопится достаточно энергии для преодоления потенциального барьера.

В случае отсутствия напряжения при простой диффузии такие перескоки наблюдаются одинаково часто по всем направлениям, и потенциальная энергия молекулы в новом положении такая же, как до перехода. При течения же безразлично направление перескоков, так как глубина потенциальной ямы, в которой находятся частицы, больше с одной стороны барьера, чем с другой, поэтому чаще будут происходить перескоки, вызывающие ослабление напряжения. Кроме того, в этом случае после перескока в молекуле сохраняется некоторый избыток колебательной энергии, которая в дальнейшем перераспределяется по всей жидкости. Течение жидкости является результатом большого числа подобных скачков и сводится, таким образом, к «вынужденной» диффузии молекул (рис. 105); оно может быть рассмотрено как своего рода «микроиспарение» жидкости с последующей «конденсацией».

В этом отношении процесс течения напоминает ход химической реакции; в том и другом случае после приобретения молекулой некоторой избыточной энергии, энергии активации, осуществляется переход от одного равновесного состояния в другое. Скорость течения определяется количеством направленных скачков в еди-

ницу времени точно так же, как скорость химической реакции зависит от числа молекул, реагирующих в течение единицы времени.

Скорость течения жидкости характеризуется ее текучестью $1/\eta$, величиной, обратно пропорциональной вязкости. Экспериментальное изучение изменения вязкости с температурой дает в первом приближении следующую экспоненциальную зависимость, совпадающую по форме с уравнением Аррениуса

$$\frac{1}{\eta} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \eta = A' e^{\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a — энергия активации течения (высота барьера); A , A' — константы.

Логарифмируя эти уравнения, получаем соответственно

$$\ln \frac{1}{\eta} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad \ln \eta = \ln A' + \frac{E_a}{RT}.$$

Строго говоря, линейная зависимость между $\ln \eta$ и $1/T$ соблюдается только для ньютоновских жидкостей, а в случае реальных жидкостей — в сравнительно узком интервале температур*. Таким образом, эти уравнения позволяют приблизительно (а иногда достаточно точно) оценить энергию активации вязкого течения и судить о высоте потенциального барьера. Они показывают, что текучесть растет с температурой, что вполне естественно, так как нагревание повышает энергию молекул и количество «дырок», увеличивает вероятность преодоления барьера и перескока молекулы в новое положение.)

Далее, поскольку время релаксации $\tau = \eta/E$, а E сравнительно мало меняется с температурой, время релаксации, так же как вязкость, должно находиться в экспоненциальной зависимости от температуры, что и подтверждается экспериментально найденным выражением

$$\tau = A e^{\frac{U}{RT}},$$

где A — константа; U — высота потенциального барьера.

Рассмотренный выше механизм диффузии и течения низкомолекулярных жидкостей значительно осложняется при переходе к высокомолекулярным системам, так как «дырки» недостаточно велики, чтобы вместить всю огромную полимерную молекулу. Кроме того, хаотично двигаясь и сталкиваясь, макромолекулы под действием межмолекулярных сил объединяются в агрегаты или ассоциаты, в которых они переплетены и расположены частично упорядоченно. Возникающая при этом надмолекулярная структура (флуктуационная сетка) затрудняет взаимное скольжение макромолекул, т. е. течение полимера. Наконец, для перемещения

* Значительно лучшее согласие с опытом достигается при замене η в этих уравнениях так называемой начальной ньютоновской вязкостью (см. ниже).

целых макромолекул потребовалась бы громадная энергия активации, величина которой, по Эйрингу, составляет от $1/4$ до $1/3$ теплоты испарения. Даже у молекул углеводорода, у которых отсутствуют полярные группы и водородные связи, а межмолекулярные силы сравнительно слабы, теплота активации составляет не менее 2,1 Дж на звено, что дает при суммировании по всей длине цепи величину, намного превышающую прочность валентных сил в самой макромолекуле. Как показывают расчеты, проведенные для полиэтилена, уже при молекулярной массе 5600 (400 атомов углерода) для разъединения макромолекул требуется около 334,5 кДж, что равно энергии связи C—C.

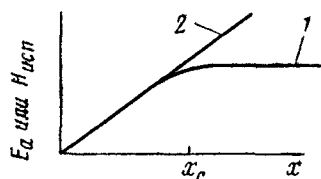


Рис. 106. Зависимость E_a (1) и теплоты испарения $H_{исп}$ (2) от степени полимеризации x ; x_c соответствует величине сегмента

Вместе с тем если цепь полимера достаточно гибка, то вполне возможно перемещение небольшого участка ее без изменения положения остальных частей, на что требуется преодоление сравнительно небольшого потенциального барьера. И действительно, экспериментальные исследования показали, что как только растущая молекула достигает величины сегмента, энергия активации вязкого течения перестает зависеть от степени полимеризации (рис. 106). Именно в результате такого согласованного (кооперативного) последовательного передвижения отдельных сегментов цепи, напоминающего движение гусеницы, перемещается вся макромолекула, причем направление этого движения создается внешними силами. Так как при этом молекула вынуждена изгибаться, меняя свою форму, весь процесс осуществляется в виде переходов от одной конформации к другой*.

Следовательно, чем более гибка макромолекула, чем выше число ее конформаций при данной длине цепи, тем быстрее она будет диффундировать под действием внешних сил и тем больше будет скорость течения.

Важнейшей характеристикой расплавленного полимера является полная кривая течения (см. рис. 78), представляющая собой графическую зависимость $\lg \sigma_c$ от $\lg \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)$. В случае ньютоновской жидкости она будет прямой в соответствии с выражением $\lg \sigma_c = \lg \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) + \lg \eta$, полученным путем преобразования уравнения Ньютона с последующим логарифмированием. Для реальных полимеров такая зависимость наблюдается только при небольших значениях σ_c , когда η постоянна — начальная ньютоновская вязкость η_0 . Увеличение напря-

* Эти представления подтверждаются возрастанием энергии активации по мере повышения жесткости цепи (для линейных полимеров), полярности полимера и разветвленности макромолекулы. Величина E_a еще зависит от природы элементарного звена и может служить характеристикой кинетического сегмента.

жения или величины $\lg\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$, приводящее к распаду флуктуационной сетки и облегчающее взаимное перемещение сегментов, вызывает снижение вязкости, но только до такого состояния, при котором предельно разрушенная надмолекулярная структура не будет успевать восстанавливаться во время течения. После этого вязкость, упав до η_{∞} — величины, называемой наименьшей ньютоновской вязкостью, снова перестанет меняться (рис 107). Вязкость, которая находится между η_0 и η_{∞} , зависящая от γ и $\frac{d\gamma}{dt}$, называется *эффективной* или *структурной вязкостью* (см с. 502)

Полную кривую течения и полную зависимость $\lg \eta — \lg\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$ удастся получить только для растворов полимеров или низкомолеку-

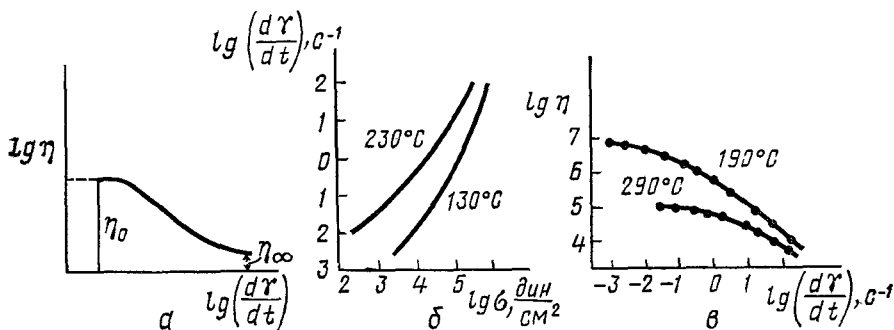


Рис. 107. Свойства расплавов полимеров

а — общий вид зависимости $\lg \eta$ от $\lg \frac{d\gamma}{dt}$, η_0 и η_{∞} — начальная и наименьшая ньютоновские вязкости, б — кривые течения полиэтилена высокого давления; в — экспериментально полученная зависимость вязкости от скорости деформации (полипропилен)

лярных полимеров; экспериментальные кривые для продуктов с более высокой молекулярной массой обычно охватывают лишь средние участки (рис 107, б и в).

Высокомолекулярные полимеры при больших скоростях сдвига (конечные участки кривых) подвергаются механохимической деструкции, а при низких значениях $\frac{d\gamma}{dt}$ (начальные участки) текут настолько медленно, что почти невозможно сделать необходимые измерения. Часто для экспериментального определения начальной ньютоновской вязкости строят зависимость $\lg \eta$ от σ_c (η — эффективная вязкость), а затем экстраполяцией находят $\eta_0 = \lim_{\sigma_c \rightarrow 0} (\eta)_{\sigma_c}$.

По мере возрастания количества сегментов в полимерной молекуле увеличивается вероятность взаимной компенсации их случайных перемещений в различных направлениях, вследствие чего замедляется поступательное движение макромолекулы в целом; этим и объясняется зависимость вязкости («макроскопическая вязкость») от степени полимеризации, имеющая в общем случае вид

$$\eta_0 = K \bar{M}_m^i \quad \text{или} \quad \lg \eta_0 = \lg K + i \lg \bar{M}_m.$$

Экспериментально найдена прямолинейная зависимость между $\lg \eta_0$ и \bar{M}_m , причем для многих полимеров сравнительно небольшой степени полимеризации $\alpha = 1$. При увеличении молекулярной массы и достижении некоторого критического значения ее (критическая молекулярная масса, $M_{кр}$), когда возникает флуктуационная сетка с очень большим «временем жизни», α возрастает до 3,4—3,5. С появлением этой сетки связаны все аномалии вязкости и образование плато высокоэластичности на термомеханических кривых. Величина $M_{кр}$ определяет длину отрезков между узлами сетки, как правило, превосходящих по размерам кинетический сегмент и содержащих в зависимости от природы полимера от десятков до сотен атомов в основной цепи, например, для полиизобутилена и полистирола $M_{кр}$ равна соответственно 18 000 и 40 000.

Как мы видели, вязкость полимерных систем зависит от температуры, молекулярной массы и напряжения; совместное проявление этих факторов, действующих независимо друг от друга, может быть учтено с помощью правила молекулярной аддитивности, согласно которому

$$\lg \eta = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) + \lg f_3(\sigma_c)$$

До сих пор речь шла только о «макроскопической вязкости» полимера, которая очень велика и обусловлена взаимодействием целых макромолекул при их скольжении относительно друг друга. Вместе с тем величина вязкости, найденная по скорости диффузии небольших молекул в полимере и зависящая от движения отдельных сегментов его цепи («микроскопическая вязкость»), близка к вязкости простой низкомолекулярной жидкости, молекулы которой ведут себя подобно сегментам. «Микроскопическая вязкость» тесно связана с газопроницаемостью полимеров, с диффузией (и растворимостью) газов в них, во многом напоминающей по своему механизму течение жидкостей и имеющей очень большое практическое значение (автомобильные камеры, защитные покрытия, упаковочный материал, мембраны для разделения смесей газов и т. д.). Газопроницаемость высокомолекулярных соединений [19] зависит от химической и надмолекулярной структуры полимера (наличие полярных групп, кристалличность или аморфность), формы, гибкости и ориентации макромолекул, характера межмолекулярного взаимодействия и т. д.; существенное значение также имеют природа газа (полярность, молекулярная масса, форма, неопределенность) и температура.

При течении полимеров неизбежна высокоэластическая деформация, так как приложение относительно небольших сил вызывает, прежде всего, переходы от одной конформации к другой, выпрямление и свертывание цепи, без которых невозможно перемещение макромолекул. Нередко, особенно в случае деформации эластомеров с высокой степенью полимеризации при сравнительно низких температурах, высокоэластическая деформация в несколько раз больше, чем необрагимаемая. По мере выпрямления цепи по направлению течения сокращается число принимаемых ею кон-

формации, снижается способность макромолекулы диффундировать, в связи с чем растет вязкость. Одновременно наблюдается характерное для жидких полимеров увеличение модуля высокоэластичности с повышением напряжения.

Этими особыми свойствами объясняется возможность вытягивания в изотермических условиях волокна или пленки из полимерных материалов, не меняющих своего химического строения при таких процессах. На самом деле, напряжение в полученном волокне (или пленке) будет гораздо выше, чем в исходном образце, вследствие резкого уменьшения его поперечного сечения во время деформации. Это, в свою очередь, должно привести к быстрому увеличению скорости течения материала и разрушению волокна. Однако в результате того, что процесс течения сопровождается стремительным возрастанием вязкости, текучесть образовавшихся тонких образцов может оказаться меньше, чем у первоначального материала. Поэтому, несмотря на наличие более высокого напряжения в волокне или пленке, их формирование из полимерной массы будет продолжаться без нарушения их целостности.

Изложенный механизм течения полимеров с одновременным развитием высокоэластической деформации находится в согласии с действием ранее рассмотренных механических моделей, в которых релаксации напряжения и деформации соответствует сравнительно медленно протекающая диффузия сегментов. Один и тот же элементарный процесс — направленная диффузия участков цепи макромолекулы из одного равновесного положения в другое — обуславливает как запаздывающую упругость, так и течение полимера. Однако при течении, когда в конечном итоге перемещается вся цепь, в движении сегментов должна существовать известная координация, или согласованность.

Наличие эластических свойств у некоторых кремнийорганических полимеров, которые напоминают обычную замазку и способны медленно течь, как очень вязкая жидкость, проявляется в их «прыгучести», т. е. в том, что шарик, изготовленный из них простым сжатием рукой и брошенный на твердую поверхность, отскакивает от нее подобно резиновому мячу.

СТЕКЛОПОДОБНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ [4, 20]

При плавлении кристаллического тела свойства его меняются скачкообразно, происходит фазовое превращение, внезапный переход от твердого состояния к жидкому, от дальнего порядка во взаимном расположении молекул (атомов, ионов) к близкому порядку. Столь резкое изменение свойств при постоянной температуре объясняется одинаковостью энергетического состояния всех частиц в узлах кристаллической решетки. Кроме того, при изменении структуры в любой точке системы требуется одна и та же энергия, однозначно определяемая температурой. У аморфных и стеклоподобных тел нет такой равноценности в энергетическом состоянии

частиц, следовательно, структурные изменения в тех или иных частях системы происходят при различных температурах без четкого фазового перехода. Внешне это проявляется в том, что на графической зависимости свойств этих тел от температуры обнаруживается вместо резкого перелома, характерного для кристалла, постепенный переход, охватывающий некоторый интервал температур

У низкомолекулярных стекол изменение какого-либо свойства E (объем, теплосодержание, диэлектрическая постоянная и т. д.) с изменением температуры изображается графически двумя прямыми, соединенными между собой криволинейным участком (рис. 108). Вместо одной точки плавления появляются две температуры: температура стеклования $T_{ст}$, начиная с которой утрачиваются или возникают свойства, специфичные для твердых тел, и температура текучести $T_{тек}$, выше которой действуют закономерности жидкого состояния.

Интервал размягчения $T_{тек} - T_{ст}$ характеризуется резким изменением теплоемкости, термического коэффициента объемного расширения и ряда других показателей, являющихся первыми производными свойств по отношению к температуре.

Выше $T_{тек}$ молекулы вещества совершают вращательное и поступательное движения. По мере снижения температуры происходит усиление ориентации и сближение молекул, равномерное уменьшение объема, характерное для жидкости, и изменение структуры тела. Каждой температуре отвечает определенная структура, связанная с установлением того или иного ближнего порядка, соответствующего минимальной потенциальной энергии, большему или меньшему отклонению от дальнего порядка твердого тела.

После достижения $T_{тек}$ тепловое движение не в состоянии обеспечить взаимное перемещение и вращение всех молекул вследствие их сближения и недостатка «свободного» пространства, что находит выражение в резком падении теплоемкости. Начинает возникать связь между наиболее активными участками различных молекул, еще больше сковывающая движение их. Теперь часть молекул может совершать только колебательные движения около фиксированных положений равновесия.

Чем ниже температура, тем легче межмолекулярные силы преодолевают тепловое движение, тем больше возникает межмолекулярных связей и сильнее ограничена свобода частиц. Именно этим постепенным нарастанием скованности частиц при наличии час-

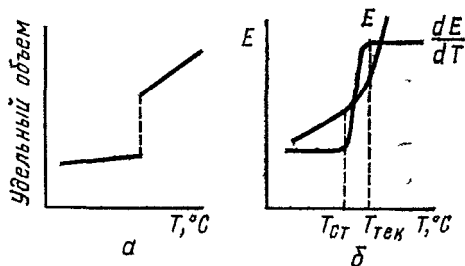


Рис. 108. Изменение свойств различных тел в зависимости от температуры T . a — кристаллическое тело, b — аморфное или стеклообразное тело

тиц, сохранивших подвижность, объясняется нелинейный характер изменения объема в интервале $T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}}$ и отличие закономерностей размягченного состояния как от жидкого, так и от твердого.

Ниже $T_{\text{ст}}$ молекулы уже закреплены («заморожены») в определенных положениях квазирешетки и структура изменяться не может. При дальнейшем падении температуры происходит уменьшение объема тела за счет сокращения расстояния между частицами. Так же как при температурах, превышающих $T_{\text{тек}}$, графическая зависимость между объемом и температурой представляет собой прямую, но наклон ее несколько меньше, чем у аналогичной прямой, наблюдающейся при изучении жидкого состояния.

При охлаждении расплавленных веществ могут образоваться кристаллы или стекла. Размещение молекул (атомов, ионов) в кристаллической решетке возможно только тогда, когда частицы еще обладают определенной подвижностью, зависящей от их размеров и соотношения между тепловым движением и энергией межмолекулярного взаимодействия. По мере падения температуры быстро возрастает вязкость*, что еще больше затрудняет перемещение и взаимную ориентацию частиц; наконец, наступает момент, когда тепловое движение уже не может обеспечить протекание этих процессов. Если к этому времени не наступила кристаллизация, маловероятно, что она произойдет в дальнейшем; фиксируется случайное взаимное расположение молекул, установившееся в момент охлаждения, и образуется аморфное, или стеклообразное, тело со структурой жидкости**. Следовательно, превращение жидкости в стеклоподобное тело не сопровождается фазовым переходом.

Естественно, что агрегация частиц под влиянием полярных групп или водородных связей, усложнение строения частиц и увеличение их размеров и другие явления, тормозящие кристаллизацию, благоприятствуют возникновению стеклоподобного состояния и повышают его устойчивость.

Рассмотренные до сих пор низкомолекулярные вещества образуют *нормальные стекла*, для которых характерен сравнительно небольшой интервал размягчения, охватывающий $20-50^\circ$. К подобным стеклам относятся низкомолекулярные полимеры глобулярной структуры (канифоль, пеки, новолаки). Ниже $T_{\text{ст}}$ такие полимеры отличаются хрупкостью и разрушаются до достижения предела упругости; выше $T_{\text{ст}}$ они ведут себя как упруговязкие тела, у которых диаграмма растяжения состоит из линейного участка, отвечающего упругой деформации, и нелинейной части, соответствующей пластической деформации.

Выше $T_{\text{тек}}$ поведение этих веществ практически такое же, как у нормальных жидкостей.

* В интервале размягчения вязкость меняется на много порядков, от 10^{13} П (пуаз) в точке $T_{\text{ст}}$ до примерно 10^7 П при $T_{\text{тек}}$.

** О современных взглядах на структуру аморфных полимеров см. [21].

Аномальные стекла, которые образуются главным образом высокомолекулярными соединениями, имеют более сложную и неоднородную структуру, а также значительно более широкий интервал размягчения ($50-150^\circ$). Значительная часть этого интервала падает на высокоэластическую область, отсутствующую у низкомолекулярных веществ. Все же при низких напряжениях, используемых для снятия термомеханических кривых, низкомолекулярные стекла ведут себя в некоторых отношениях аналогично высокомолекулярным, особенности которых обнаруживаются при более сильном механическом воздействии.

У высокомолекулярных соединений склонность к образованию стекла особенно ярко выражена, так как неповоротливым молекулам огромных размеров трудно располагаться по узлам кристаллической решетки. По той же причине макромолекулы полимерных стекол менее плотно упакованы, у них сохраняется значительная подвижность звеньев даже ниже $T_{ст}$. Такие стекла мягки, не взвоят, отличаются небольшим значением модуля упругости.

Сохранение известной свободы звеньями цепных молекул застеклованного полимера легко понять, если учесть, что эти молекулы теряют способность перемещаться как одно целое тогда, когда тепловая энергия становится малой по сравнению с потенциальными барьерами, обусловленными межмолекулярным взаимодействием. Если стеклование низкомолекулярной жидкости наступает при потере подвижности или фиксации всей молекулы, то для стеклования полимеров вполне достаточно закрепления части звеньев при сохранении известной свободы движения у остальных. Пока число звеньев, фиксированных межмолекулярными силами, еще мало, полимер ведет себя как высокоэластическое тело, при резком же возрастании количества связанных звеньев вблизи $T_{ст}$ наступает стеклование полимера. Все же и после этого множество звеньев остаются подвижными, хотя и не могут перемещаться свободно, будучи прочно связанными с цепью, фиксированной во многих точках.

Изображенная картина стеклования полимера несколько идеализирована, в действительности узлы или связи, соединяющие цепи, не обязательно имеют постоянное существование. Скорее всего они носят флуктуационный характер, постоянно разрушаясь у одних звеньев и снова возникая у других. Поэтому, когда говорят о числе таких узлов в застеклованном полимере, имеют в виду среднестатистическое количество их.

Свойства полимерных стекол тесно связаны с гибкостью макромолекул. Сравнительно жесткие цепи, которые перемещаются, перегруппировываются и укладываются с трудом, дают стекла с пониженной плотностью упаковки макромолекулы, с большим «свободным пространством», чем у гибких цепей. «Рыхлость» упаковки растет с увеличением длины макромолекулы, ее степени полимеризации; существенную роль при этом также играет развитие надмолекулярной структуры, в результате чего стекла утрачивают черты сплошного тела.

Вследствие сохранения некоторой подвижности у звеньев и других структурных элементов полимерной молекулы и их возможности перемещаться в «свободном пространстве» стекла с такой упаковкой обладают некоторой способностью деформироваться*, а также относительно малой хрупкостью. Очень гибкие цепи, наоборот, легко принимают конформацию, способствующую хорошей укладке их, и плотность упаковки у них почти такая же, как и у низкомолекулярных стекол. Поэтому полимерные стекла, состоящие из подобных макромолекул, отличаются пониженной способностью к деформации, повышенными хрупкостью и упругостью, приближаясь по своим свойствам к нормальным стеклам. Например, образцы натурального каучука, охлажденные в жидком азоте до температур, значительно меньших $T_{ст}$, легко разбиваются от удара молотком.

Взаимные переходы аморфных полимеров из одного физического состояния (стеклоподобное, высокоэластическое или вязкотекучее) в другое не являются фазовыми превращениями, так как на $T_{ст}$, $T_{тек}$ и $T_{тек} - T_{ст}$ оказывают существенное влияние такие нетермодинамические факторы, как скорость механического воздействия, скорость нагревания и охлаждения и т. д.**. Кроме того, при температуре фазового перехода всегда возможно сосуществование двух фаз, причем выше и ниже этой температуры термодинамические свойства фаз различны. Одновременное нахождение одного и того же аморфного полимера в двух неодинаковых аморфных состояниях, например высокоэластическое и жидкое или стеклоподобное и высокоэластическое, исключено. Наконец, эти переходы в отличие от настоящих фазовых превращений происходят постепенно, непрерывно в интервале температуры, без скачкообразного изменения термодинамических свойств.

Таким образом, независимо от агрегатного состояния аморфного полимера, от того, представляет ли он собой вязкотекучее, высокоэластическое или стеклообразное тело, такой полимер всегда находится в одном и том же фазовом состоянии. Это фазовое состояние может быть только жидким, так как истинное твердое тело — кристаллическое, а газообразные высокомолекулярные соединения не существуют. При этом необходимо учесть, что жидкая фаза не обязательно связана с текучестью и легкой изменяемостью формы материала, а прежде всего с наличием определенной структуры, определенного комплекса термодинамических свойств. Несмотря на то что стеклообразный полимер по агрегатному состоянию — твердое вещество, с точки зрения термодинамики он находится в жидкой фазе.

* В стеклообразном состоянии полимеры близки по механическим свойствам к идеальному упругому телу они отличаются большим модулем упругости ($\sim 10^4$ кгс/см²), практически не зависящим от времени действия силы и температуры.

** Температуры кипения, плавления и т. д. зависят только от чисто термодинамических параметров,

Вынужденная эластичность полимерных стекол. Характерной особенностью полимерных стекол с жесткими цепями является «рыхлость» структуры и принципиальная возможность движения нефиксированных звеньев даже в стеклообразном состоянии. Этим объясняется пониженная хрупкость подобных стекол по сравнению с низкомолекулярными, где небольшие молекулы могут взаимно перемещаться только как одно целое и где всякое заметное возрастание расстояния между макромолекулами или другими структурными элементами, превышающее границы межмолекулярного взаимодействия, означает, по существу, начало разделения образца на его составные части, его разрушение. Хрупкость обусловлена не столько пониженной прочностью материала, сколько неспособностью его даже к малым деформациям: у эластичного каучука разрушающее напряжение даже ниже, чем у хрупкого силикатного стекла.

Хотя скорость перемещения отдельных звеньев застеклованного полимера может быть ничтожно малой, она увеличивается при действии внешних напряжений, облегчающих преодоление внутренних потенциальных барьеров. Поэтому при достаточно больших нагрузках возможны быстрые изменения конформаций макромолекулы, например ее раскручивание, без нарушения целостности тела, так как ее перемещения затрагивают только небольшие участки цепей, не утратившие связи со звеньями, фиксированными межмолекулярными силами. Внешне это проявляется в способности полимера сильно деформироваться, например, при растяжении полимерного стекла величина деформации достигает 200—300 % (рис. 109, 2); если скорость растяжения достаточно низка, одновременно образуется «шейка», т. е. участок со значительно меньшим сечением по сравнению с остальной частью образца.

На первом этапе растяжения (участок I) полимер ведет себя как обычное твердое тело, подчиняясь закону Гука, и модуль упругости имеет величину порядка сотен или тысяч килограммов на квадратный миллиметр; деформация невелика (не превышает нескольких процентов от начальных размеров образца), обратима и быстро исчезает после снятия нагрузки.

Некоторый спад напряжения после достижения $\sigma_{кр}$ связан, по-видимому, с наличием в стекле сравнительно небольших внутренних перенапряжений, возникших в процессе его образования и проявляющихся только при достаточно сильном растяжении, когда внешним механическим воздействием преодолен потенциальный барьер деформации. Так как они способствуют растяжению образца, оно происходит при более низких значениях σ . Для аморфных полимеров в отличие от кристаллических величина $\sigma_{кр}$ и наклон кривой на участке I зависят от скорости деформации.

На втором этапе появляется «шейка», длина которой растет за счет более толстой части образца, и так как деформация сохраняется после прекращения действия внешних сил, может показаться, что она необратима и что $\sigma_{кр}$ представляет собой характерный для металлов предел текучести. Однако достаточно нагреть деформированный полимер выше $T_{ст}$, чтобы практически полностью восстановилась

первоначальная форма образца. Следовательно, деформация на втором этапе, так же как и на первом, обратимая.

Исследование расположения и формы цепных молекул в растянутом и нерастянутом застеклованном полимере показало, что эта деформация связана только с переходом одной конформации в другую.

Кажущаяся необратимость процесса объясняется тем, что ниже $T_{ст}$ виутримолекулярное тепловое движение не в состоянии преодолеть энергетические барьеры; это вполне возможно выше указанной температуры, когда полимер уже находится в высокоэластическом состоянии и выпрямленные молекулы снова скручиваются, что и приводит к восстановлению исходной формы образца.

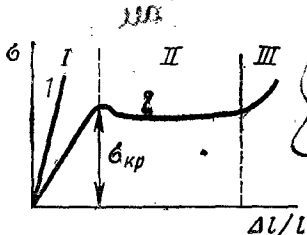


Рис. 109. Зависимость напряжения от относительного удлинения $\Delta l/l$ для застеклованного полимера ($\sigma_{кр}$ — критическое напряжение):

1 — образец разрушается хрупко; 2 — образец проявляет вынужденную эластичность.

Таким образом, деформация, проявляющаяся после достижения $\sigma_{кр}$, имеет высокоэластическую природу, отличаясь от обычной высокоэластической тем, что она происходит только при вынуждающем действии достаточно больших напряжений. Потому она была названа *вынужденноэластической деформацией*, а критическое напряжение $\sigma_{кр}$, с

которого начинается ее проявление, — *пределом вынужденной эластичности*. Явление вынужденной высокоэластичности тесно связано со временем релаксации и характерно только для полимеров.

По мнению А. П. Александрова, при вынужденной эластической деформации напряжение «помогает» макромолекулам преодолевать потенциальные барьеры, препятствующие их деформации, уменьшает количество энергии, требуемой для активации цепных молекул. Это, в свою очередь, приводит к падению времени релаксации τ в соответствии с выражением

где A — константа; σ — напряжение; U_0 — энергия активации (активационный барьер в ненапряженном полимере); K — константа Больцмана; a — коэффициент, зависящий от объема сегмента макромолекулы.

$$\tau = Ae^{\frac{U_0 - a\sigma}{KT}}$$

С этой точки зрения предел вынужденной эластичности представляет собой то напряжение, при котором $a\sigma$ достигает величины порядка U_0 . С этого момента резко снижается время вынужденноэластической релаксации и скорость деформаций быстро доходит до скорости приложении нагрузки без существенного возрастания напряжения в дальнейшем (рис. 109). Иначе говоря, предел вынужденной эластичности представляет собой напряжение, при котором скорость деформации равняется скорости релаксации (скорость возрастания напряжения становится равной скорости рассасывания

его). Следовательно, чем быстрее прилагают нагрузку, тем больше должно уменьшаться время релаксации (за счет возрастания σ), чтобы оно сравнялось с временем приложения нагрузки, и тем выше предел вынужденной эластичности.

С понижением температуры также повышается предел вынужденной эластичности, ибо уменьшается интенсивность теплового движения. Следовательно, увеличивается количество механической энергии, которое необходимо добавить, чтобы преодолеть потенциальные барьеры. Когда температура снизится настолько, что макромолекуле легче разорваться, чем менять свою конформацию, и предел вынужденной эластичности превысит прочность полимера, последний разрушается как хрупкое тело (рис. 109, 1).

На стадии III после превращения всего образца в «шейку», в которой макромолекулы уже ориентированы в направлении деформации, полимер упрочняется и зависимость $\sigma - \Delta l/l$ имеет примерно такой же вид, как на стадии I. На практике этим свойством пользуются для формования полимерных изделий в режиме вынужденной эластичности (в области вытяжки, см. с. 423) для получения ориентированного органического стекла (см с. 469).

С уменьшением молекулярной массы полимера температура появления хрупкости сначала не зависит от длины молекулы, но в области сравнительно низких молекулярных масс она возрастает и перестает заметно отличаться от $T_{ст}$.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ [12, 22, 23]

Прочность полимеров в конечном итоге зависит от сил взаимодействия между частями (атомами, молекулами), из которых состоят эти вещества. Таким образом, зная величину валентных и межмолекулярных сил, а также число макромолекул, приходящееся на единицу сечения образца, можно в принципе вычислить максимальную, теоретическую прочность материала, т. е. способность тела выдержать без нарушения его сплошности нагрузку в течение заданного времени.

В нормальном состоянии, до приложения механической нагрузки, частицы полимера находятся в состоянии равновесия на расстоянии r_0 друг от друга (рис. 110). При этом силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешены, и потенциальная энергия W имеет минимальное значение. Приложение внешнего усилия приводит к возрастанию этой энергии. Зависимость между W и междучастичным расстоянием r для любого вида связи можно выразить полуэмпирическим уравнением Морзе:

$$W = E_d e^{-2b(r-r_0)} - 2E_d e^{-b(r-r_0)}, \quad (X.22)$$

где E_d — энергия диссоциации связи; b — постоянная для данной связи.

Сила, возникающая при приложении растягивающего напряжения и сопротивляющаяся ему, находится дифференцированием W по r :

$$\sigma = \frac{dW}{dr} = -2bE_d e^{-2b(r-r_0)} + 2bE_d e^{-b(r-r_0)}. \quad (X.23)$$

В соответствии с этим уравнением σ растет с увеличением r и, достигнув максимума $\sigma_{\text{макс}}$, отвечающего $r_{\text{макс}}$, быстро падает (рис. 110). Но в интервале $r_0 - r_{\text{макс}}$ все еще сохраняется равновесие

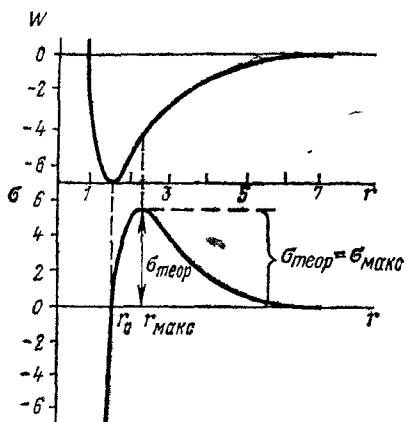


Рис. 110. Зависимость W и σ от междучастичного расстояния r

между растягивающим усилием и силами притяжения, стремящимися вернуть частицы в исходное положение. Дальнейшее же увеличение растягивающего напряжения, когда r уже превышает $r_{\text{макс}}$, приводит к нарушению равновесия и быстрому снижению σ с ростом r .

Таким образом, значение $\sigma_{\text{макс}}$ представляет собой, по существу, предельное напряжение, выше которого нарушается равновесие и происходит разрушение твердого тела, т. е. $\sigma_{\text{макс}}$ представляет собой теоретическое значение механической прочности $\sigma_{\text{теор}}$.

Дифференцируя (X.23) по r и приравнявая полученное выражение к нулю, находим $r_{\text{макс}}$;

после подстановки вычисленного значения $r_{\text{макс}}$ в исходное уравнение получаем

$$\sigma_{\text{теор}} = \sigma_{\text{макс}} = \frac{bE_d}{2}.$$

Так как энергия диссоциации E_d может быть найдена по теплотам сгорания, а константа b — из оптических данных, расчет не вызывает особых затруднений. Если из рентгеноскопических данных еще известен и характер упаковки цепей полимера и, следовательно, их количество, приходящееся на единицу поперечного сечения образца, то можно определить $\sigma_{\text{теор}}$. Такой расчет для полиэтилена дал приблизительно 3000 кг/мм^2 .

Методами, аналогичными вышеизложенным, была найдена прочность водородной связи и связи, обусловленной дисперсионными силами

Экспериментально найденное значение прочности зависит от длительности нахождения испытуемого образца в напряженном состоянии от долговечности материала t_d , а также от значения прило-

* При максимальном значении напряжения $\sigma_{\text{макс}}$, соответствующем $r_{\text{макс}}$.

$$\frac{d\sigma}{dr} = 0.$$

женного напряжения и температуры. Поэтому следует рассматривать это разрушение как непрерывный процесс и проводить все испытания на механическую прочность при строго определенных условиях.

С. Н. Журков, исследуя одноосное растяжение полимеров, получил следующее выражение для долговечности:

$$t_d = t_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (X.24)$$

где U_0 — энергия активации разрушения в отсутствие напряжения; t_0 — константа, равная 10^{-12} — 10^{-13} с, что отвечает периоду колебания атомов в твердых телах; γ — константа, чувствительная к изменению структуры материала и отражающая, по-видимому, влияние ее на распределение напряжений в теле*.

Прологарифмировав (X.24)

$$\ln t_d = \ln t_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT},$$

можно экспериментально найти значение $U_0 - \gamma\sigma = U$ по наклону прямой в координатах $\ln t_d - \frac{1}{T}$, а по линейной зависимости U от σ определить U_0 и γ . Опыты необходимо проводить в таких условиях, при которых структура (константа γ) не меняется.

Расчеты, проведенные для предельно ориентированных полимеров достаточно большой молекулярной массы, показали, что значения U_0 близки к энергии химической связи между атомами главной цепи макромолекулы и совпадают со значением энергии активации термической деструкции соответствующего высокомолекулярного соединения. Следовательно, в этих условиях, когда в максимальной степени проявляется совместное действие межмолекулярных сил и суммарный эффект их превосходит прочность валентных связей, разрушение образца происходит вследствие разрыва валентных связей макромолекулы**, оно может быть рассмотрено как процесс термической деструкции, локализованной в небольшой части полимерного тела и ускоренной механическими напряжениями (чем больше σ , тем меньше U и t_d). Другими словами, механическое напряжение «помогает» тепловому движению, которое стремится разорвать связи между атомами. При случайном концентрировании избытка тепловой энергии на определенной связи или при повышенных температурах разрыв происходит без такой «помощи».

Сказанное отнюдь не означает, что на прочности полимерного материала не отражается величина межмолекулярных сил, которые

* Величина γ растет с увеличением ориентации макромолекул и падает при пластификации полимера. Искусственные зародышеобразователи (см. с. 440), которые обеспечивают образование более однородных, лучше ориентированных структур в полимерах, вызывают изменения в величине γ , почти не влияя на U_0 .

** Эти представления подтверждаются накоплением свободных радикалов в нагруженных полимерах, установленным методом ЭПР, сходство в характере кривых накопления радикалов и зависимости податливости от времени указывает на то, что разрыв связей в цепи макромолекулы происходит не только при разрушении образца, но и в любой момент нахождения его под нагрузкой.

играют очень важную роль у неориентированных полимеров и полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Кроме того, изменение этой величины резко влияет на скорость релаксации и роста трещин, долговечность образца, температурную зависимость прочности и модуль упругости его. Таким образом, в общем случае элементарный акт разрушения полимера может включать преодоление как химических связей, так и межмолекулярных сил.

Приведенное выше уравнение С. Н. Журкова (X.24) позволяет определить t_d только в условиях постоянного напряжения. Однако при практической эксплуатации полимерные изделия подвергаются действию самых различных нагрузок, меняющихся во времени. В таких случаях поведение высокомолекулярных материалов может быть приблизительно (а иногда достаточно точно) описано с помощью критерия Дж. Бейли, основанного на предположениях о том, что разрушение их необратимо и что долговечность складывается из ряда последовательных этапов длительностью $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots$, в течение которых $\sigma = \text{const}$ — принцип суперпозиции. Полагая, что на каждом этапе долговечность уменьшается на доли $\frac{\Delta t_1}{t_d}, \frac{\Delta t_2}{t_d}, \dots$, и учитывая, что $\Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots = t_d$, можно записать: $\sum \frac{\Delta t_i}{t_d} = \frac{t_d}{t_d} = 1$. При переходе к бесконечно малым промежуткам времени получаем критерий Бейли в виде

$$\int_0^{t_d} \frac{dt}{t_d [\sigma(t)]} = 1,$$

где t'_d — время до разрушения образца при переменной нагрузке, а $t_d[\sigma(t)]$ — долговечность, описываемая уравнением Журкова при постоянном напряжении, равном мгновенному значению его.

Для оценки механических свойств тех или иных материалов большее значение имеет модуль упругости E , коэффициент пропорциональности в уравнении закона Гука, принимающем для небольших обратимых деформаций вид $\Delta\sigma = \frac{\Delta r}{r} E$. Переходя к бесконечно малым величинам и преобразуя полученное выражение, находим при $r = r_0$

$$E = r_0 \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0}$$

Если допустить ради упрощения, что закон Гука справедлив вплоть до разрушения образца, и заменить σ его значением из уравнения (X.23), то получим после дифференцирования и подстановки $r = r_0$ для теоретического модуля

$$E_{\text{теор}} = 2b^2 E_d r_0. \quad (\text{X.25})$$

В то время как $E_{\text{теор}}$ практически не отличается от соответствующей экспериментальной величины, теоретическое и опытное зна-

чения механической прочности сильно расходятся. В частности, теоретическая разрывная прочность кристалла NaCl равняется 200 кгс/мм^2 , а опытная величина — всего $0,4\text{—}0,6 \text{ кгс/мм}^2$ (почти в 400 раз меньше). Аналогичное расхождение наблюдается у полимеров, силикатного стекла, металлов и многих других веществ.

Отсутствие большого расхождения между теорией и экспериментом характерно не только для модуля упругости, то же самое наблюдается у твердых тел и при сопоставлении расчетных и опытных значений энергии диссоциации, плавления и испарения, которые также зависят от прочности валентных и межмолекулярных сил.

Еще в 1921 г. А. Гриффит выдвинул гипотезу, что пониженная прочность кристаллов объясняется наличием микротрещин на их поверхности и что разрыв образца происходит в результате дальнейшего разрастания этих трещин. Подобная точка зрения хорошо согласуется с тем, что при действии растягивающего усилия образец не распадается на составные молекулы и атомы, а разрушается в определенном месте, по-видимому, там, где находится трещина и материал ослаблен.

Гипотеза Гриффита нашла дальнейшее развитие и блестящее экспериментальное подтверждение в работах академика А. Ф. Иоффе с сотр. В одном из проведенных ими экспериментов кристалл каменной соли во время испытания на разрыв непрерывно омывался горячей водой; при этом вследствие быстрого растворения наружного слоя происходило выравнивание поверхности кристалла и освобождение ее от трещин, а это, в свою очередь, дало возможность довести прочность материала почти до теоретической величины. Образец сечением в 60 мм^2 растворялся до достижения сечения в 5 мм^2 . Несмотря на это, разрыв произошел не по тонкой части, находящейся в воде, а по участку, не погруженному в жидкость, где сечение в 12 раз больше.

Подобным же образом объясняется повышение прочности стеклянных нитей после их травления плавиковой кислотой. Это повышение тем больше, чем толще растворенный слой, т. е. чем полнее удалены наиболее «опасные» глубокие трещины.

Опытами С. Н. Журкова было установлено закономерное повышение прочности на разрыв стеклянных и кварцевых волокон с уменьшением их диаметра, причем после протравливания плавиковой кислотой нитей диаметром порядка нескольких микрометров прочность практически достигала теоретической величины.

Возрастание прочности нити по мере уменьшения диаметра представляет собой чисто статистическое явление, основанное на том, что вероятность наличия неоднородностей или трещин у толстых волокон больше, чем у тонких. В процессе изготовления образца часть неоднородностей возникает в глубине его, а часть на поверхности, при этом вероятность появления таких неоднородностей на поверхности пропорциональна ее величине. Вследствие

разного рода химических и атмосферных воздействий вышедшие на поверхность неоднородности становятся наиболее «опасными», с них и начинается разрыв. Со снижением диаметра нити уменьшается ее поверхность и, следовательно, вероятность образования самых опасных неоднородностей, что и приводит к наблюдаемому возрастанию прочности.

Уменьшение механической прочности объясняется тем, что по краям неоднородностей, микротрещин и других дефектов создается повышенное напряжение по сравнению со средним. На рис. 111

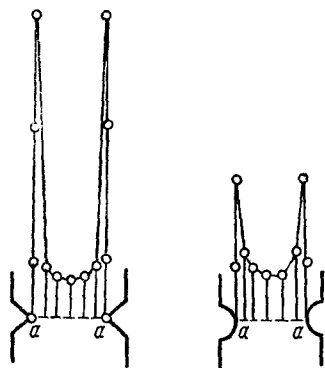


Рис 111. Распределение напряжения в образцах с надрезами

приведено распределение напряжения по сечению в образцах с надрезами заостренной и закругленной формы. Высота ординаты соответствует напряжению в точках, расположенных в плоскости, проходящей через надрезы на различных расстояниях от поверхности образца. Максимальное напряжение в вершине надреза (в точках *a*) в несколько раз превышает среднее значение напряжения и больше при заостренной форме, чем при закругленной. Так как надрезы играют примерно такую же роль, как и трещины, неоднородности в образце и т. д., можно сделать вывод, что напряжение в вершине поверхностной трещины может оказаться намного выше среднего напряжения, определяемого как отношение усилия к поперечному сечению, и достичь значения, близкого к теоретической прочности. Естественно, что под действием такого напряжения трещина начинает расти, сечение образца еще больше уменьшается, что приводит к возрастанию среднего значения напряжения и т. д.

Согласно статистической теории хрупкой прочности Александрова и Журкова [24] разрыв происходит не одновременно по всей поверхности разрушения, а последовательно*. Процесс начинается у самой опасной трещины или неоднородности (чаще всего на поверхности образца), где перенапряжение близко к теоретической прочности. С ростом этой первичной трещины увеличивается среднее напряжение на оставшемся уменьшенном сечении, вследствие чего перенапряжение на других, уже внутренних дефектах тоже достигает критического значения, а это приводит к появлению и развитию новых вторичных трещин. Образец разрывается в результате постепенного слияния всех трещин.

* Ф Бики, развивая представление о последовательности разрыва химических связей полимерного образца в процессе его разрушения и полагая, что после расщепления одной из связей увеличивается нагрузка на еще неразорванные (и, следовательно, вероятность их разрыва), получил для долговечности выражение, сходное с уравнением С. Н. Журкова.

У полимеров, кроме того, существенное значение может иметь наличие неоднородностей, обусловленных образованием из макромолекул различных, более крупных структурных элементов. Если к тому же полимерные цепи достаточно гибки, сравнительно небольшие напряжения, преодолевающие слабые межмолекулярные силы и направленные перпендикулярно оси данного участка макромолекулы, смогут вызвать отрыв его от соседнего участка, что тоже приведет к возникновению трещины.

Процесс хрупкого разрушения полимерных стекол делится на две стадии: первая, сравнительно быстрая, когда возникают и растут первичные трещины, и вторая, более медленная, при которой напряжение в вершине одной из первичных трещин достигает определенного предела, после чего происходит быстрое разрастание этой трещины через все сечение образца. Первичные трещины могут возникать при меньших напряжениях, чем теоретически, так как при росте механического напряжения снижается энергия активации, необходимая для разрыва межмолекулярных или химических связей; при этом благодаря флуктуации теплового движения, т. е. перераспределению энергии макромолекулы, может создаться местная концентрация сил, достаточная для такого разрыва.

Процесс развития трещин тесно связан с релаксацией напряжения. Особо велика роль этого явления у вершины трещины, где напряжение достигает максимального значения. В связи с тем что время релаксации быстро падает с ростом напряжения (с. 412), происходит выравнивание напряжения (снятие пиков), что задерживает преимущественный рост какой-либо определенной трещины. Именно поэтому успевают развиваться наряду с первичными трещинами и вторичные. У силикатных стекол, у которых релаксация напряжения практически отсутствует, разрушение образца наступает раньше, чем могут распространиться вторичные трещины.

Релаксационные явления и связанная с ними вынужденная эластическая деформация приводят к тому, что первичные трещины, образующиеся при растяжении органического стекла, раскрываются настолько широко (на 0,5 мкм и более), что удается наблюдать их возникновение и развитие непосредственно под микроскопом и даже невооруженным глазом. Эта особенность органических стекол и подобных им полимеров позволяет получить прямые доказательства одновременности разрыва образца и подтверждение теории хрупкой прочности. В пользу этих представлений также говорят результаты исследования поверхности, образующейся при разрыве образца (поверхность разрыва), на которой хорошо видна линия встречи трещин. У полиметилметакрилата эта линия представляет собой гиперболу, возникшую вследствие пересечения двух растущих с одинаковой скоростью трещин, одна из которых начала развиваться раньше другой. У полистирола кривые менее правильны, что, по-видимому, связано с неодинаковой скоростью распространения различных трещин или с зависимостью ее от времени. Иногда линии встречи трещин

почти прямые, что соответствует практически одновременному началу развития трещин. Отсутствие таких линий у силикатных стекол объясняется незначительным проявлением релаксации напряжения

Хрупкое разрушение полимерных стекол происходит в два этапа (см. с 419). На первом происходит растяжение на отрыв (рис. 112, а) за счет первичных трещин с образованием зеркальной поверхности разрыва; гиперболы, появляющиеся на второй стадии, представляют собой линии сколов, полученных при встрече фронтов двух трещин (рис. 112, б). Слияваясь, гиперболы образуют шероховатую поверхность. Поэтому на поверхности разрыва образца из полиметилметакрилата наблюдаются две зоны: зеркальная и шероховатая.

Рассмотренный разрыв полимерных стекол представляет собой в основном хрупкий разрыв. В идеальном случае хрупкий разрыв совершенно не сопровождается течением или другими релаксационными явлениями; сечение образца до и после его разрушения одинаково, а суммарная длина частей, полученных при разрыве, почти не отличается от первоначальной длины образца.

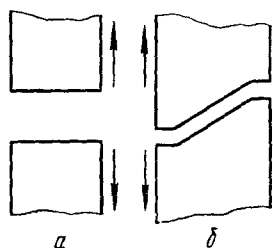


Рис. 112 Различные виды разрушения при растяжении (полиметилметакрилат)
а — на отрыв, б — на отрыв и скалывание

При достаточно больших скоростях нагрузки, когда релаксационные явления не успевают заметно развиваться, совсем нехрупкие тела могут претерпевать хрупкий излом или разрыв. Как показали опыты М. О. Корнфельда и М. М. Рывкина с раствором канифоли в минеральном масле, даже у жидкостей можно наблюдать процессы, напоминающие хрупкий разрыв. В этих опытах наисились боковые удары по струе раствора, имеющего вязкость 3000 П. При малых скоростях удара струя только изгибалась, но при скорости, превышающей 20 м/с, она разбивалась на отдельные «осколки», как тонкая стеклянная палочка. Следовательно, для проявления хрупкости решающее значение имеет соотношение скоростей нагрузки и релаксации. Поэтому при низких температурах, когда время релаксации очень велико, полимерные стекла разрываются, как хрупкие тела.

В чистом виде хрупкий разрыв никогда не наблюдается и всегда сопровождается большим или меньшим проявлением релаксационных процессов. Если у силикатных стекол они играют ничтожно малую роль, то у полимерных стекол, где развивается вынужденная эластичность, значение их уже несравненно больше.

При повышении температуры, когда время релаксации становится еще меньше, хрупкий разрыв уступает место вынужденноэластическому разрыву. Появление такого разрыва объясняется тем, что с ростом температуры предел вынужденной эластичности σ_v снижается быстрее, чем хрупкая прочность σ_{xp} (рис. 113). При темпера-

туре хрупкости T_{xp} кривые $\sigma_{xp} - T$ и $\sigma_B - T$ пересекаются. Если деформация образца происходит при температурах, превышающих T_{xp} , то предел вынужденной эластичности достигается раньше σ_{xp} . Экспериментальные значения T_{xp} , так же как в случае $T_{тек}$ и $T_{ст}$, зависят от скорости приложения нагрузки. При достаточно больших скоростях хрупкое разрушение может иметь место выше T_{xp} (найденной для меньших скоростей) и, наоборот, если деформация осуществляется медленно, то вынужденноэластический механизм наблюдается ниже T_{xp} . В тех случаях, когда трещины растут быстрее, чем развивается вынужденноэластическая деформация, образец испытывает хрупкий разрыв. И наоборот, если скорость вынужденноэластической деформации больше, микротрещины «сглаживаются» вследствие релаксации напряжения и становятся менее опасными. Во втором случае растяжение вызывает ориентацию макромолекул, что приводит к упрочнению полимера. Поэтому разрыв происходит при больших удлинениях с образованием «шейки» (вынужденноэластический разрыв).

Вынужденноэластический разрыв, как и хрупкий, протекает в две стадии. На первом этапе происходят перемещение и ориентация макромолекул (сдвиг) без нарушения целостности материала; если наблюдается растрескивание, оно не приводит к разрушению образца*. На втором этапе в результате разрастания трещин происходит разрушение на отрыв.

При температурах, превышающих $T_{ст}$, когда предел вынужденной эластичности обращается в нуль, полимер испытывает эластический разрыв, который наиболее характерен для каучукоподобных тел (эластомеров), эксплуатируемых при температурах выше $T_{ст}$. Первая, медленная стадия процесса начинается с образования центра разрыва, откуда медленно растет надрыв, подобно трещине при хрупком разрушении (рис 114)). По мере возрастания надрыва повышается напряжение и материал упрочняется вследствие усилившейся ориентации макромолекул. По достижении некоторого критического напряжения наступает вторая, быстрая стадия, для которой характерна большая скорость распространения фронта разрыва вплоть до окончательного разрушения образца. На поверхности разрыва обнаруживается шероховатая зона, связанная с медленной стадией, и зеркальная — с быстрой.

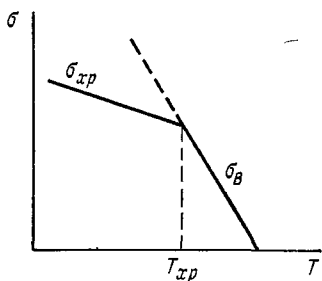


Рис. 113. Переход от хрупкого к вынужденноэластическому состоянию

* Полимерные стекла могут деформироваться на сравнительно большую величину, не разрушаясь, при разрушении их не образуется осколков, что используется для создания безосколочного стекла.

Когда скорость релаксации велика по сравнению со скоростью приложения нагрузки, преобладает шероховатая зона, происхождение которой объясняется следующим образом. У вершины над-

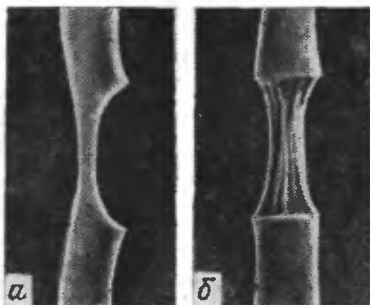


Рис. 114. Растущий надрыв при растяжении бутадиенстирольного каучука.
а — вид сбоку; б — вид спереди

рыва образуются в результате выпрямления и ориентации макромолекул волокна, или тяжи. Так как разрыв отдельных волокон происходит на различных высотах, на поверхности разрыва образца после его сокращения возникают бугорки и впадины, дающие в совокупности шероховатую поверхность. При температурах ниже $T_{ст}$ тоже возможен волокнистый разрыв, но при этом наблюдается быстрое разрушение материала без образования шероховатой зоны (хрупковолокнистый разрыв).

При низких температурах и быстром разрыве, когда релаксационные процессы не успели еще проявиться, образовавшиеся трещины, прорастая, дают зеркальную зону с линиями сколов, сходными с рисунком на поверхности хрупкого разрыва полимерных стекол. Таким образом, для первой, медленной стадии эластического разрыва специфичен волокнистый механизм разрушения, а для второй — механизм прямого разрыва связи.

Хотя, на первый взгляд, хрупкий и эластический разрывы мало похожи друг на друга, в некоторых отношениях они очень сходны, например, в том и другом случае сечение образца до и после разрыва одно и то же, на поверхности разрыва имеются шероховатая и зеркальная зоны и т. д.

Г. М. Бартенев различает еще пластический и вязкий разрывы, которые встречаются только в процессе переработки полимеров, но не при их эксплуатации.

Важной характеристикой прочности полимера является значение относительной деформации, развивающейся к моменту разрыва образца, которое при хрупком разрушении не превышает доли процента; в случае высокоэластического оно достигает сотен процентов, а иногда превышает 1000%. Таким образом, зная величину деформации в момент разрушения, можно в известной мере судить о состоянии полимера в момент разрыва.

На рис. 115 приведена общая зависимость разрывной прочности* от температуры. С падением температуры прочность растет, достигая максимального значения немного ниже $T_{ст}$, после чего

* Имеется в виду «истинная» прочность, когда расчет напряжения ведется по уменьшенному в результате деформации сечению — «шейке».

снова снижается. Подобный ход кривой объясняется тем, что при механическом воздействии в полимере одновременно протекают два процесса: рост трещины, приводящий к разрыву, и ориентация макромолекул, усиливающая прочность материала. По мере снижения температуры скорость роста надрывов уменьшается настолько, что успевает еще проявиться и ориентация (вытяжка), а это приводит к дальнейшему замедлению надрыва и к упрочнению полимера. Ниже $T_{ст}$ из-за возрастания времени релаксации возможность ориентации становится все меньше и меньше, развитие трещин протекает во все менее ориентированном материале и, следовательно, быстрее; достигнув максимума, прочность начинает падать. В хрупком состоянии, когда отсутствуют релаксационные явления, прочность определяется образованием трещин, протекающим тем легче, чем выше температура.

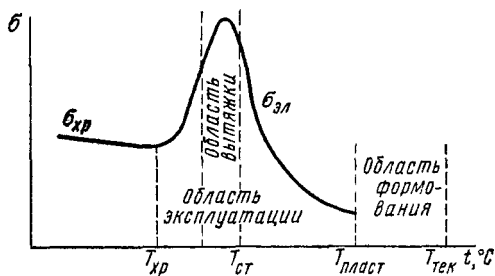


Рис. 115. Зависимость «истинной» прочности аморфного изотропного полимера от температуры ($T_{пласт}$ — температура пластичности)

Таким образом, ориентация при вытяжке играет важную роль в повышении прочности полимеров; это явление широко используется в производстве волокнистых материалов, пластических масс и т. д. Вытяжку наиболее целесообразно проводить при температурах, близких к температуре стеклования (рис. 115), где может быть достигнута максимальная ориентация без нарушения целостности материала.

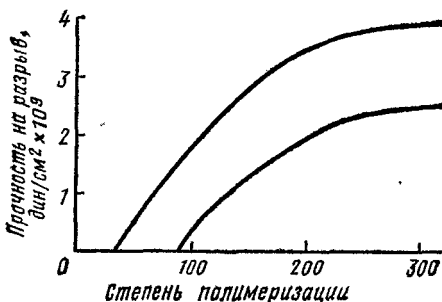


Рис. 116. Зависимость прочности на разрыв от степени полимеризации (по Марку)

Полимеры приобретают измеримую механическую прочность, начиная с некоторой минимальной степени полимеризации, величины порядка 40—80 (рис. 116). После достижения степени полимеризации, равной приблизительно 600, дальнейшее увеличение ее мало отражается на прочности. Между верхней кривой (см. рис. 116), соответствующей полиэфирам и полиамидам с наиболее прочными межмолекулярными связями, и нижней, относящейся к полимерным углеводородам, располагаются кривые для большинства других полимеров.

Хотя характер распределения по молекулярным массам мало сказывается на механических свойствах полимеров, обладающих

большой молекулярной массой, он значительно сильнее влияет на прочность высокомолекулярных веществ с низкой и средней степенью полимеризации.

На прочности могут сильно отражаться такие факторы, как разветвленная структура, ухудшающая упаковку макромолекул* (меньшая прочность полиэтилена высокого давления по сравнению с полиэтиленом низкого давления), сшивание (зависимость прочности вулканизатов эластомеров от числа поперечных связей), регулярность строения полимерной цепи и наличие кристаллической фазы (высокое разрывное напряжение волокна, полученного из стереорегулярного полипропилена).

Прочностные характеристики полимеров также зависят от времени действия нагрузки, предварительной ориентации макромолекул, химического строения (прочность валентных и межмолекулярных сил) и связанной с ним плотности (увеличение ее часто сопровождается возрастанием разрывной прочности), присутствия поверхностно-активной среды и т. д.

К этому можно добавить, что если размер макромолекулы меньше, чем величина сегмента, то эластический разрыв не наблюдается из-за исчезновения высокоэластического состояния. Из-за отсутствия гибкости цепей полимеры хрупки и $T_{хр}$ смещается к более высоким температурам. Вследствие малой величины суммарных межмолекулярных сил низкомолекулярные полимеры легко дают трещины и крошатся. Если молекулярная масса полимеров не слишком мала (порядка 10 000), то улучшение механических свойств может быть достигнуто за счет кристаллизации или сшивки, а также как результат возрастания величины дипольных и водородных межмолекулярных связей.

Выше рассмотренное явление падения прочности во времени, получившее название *статической усталости*** , связано с тем, что возможны образование и рост трещины при напряжениях, которые меньше теоретической прочности (см. с. 419). Однако в этих условиях скорость распространения трещин или надрывов настолько мала, что разрушение образца наступает только по истечении более или менее длительного промежутка времени. При достаточно низких температурах, разных для различных полимеров, когда величина долговечности сравнительно велика, статической усталостью можно пренебречь.

Действие поверхностно-активных веществ особенно велико, когда полимер находится в хрупком состоянии, и заключается, по мнению П. А. Ребиндера, в том, что они проникают в наружные трещины, расклинивая их; кроме того, по-видимому, имеет значение ускорение роста трещин под влиянием адсорбционных сил.

* Слишком плотная упаковка может привести к повышению хрупкости полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии

** Статическую усталость не следует смешивать с динамической усталостью, имеющей место при периодически меняющихся нагрузках.

На прочности полимера могут сильно отражаться набухание полимера в воде и растворителях, играющих роль пластификаторов, хемореологические и механохимические явления или чисто химические процессы, протекающие на поверхности образца.

В настоящей главе освещены вопросы, связанные только с прочностью полимеров на разрыв, так как другие виды разрушения еще мало изучены. Изучение прочности полимеров и факторов, влияющих на нее, очень важно с точки зрения отыскания путей уменьшения скорости возникновения и роста трещин или надрывов, что, в свою очередь, даст возможность резко улучшить механические свойства этих материалов и удлинить срок службы изделий, полученных из них. При этом необходимо учесть, что возможность практического применения полимерных материалов определяется не столько их стойкостью к разрушению, сколько их способностью сопротивляться большим деформациям, сильно искажающим форму полимерного изделия.

В заключение следует отметить, что разрушение полимеров, т. е. нарушение их сплошности, может быть вызвано не только механическими силами, но и другими, например электрическими (см. гл. VIII, электрическая прочность, с. 568).

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ [4]

Отсутствие фазового перехода при возникновении стеклообразного состояния отнюдь не означает, что такие переходы вообще невозможны в полимерах и что полимеры не способны кристаллизоваться. В настоящее время установлено, что все полимеры с достаточно регулярным строением, особенно такие, которые имеют симметричные звенья ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ и др.), способны в благоприятных условиях кристаллизоваться. Многие из них, в том числе природные (инсулин, некоторые вирусы), получены в виде монокристаллов, обладающих характерными для таких образований признаками (ограничение, оптическая анизотропность и т. д.). Закристаллизовавшиеся полимеры можно неограниченное число раз переводить в аморфное состояние, а затем обратно в кристаллическое. Обычно конденсационные полимеры обладают более упорядоченным строением, чем полимеры, синтезированные из мономеров винильного типа, и потому проявляют повышенную склонность к кристаллизации. Затрудняют кристаллизацию несимметричные звенья и разветвления в макромолекуле.

Образование кристаллической фазы. Высокомолекулярные соединения встречаются только в конденсированной фазе (кристаллы, жидкость), при которой объем тела более или менее постоянен. Взаимное расположение молекул в конденсированной фазе определяется местонахождением их центров тяжести и, если молекула не имеет сферической формы, ориентацией в пространстве.

В частности, палочкообразные или плоские молекулы, у которых центры тяжести фиксированы, еще имеют возможность произвольно ориентироваться. Если ориентация и положение центров тяжести могут быть любыми, свойства вещества будут одинаковыми по всем направлениям, тело будет изотропным, жидким.

В твердой фазе находятся только кристаллические тела. В этом случае центры тяжести молекул под влиянием теплового движения непрерывно колеблются относительно фиксированных узлов кристаллической решетки, находящихся друг от друга на определенных расстояниях, называемых *периодами идентичности*. Наименьший повторяющийся «строительный кирпичик» решетки, параметры которого описывают взаимное расположение молекул, их упаковку, называется *элементарной ячейкой*. Так как молекулы чаще встречаются в некоторых избранных положениях, чем в других, свойства кристалла не будут одинаковыми во всех точках — кристаллическая фаза будет анизотропной. При этом различают однородную анизотропию, когда зависимость физических свойств от направления одна и та же для любой точки, и местную, или неоднородную, возникающую на границе раздела фаз, у дефектов кристалла и т. д.

Определение, данное нами конденсированным фазам, справедливо только тогда, когда тело находится в равновесии, когда свойства его не меняются во времени. Подвергая жидкости различным внешним воздействиям (приложение механических усилий или электрического поля), можно вызвать анизотропию жидкой фазы, однако после прекращения этих воздействий анизотропия самопроизвольно исчезает.

Другой пример образования неравновесной конденсированной фазы представляет собой переохладение жидкости. Полученные при этом стеклообразные тела изотропны, так как в них сохранилась структура жидкости, но с течением времени они превращаются в равновесную кристаллическую форму. Иногда скорость достижения равновесия, особенно у полимеров, настолько низка, что неравновесные фазы могут существовать практически неограниченно долго. Фазы, устойчивые и равновесные при одних температурах, давлениях и т. д., могут стать неравновесными в других условиях.

В связи с тем что конденсированные фазы отличаются друг от друга по характеру расположения и ориентации молекул, переход одной фазы в другую обязательно сопровождается изменением структуры системы. Например, при замерзании жидкости изотропная структура заменяется анизотропной. Отсюда, однако, не следует, что всякое изменение анизотропии всегда связано с фазовым переходом; в частности, рассмотренное выше появление анизотропии под влиянием внешних воздействий не является фазовым переходом. При фазовых переходах также имеет место поглощение или выделение скрытой теплоты перехода.

Кристаллизация требует максимально возможного сближения молекул, достижения наиболее плотной упаковки их с одновре-

менным выделением скрытой теплоты кристаллизации. Для большинства закристаллизованных полимеров коэффициент упаковки, т. е. отношение собственного объема макромолекул к истинному объему высокомолекулярного тела, колеблется в пределах 0,62—0,67.

Так как кристаллизация сопровождается увеличением упорядоченности системы ($\Delta S < 0$) и выделением тепла ($\Delta H < 0$), она термодинамически возможна только в том случае, если $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т. е. когда $\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0$. Пространственные препятствия (разветвления макромолекулы, объемистые заместители), создающие напряжения при сближении цепей, снижают $|\Delta H|$, а большая гибкость их, благоприятствующая возрастанию энтропии, приводит к повышению $|\Delta S|$. Если эти эффекты достаточно велики, то ΔF может оказаться больше нуля и кристаллизация станет невозможной в данных условиях.

Для осуществления кристаллизации кроме термодинамических факторов существенное значение имеют еще кинетические. Кристаллизация полимеров по механизму принципиально не отличается от кристаллизации низкомолекулярных соединений и включает две стадии: образование зародышей (обычно ассоциаты) и их дальнейший рост. Следует отметить, что ассоциаты становятся зародышами, центрами кристаллизации, только после достижения ими некоторых критических размеров, когда они приобретают достаточную устойчивость. Скорость образования зародышей v_z , так же как скорость ассоциации, зависит от температуры и имеет максимальное значение между $T_{ст}$ и $T_{пл}$, где она равна нулю (при $T_{ст}$ — вследствие резкого возрастания времени релаксации, практически исключающего ассоциацию, а при $T_{пл}$ — из-за неустойчивости ассоциатов, которые распадаются). При заданной температуре число зародышей в единице объема $n = v_z t$, где t — время. Зависимость скорости роста зародышей от температуры напоминает зависимость $v_z - T$, но максимум несколько смещен к более высоким температурам.

Доля закристаллизовавшегося полимера в любой момент пропорциональна произведению скоростей возникновения и роста зародышей, каждая из которых достигает максимума при различных температурах, а кинетика кристаллизации может быть описана уравнением изотермы Колмогорова — Аврами:

$$f = e^{-Kt^n},$$

где f — доля незакристаллизованного полимера (ее можно определить в дилатометре по изменению объема образца); K — суммарная константа скорости кристаллизации, а n — параметр, зависящий от механизма этого процесса. Логарифмирование этого выражения

$$\ln f = -Kt^n \text{ или } \lg [\ln f] = -\lg K + n \lg t$$

приводит к уравнению прямой, по наклону которой находят значение n .

Хотя полимеры способны образовать макрокристаллы [25], очень часто кристаллические области настолько мелки, что они не видны даже в обычный микроскоп. До сравнительно недавнего времени об их наличии судили только по данным рентгеноструктурного анализа или по физическим свойствам полимера.

Доказательства кристалличности. Как известно, при дифракции отраженные от исследуемого объекта лучи взаимно усиливают друг друга, образуя на фотографической пленке интерференционные пятна только в том случае, когда соблюдается условие Брегга.

$$2d \sin \frac{\varphi}{2} = n\lambda,$$

где d — расстояние между ближайшими параллельными плоскостями кристалла (период идентичности); φ — угол между падающими и отраженными лучами; λ — длина световой волны; $n = 1, 2, 3, \dots$, т. е. целому числу.

При электронографических исследованиях [26, гл. 7] длина волны устанавливается из соотношения де-Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где m — масса электрона; v — его скорость; h — постоянная Планка.

Меняя напряжение U ускоряющего электрического поля, можно регулировать скорость электронов и длину волны в соответствии с зависимостью $\lambda = \frac{12,20}{\sqrt{U}} \text{ \AA}$. Чаще всего применяются так называемые

быстрые электроны, т. е. такие, которые прошли электрическое поле с напряжением, превышающим 10 000 В ($\lambda < 0,12 \text{ \AA}$).

При изучении структуры полимеров часто применяется метод Дебая и Шеррера. При этом методе, объектом исследования которого является поликристалл (кристаллический порошок), используется монохроматическое излучение. Так как кристаллы (кристаллические области) в таком порошке расположены под любыми углами, дифрагирующие лучи образуют систему конусов, ось которых совпадает с направлением первоначального луча (рис. 117). На фогопленке, помещенной перпендикулярно этой оси, появляются концентрические кольца, диаметр которых определяется углом между дифрагированными и исходными лучами. Следовательно, по радиусу этих колец можно, по условию Брегга, вычислить период идентичности кристалла.

Если кристаллические области расположены не хаотично, а в известном порядке, интенсивность лучей по разным образующим конусов будет неодинаковой и степень почернения в различных точках кольца на фогопленке — также неодинаковой. Получится так называемая *текстур-диаграмма* с той или иной текстурой. Зная, как изменяется интенсивность дифракции по кольцу, можно судить о распределении кристаллических областей.

Если же кристаллиты ориентированы относительно некоторого направления, то кольца имеют тенденцию превращаться в серпы или точки; подобные текстур-диаграммы характерны для материалов волокнистого строения и называются *фазер-диаграммами*.

Наконец, по ширине дифракционного кольца в радиальном направлении (не смешивать с диаметром кольца) удается установить размеры кристаллов: чем меньше они по сравнению с длиной волны применяемого света, тем больше ширина кольца и тем менее четка картина дифракции. При переходе к жидкой фазе с еще меньшей величиной упорядоченной области и только ближним порядком на фотопленке образуются одни широкие размытые кольца. Таким образом, методы рентгенографии и электронографии дают возможность не только доказать наличие дальнего порядка в изучаемом полимере, но и определить период идентичности, размеры кристаллических областей и ориентацию кристаллов относительно друг друга.

Подобными методами, а также электронной микроскопией определены элементарные ячейки многих полимеров. В простейшем случае полиэтилена линейного строения она имеет орторомбическую структуру с цепями, расположенными вдоль четырех ребер и в середине ячейки (в ней всего две цепи: одна в центре и по четверти цепи в каждом углу) параллельно друг другу в форме плоского зигзага с периодом идентичности $2,54 \text{ \AA}$ (рис. 118). Как видно из правой части рисунка, цепи идеально дополняют друг друга, что обеспечивает наиболее плотную упаковку их. Конформация плоского зигзага в случае линейного полиэтилена легко осуществляется вследствие небольших размеров атомов водорода (вандерваальсовский радиус $1,2 \text{ \AA}$). При замене их группами CH_3 , бензольными кольцами (переход к полипропилену или полистиролу) и т. д. возникающие стерические затруднения заставляют цепь принимать спиральную конформацию, позволяющую боковым группам расходиться достаточно далеко друг от друга, и напряжение, обусловленное этими затруднениями, становится значительно меньше.

Некоторые полимеры дают четкие дифракционные картины, типичные для кристаллических систем, но на фотопленке обнаруживаются наряду с ясно выраженными кольцами размытые области, характерные для жидкостей (аморфное гало). На основании этого был сделан вывод, что в полимере имеются не только кристаллические участки, но также и аморфные или жидкие*.

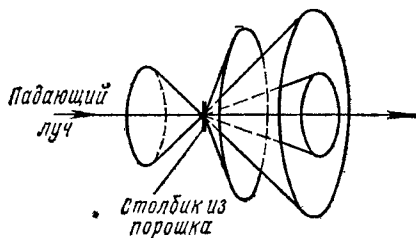


Рис. 117. Дифракция лучей при применении метода Дебая и Шеррера

* Доля неупорядоченной части полимера может достигать десятков процентов. Для приблизительной оценки степени кристалличности, т. е. степени упорядоченности (соотношение аморфных и кристаллических областей, сопоставля-

При растяжении кристаллические полимеры дают типичные фазер-диаграммы, характерные для ориентированных кристаллитов, обнаруживают двойное лучепреломление и ясно выраженную анизотропию физических и механических свойств.

За последние годы все большее значение приобретает метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами* (угол ϕ меньше 2°), дающий ценные сведения о форме, величине и взаим-

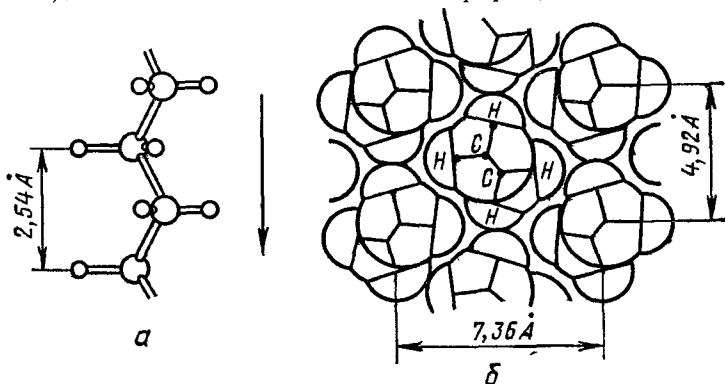


Рис. 118. Упаковка цепей в элементарной ячейке полиэтилена: а — отдельная цепь; б — вид ячейки при рассмотрении ее сверху (вдоль цепи по направлению стрелки)

ном расположении частиц, имеющих коллоидные размеры, о физической структуре волокон и наличии микропустот в них, о деталях строения сферолитов (см. ниже), пластинчатых кристаллов и т. д. Исследование проводится как с твердыми полимерами, так и с их растворами и расплавами.

Для того чтобы разобраться в особенностях полимерных кристаллов и механизме их образования, прежде всего остановимся на вопросе о структуре полимеров.

Типы структур у полимеров. Всякая структура строится из тех или иных структурных элементов. В простейшем случае такими структурными элементами являются атомы, от порядка размещения этих атомов в макромолекуле (первичная структура) зависит химическое строение полимера (гл. I). Физическая структура характеризуется формой и взаимным расположением цепных молекул.

Форма макромолекулы (вторичная структура) непосредствен-

но интенсивность аморфного гало на рентгенограммах полностью аморфного полимера и частично кристаллического. Также применяют сравнительные методы, основанные на определении плотности полимера. Степень кристалличности колеблется в широких пределах и составляет для поливинилхлорида, натурального каучука и нейлона-66 соответственно 20, 20—30 и 50—60%; она снижается при наличии разветвлений в макромолекуле (см. табл. 14).

* При этом измеряют так называемый большой период, который, как полагают, дает сумму размеров кристаллических и аморфных областей (75—100 Å); большой период не зависит от молекулярной массы полимера и не связан с длиной звена макромолекулы. См. [26, гл. 6].

но связана с тем, как размещены в пространстве отдельные участки цепи, ее сегменты, выполняющие в данном случае роль структурных элементов; вследствие их взаимодействия и упорядочения иногда происходит закручивание макромолекулы в спираль. Такой внутримолекулярный процесс является, по существу, фазовым превращением, напоминающим кристаллизацию («одномерная» или «внутримолекулярная» кристаллизация). Более крупным структурным элементом являются целые макромолекулы, которые способны укладываться в пачки; из пачек, в свою очередь, могут быть построены другие структуры и т. д. Подобные структуры, возникающие в результате той или иной укладки молекул, называются *надмолекулярными*.

Долгое время для выяснения физической структуры полимеров пользовались только косвенными методами (рентгенография, электронография и т. д.). За последние годы достигнуты значительные успехи в этой области благодаря развитию метода электронной микроскопии [27], позволяющего непосредственно проследить весь процесс структурообразования от наблюдения формы отдельных молекул и простейших видов агрегации до образования сложных надмолекулярных структур.

Несмотря на их многообразие, все надмолекулярные структуры, согласно современным воззрениям [28], могут быть отнесены к одной из следующих четырех групп:

1) глобулярные, обычно встречающиеся у полимеров, которые синтезированы методом поликонденсации;

2) фибриллярные, типичные для начальных стадий кристаллизации хорошо упорядоченных аморфных полимеров, полученных методом подимеризации;

3) крупнокристаллические, наблюдающиеся на более поздних стадиях кристаллизации (сферолиты, монокристаллы);

4) полосатые, характерные для полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии (каучук и другие эластомеры).

Если макромолекула достаточно гибка, стремление ее к уменьшению своей поверхности приведет к тому, что она свернется в сферический клубок, или глобулу, подобно тому, как это происходит с жидкостью при образовании капель; это сходство проявляется еще в том, что глобулы почти всегда имеют жидкостную структуру (ближний порядок). Нередко такие глобулярные формы возникают непосредственно в процессе образования полимера при температурах выше $T_{ст}$; при этом образующиеся вначале глобулы растут аналогично мицеллам при эмульсионной полимеризации за счет еще непрореагировавшего мономера. Хотя форма клубка вследствие ограниченной гибкости цепи обычно отклоняется от шарообразной, все же в ряде случаев можно наблюдать возникновение настоящих сфер. Такие сферические частицы иногда способны переходить в развернутые*, но если их форма фиксирована вследствие образования дополнительных связей между

* У поликарбонатов, например, можно непосредственно наблюдать постепенное разворачивание глобул.

функциональными группами макромолекулы (химические реакции, водородная связь и т. д.), то глобулы сохраняют ее длительное время.

Подобные глобулярные формы нередко появляются в разбавленных растворах, когда макромолекулы находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, если внутримолекулярное взаимодействие между отдельными участками цепи преобладает над межмолекулярным. Например, на пленках полиакриловой кислоты, полученных на подложке удалением растворителя из водного раствора, отчетливо видны в электронном микроскопе изолированные шарики, размеры которых соответствуют свернутой в глобулу макромолекуле (рис. 119). С возрастанием концентрации исходного раствора глобулы сближаются и даже соединяются между собой, но при этом сохраняют свою самостоятельность без взаимного проникновения друг в друга, что свидетельствует о сравнительно большой устойчивости их. При надобности можно стабилизировать глобулы при помощи поверхностно-активных веществ.

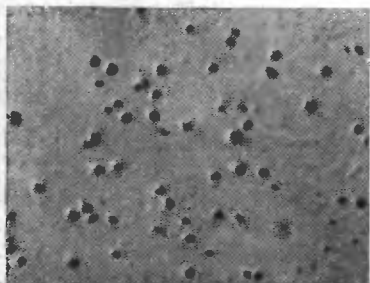
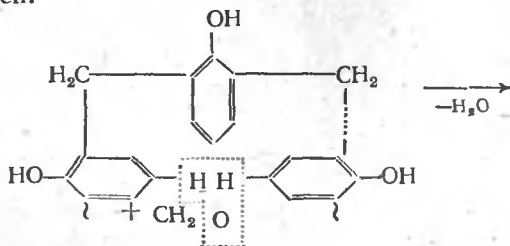
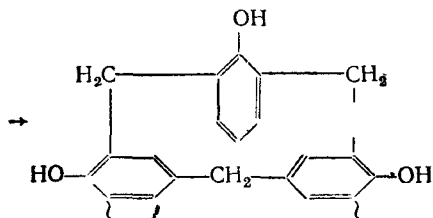


Рис. 119. Глобулы полиметакриловой кислоты

Глобулярные структуры оказывают сильное влияние на механические свойства полимеров. Например, прочность казеиновых пленок глобулярного строения намного меньше прочности пленок, состоящих из вытянутых молекул того же вещества. Разрушение полимерных стекол с устойчивой глобулярной структурой происходит при очень малых деформациях вследствие распада тела по границам глобул.

Глобулярные структуры были также обнаружены в блоках различных полимеров (фенопласты, эпоксидные смолы, кремнийорганические полимеры и др.) при исследовании поверхности разлома или скола образца в электронном микроскопе. Вероятно, малые удлинения и сравнительно низкие разрывные прочности резинотов связаны не столько с наличием пространственной сетки, сколько с их глобулярным строением, которое фиксируется во время синтеза полимера «внутримолекулярным сшиванием» свернутых линейных цепей:





Хрупкость подобных материалов объясняется слабой связью между глобулами, что облегчает распространение трещин в образце. Вообще, до тех пор, пока макромолекула свернута в глобулу, у полимеров, состоящих из таких частиц, отсутствуют все свойства, связанные с наличием длинных гибких цепей, так как гибкость глобул ничтожна.

Следует учесть, что глобулярное строение ухудшает механические свойства полимера только в том случае, если оно сохраняется вплоть до разрушения образца. У некоторых полимерных стекол, где взаимодействие между глобулами достаточно сильно (вероятно тогда, когда наряду с глобулами присутствуют и вытянутые молекулы), глобулы могут разворачиваться под действием механических усилий. В результате в образце при деформации устанавливается равновесие между глобулярной и вытянутой формой, появляются высокие удлинения и эластичность (это, вероятно, происходит и при деформации каучука).

Глобулярные системы играют важную роль в живых организмах, когда полимер выполняет функции, связанные с питанием или переносом веществ (кровяные тельца, гликоген, растительный белок), когда нужны низкие механические свойства и большая подвижность частиц, характерные для таких систем.

Растворы глобулярных полимеров обладают небольшой вязкостью (малая поверхность глобул обуславливает небольшое внутреннее трение) и подчиняются закону Эйнштейна*.

Растворы глобулярных полимеров, способных переходить в вытянутую форму, представляют особый интерес для приготовления лаков и прядильных систем, так как в этом случае удается совмещать высокую концентрацию и большую текучесть исходных растворов с хорошими механическими свойствами получаемых из них пленок и волокон. Подобным переходом объясняется образование прочных клеевых швов из хрупкого столярного клея, обладающего глобулярным строением.

Если полимер строго монодисперсен, т. е. если величина всех макромолекул одна и та же (белки и некоторые другие природные полимеры), то все полученные из них глобулы тоже будут

* Согласно этому закону относительная вязкость раствора равна

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + K\phi,$$

где K — константа; ϕ — отношение объема диспергированной фазы к общему объему системы. Закон Эйнштейна хорошо соблюдается для растворов сферических частиц.

одинаковыми. В этом случае при наличии жидкой среды возможно образование кристаллических структур, возникающих по принципу плотнейшей упаковки шаров*. Такие кристаллы (например, кристаллы вируса табачной мозаики) с хорошо развитыми гранями подчиняются правилу фаз и обладают такими же термодинамическими свойствами, как обычные кристаллы. При рассмотрении их в электронном микроскопе можно непосредственно видеть свернутые молекулы, образующие узлы кристаллической решетки.

Тот факт, что эти кристаллы обычно не дают ни рентгенографической, ни электронографической картины, типичной для кристаллического вещества, объясняется тем, что сами глобулы представляют собой хаотически свернутые макромолекулы с произвольным расположением звеньев (рентгенографические и электронографические методы выявляют упорядоченность в областях, размеры которых намного меньше величины макромолекулы).

У синтетических полимеров, таких, как полиакриловая кислота, где условие монодисперсности не выполняется, глобулы отличаются по размерам и кристаллы не образуются, так как даже небольшие отклонения в диаметре шариков приводят к ухудшению плотности их упаковки.

В известных условиях глобулы могут развертываться с образованием *фибриллярных структур*, состоящих из выпрямленных цепей. Например, при нейтрализации полиакриловой кислоты сильным основанием в водном растворе происходит выпрямление свернутой макромолекулы вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов групп COO^- , периодически повторяющихся вдоль цепи. Появление зарядов обусловлено диссоциацией образовавшейся соли, которая в отличие от свободной кислоты является сильным электролитом. Фибриллярные структуры также возникают при переходе от разбавленных растворов к концентрированным и в тех случаях, когда свертывание макромолекулы в глобуле затруднено (недостаточная гибкость цепей, взаимодействие их с некоторыми растворителями и т. д.). В таких условиях стремление одиночной вытянутой цепи к уменьшению своей поверхности и максимальному насыщению сил, действующих между ее функциональными группами, приводит не к образованию глобул, а к ассоциации макромолекул в *пачки***.

Иногда получаются одновременно глобулы и пачки, между которыми устанавливается равновесие, соотношение их зависит от гибкости цепи, концентрации раствора и природы растворителя. Никогда не образуются промежуточные формы, которые, по-видимому, неустойчивы.

Пачка намного длиннее макромолекул, входящих в ее состав, и состоит из десятков или сотен отдельных цепей, расположенных

* Согласно этому принципу, являющемуся одним из важнейших положений кристаллохимии, наиболее вероятной и поэтому наиболее устойчивой структуре отвечает плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле, когда между этими частицами остается минимальное свободное пространство

** Хотя представление о существовании пачек в аморфных полимерах получило известное экспериментальное подтверждение, некоторые аспекты этого вопроса за последние годы подвергаются пересмотру. См. [29]

таким образом, что концы находятся в различных местах пачки (рис. 120). Макромолекулы пачки, будучи связанными друг с другом в единое целое, в значительной степени утрачивают свою индивидуальность, в результате чего основной структурной единицей становится пачка. Механические и другие физические свойства высокомолекулярных соединений, хотя они в конечном итоге за-

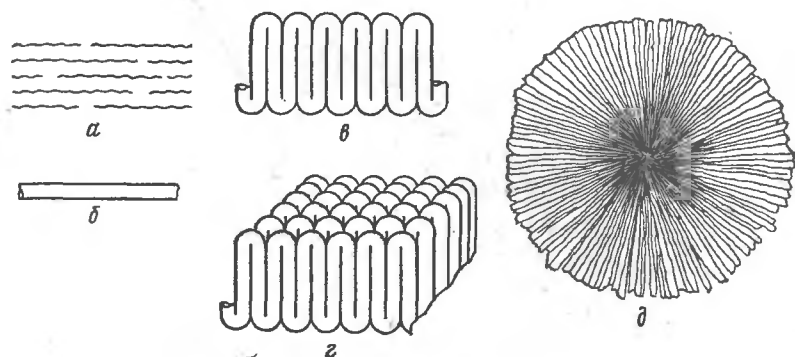


Рис. 120. Различные этапы процесса кристаллизации полимера:
 а — схема пачки макромолекул; б — выпрямленная пачка; в — «лента»; г — пластина (ламель), составленная из «лент»; д — схематическое изображение сферолита

всят от строения и размеров макромолекул, проявляются именно через надмолекулярную организацию полимера, через пачки, глобулы и т. д. В связи с этим большое значение приобретает проблема надмолекулярного механизма разрушения высокомолекулярных соединений, который вследствие больших экспериментальных трудностей еще мало изучен.

Способность макромолекул укладываться в пачки зависит от их гибкости, величины межмолекулярного взаимодействия и некоторых других факторов. Легкость укладки гибких цепей объясняется тем, что они могут перемещаться по частям и быстро принимать наиболее благоприятную для их размещения конформацию*, у жестких цепей решающую роль играет межмолекулярное взаимодействие, обусловленное наличием полярных групп, которые обычно сообщают таким цепям жесткость. Например, громоздкие молекулы поликарбонатов, у которых это взаимодействие сильно выражено, кристаллизуются с трудом, в обычных условиях возникают только начальные формы кристаллических структур.

Если макромолекулы гибки и не стереорегулярны, они по-разному располагаются в тех или иных пачках, которые вследствие этого отличаются друг от друга по форме. При этом стремление цепей к максимальному сближению и наличие неоднородностей (нерегулярностей), препятствующих этому, приводит к возникновению внутренних напряжений, что может вызвать изгиб пачек и даже появление глобулированных пачек. Так как из таких частиц

* Слишком большая гибкость может тормозить кристаллизацию (см. с. 442).

переменной формы нельзя создать системы с высокой степенью упорядоченности, необходимой для кристаллизации, в этих случаях получается аморфный полимер.

Тем не менее хорошо сформулировавшиеся пачки благодаря параллельной укладке цепных молекул в них являются достаточно упорядоченными образованиями и могут поэтому обладать правильной геометрической формой, напоминающей огранку кристаллов. Вместе с тем возникновение пачек не сопровождается фазовым переходом, без которого невозможна кристаллизация. Более того, как показали электронномикроскопические исследования, пачки могут образовываться из сополимеров и даже из смеси полимеров, когда фазовый переход вообще исключен, в первом случае из-за того, что обычно в сополимерах отсутствует не только стереорегулярность, но и правильное размещение разноименных мономерных остатков по цепи, а во втором — вследствие наличия смеси веществ. Следовательно, пачки не являются кристаллическими частями; этот вывод подтверждается результатами электронно-графических исследований.

Пачки представляют собой, по существу, те же флуктуационные образования, ассоциаты или рои, которые непрерывно возникают и распадаются в низкомолекулярных жидкостях (см. с. 482) с тем отличием, что они обладают очень большим временем релаксации, измеряемым месяцами и даже годами. По своей структуре пачки очень напоминают так называемые жидкие кристаллы*. Кажущаяся устойчивость пачек и возможность наблюдения их объясняются тем, что период распада таких частиц выходит далеко за пределы времени опыта.

При температурах ниже $T_{ст}$, особенно у полимеров с жесткими цепями и сильным межмолекулярным взаимодействием, пачки, сохраняя свою индивидуальность, агрегируются в аморфные фибриллы или дендриты (рис. 121, а); у эластомеров в высокоэластическом состоянии пачки менее устойчивы и, будучи очень подвижными, сливаются друг с другом с образованием полосатых структур (рис. 121, б).

Несмотря на то что в пачках существует известная упорядоченность, она не всегда достаточна для кристаллизации, которая возможна лишь в том случае, если соблюдается дальний порядок во всех трех измерениях как в укладке цепей, так и в расположении звеньев.

На рис. 122 показана схема поперечного сечения пачки макромолекул в трех вариантах, отвечающих различным возможным степеням упорядоченности цепей и их звеньев; эллипсоидами изображена проекция звеньев на плоскость сечения. При «жидкостном» расположении цепей (рис. 122, а) соблюдается дальний порядок размещения звеньев вдоль каждой цепи, но ближний порядок размещения самих цепей. На рис. 122, б показана правильная

* Как показали исследования последних 20 лет, для полимеров характерны не только аморфное и кристаллическое состояния, но также промежуточное фазовое состояние — жидкокристаллическое или мезоморфное. См. [30].

ориентация центров звеньев, соответствующая упорядоченному расположению цепей; в этом случае кристаллизация не происходит вследствие беспорядочного размещения самих звеньев. Однако, если теперь повернуть каждый эллипсоид на соответствующий

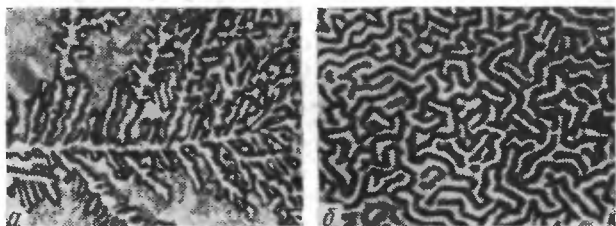


Рис. 121. Образование различных структур из пачки
а — дендриты; *б* — полосатая структура

угол, в пачке создается необходимая для кристаллизации ориентация звеньев и цепей (рис. 122, *в*).

Таким образом, кристаллизация в пачках сводится к согласованному повороту звеньев*, полимерных цепей, обеспечивающему наиболее выгодное размещение боковых групп. Относительная легкость осуществления такого поворота находится в полном соответствии со сравнительно большой скоростью кристаллизации большинства регулярных полимеров при оптимальной температуре. Пачки при кристаллизации, вследствие возникновения границы раздела, приобретают поверхностное натяжение. Под влиянием избыточной поверхностной энергии они способны путем многократного изгибания на 180° самопроизвольно складываться в «ленты» с меньшей поверхностью**. Требование дальнейшего снижения поверхностного натяжения приводит к соединению «лент» в ламели (см. рис. 120) и наложению ламелей друг на друга с образованием правильного кристалла. Этот процесс наложения происходит не путем присоединения отдельных макромолекул к растущей грани кристалла, а за счет упорядоченной агрегации все более крупных структурных единиц, что подтверждается данными, полученными методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (см. с. 430). Возникающие при этом «ленты», ламели и единичные кристаллы видны под электронным микроскопом.

Ламели и сферолиты. Изложенное представление о складчатых конформациях цепей в ламелях вытекает из результатов электронографических исследований, проведенных с единичными монокристаллами. Полученные при этом данные указывают на то, что

* Часть звеньев может по той или иной причине не поворачиваться, чем, видимо, объясняется дефектность кристаллов полимеров.

** Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что при небольшой степени полимеризации олигомеры кристаллизуются в виде вытянутых цепей вследствие незначительной гибкости их, но начиная с некоторой критической величины x_n кристаллизация осуществляется за счет складывания молекул.

макромолекулы укладываются перпендикулярно плоскости поверхности ламели, толщина которой намного меньше длины полимерной цепи. Такое расположение макромолекул при толщине ламели 100—200 Å, найденной экспериментально, возможно только в том случае, если цепи складываются в «гармошки», легко размещающиеся в кристаллической решетке.

Когда кристаллизация проводится из разбавленных растворов и нет зацеплений между макромолекулами, наложение и складывание их на поверхности растущей ламели происходит беспрепят-

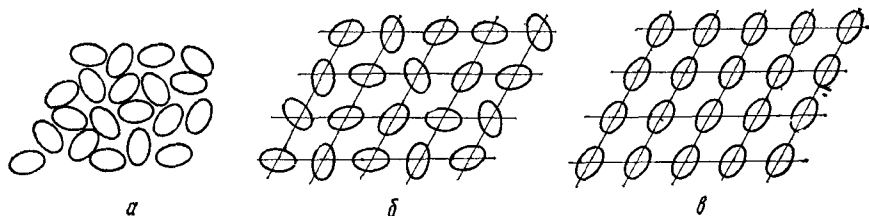


Рис. 122. Поперечное сечение пачки с различными степенями упорядоченности макромолекул и их звеньев:

a — «жидкостное» расположение цепей; *б* — упорядоченное размещение центров звеньев при беспорядочной ориентации самих звеньев; *в* — дальний порядок в расположении цепей и звеньев в трех измерениях

ственно и совершенно правильно; если все же появляются петли (дефекты), выходящие из плоскости ламели, они потом исчезают в результате скольжения цепей в кристалле или движения складок вдоль длины цепи.

По современным воззрениям, ламель является основным структурным элементом кристаллических полимеров в блоке. Электронномикроскопические исследования поверхности скола таких полимеров, полученных при охлаждении расплавов, показывают, что и в этом случае возникают сходные с ламелями образования, у которых толщина и период идентичности (повторяемости) того же порядка, как у пластин единичного монокристалла; это подтверждается рентгенограммами, снятыми под малыми углами. Вместе с тем, учитывая, что у большинства полимеров степень кристаллическости значительно меньше 100%, допускают наличие между кристаллическими областями аморфной, где складчатость нерегулярна и имеются выступающие из кристаллита петли переменной длины, цепи, переходящие от одной ламели к другой (проходные цепи) и некоторое зацепление молекул в межкристаллических областях (рис. 123, б). Следует еще отметить, что размер складок (расстояние между точками поворота на 180°) и степень их совершенства зависят от времени и температуры кристаллизации (рис. 123, в), причем кристаллиты, отличающиеся по размерам и правильности складок, будут иметь неодинаковые температуры плавления; это явление используется при отжиге полимеров.

Кристаллизация может происходить по фибриллярному механизму без образования складок; при этом закристаллизованные пачки размещаются вдоль фибрилл,

По мере возрастания размеров кристаллических образований все меньше становятся подвижность, поверхность и поверхностная энергия их, все труднее происходит перестройка и укладка их составных частей. Поэтому кристаллизация обычно останавливается на стадии лент и ламелей*. Так как при этом не используется до конца поверхностная энергия, в полимере сохраняются внутренние напряжения, которые, будучи недостаточно сильными,

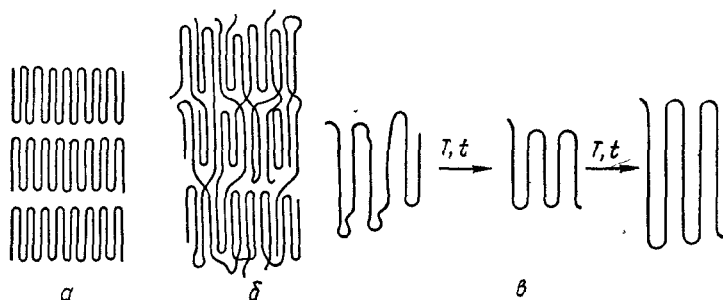


Рис. 123. Ламелярные кристаллы и ламели:

a — идеальная стыковка ламелей; *б* — стыковка при наличии аморфных областей; *в* — изменение ламели в зависимости от температуры (T) и времени кристаллизации (t)

чтобы вызвать дальнейшее укрупнение частицы, делают систему неравновесной. Когда кристаллизация задерживается на стадии лент и ламелей или фибрилл, тенденция к уменьшению внутреннего напряжения приводит к возникновению сферолитов (см. рис. 120, *д*), образование которых сопровождается некоторым уменьшением поверхностной энергии при минимальной перестройке малоподвижной структуры кристаллического полимера. Иногда также получаются аксиалиты и гедриты, представляющие собой формы, промежуточные между монокристаллами и сферолитами. Сферолиты могут иметь довольно правильную шарообразную форму, и они хорошо видны под микроскопом (рис. 124). В некоторых условиях образуются макросферолиты, которые можно видеть невооруженным глазом (до 1,2 см в диаметре). Описан случай, когда величина сферолита натурального каучука достигла размеров детской головы.

Наряду с пачками в полимере присутствуют глобулы, составляющие аморфную часть его, которые в принципе могут быть отделены от кристаллической части. В результате неполной кристаллизации, а также благодаря прекращению процесса на промежуточных стадиях, скрытая теплота кристаллизации полимеров меньше, чем у низкомолекулярных веществ.

В зависимости от условий кристаллизации и природы полимера образуются кольцевые, радиальные и другие типы сферолитов.

* Скорость кристаллизации и кристаллическая форма высокомолекулярных соединений тесно связаны с их релаксационными свойствами, что является характерной особенностью полимеров.

Радиальные сферолиты, у которых структурным элементом является ламель (рис. 125), сообщают полимеру высокую деформируемость, а кольцевые, состоящие из скрученных винтообразных лент, придают ему хрупкость*.

При рассмотрении сферолитов в поляризованном свете виден темный крест, а так как наблюдаемая картина зависит от ориентации полимерных цепей по отношению к радиусу сферолита, она будет различной для кольцевых и радиальных сферолитов. На монокристаллических подложках (например, кристалл NaCl) можно получить полимерные кристаллы с определенной ориентацией —

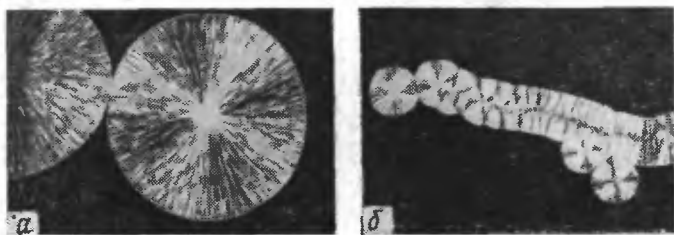


Рис. 124. Сферолиты изотактического полистирола (в поляризованном свете):

а — отдельный сферолит; б — лента из сферолитов

явление *эпитаксии* [29 с. 104]. Структуру сферолитов и других кристаллических образований можно изучить при помощи их частичного разрушения. Например, при травлении поверхности таких частиц в парах подходящего растворителя удаляют менее упорядоченную часть, обнажая более совершенные формы («ленты», пластины), которые становятся доступными для наблюдения.

Только уменьшая размеры сферолитов, можно в несколько раз увеличить разрывную прочность и разрывное удлинение (возможность образования «шейки») полимера. Это достигается введением в него искусственных зародышеобразователей (например, индиго), которые к тому же благоприятствуют дальнейшему сохранению небольших сферолитов, или добавлением поверхностно-активных веществ. Прививка к макромолекуле цепей иной природы, затрудняя образование высших структур, обычно не препятствует развитию более простых.

Единичные кристаллы (рис. 126) полимеров чаще всего получают при медленном охлаждении предварительно нагретых растворов до температуры ниже критической температуры смещения. При быстром охлаждении обычно образуются сферолиты, так как в этих условиях макрокристаллы не успевают возникать. В настоящее время получены единичные монокристаллы полиэтилена, поликарбоната, триацетата целлюлозы, изотактического полистирола и полиакриловой кислоты, а также многих других полимеров. Такие кристаллы, размеры которых колеблются от нескольких

* Ценные сведения о кинетике образования и деформации сферолитов и также об их переходе в другие надмолекулярные структуры можно получить при помощи метода малоуглового рассеяния поляризованного света (см. [31]).

микрон до сотен микрон, дадут типичные для монокристаллов электронограммы.

Из одного и того же полимера могут быть получены различные кристаллические формы (полиморфизм [32]). Например, при кристаллизации изотактического полипропилена из ксилола образуются крупные пластинчатые кристаллы, если заменить ксилол трихлорэтиленом, получают более мелкие кристаллы, имеющие форму ромба или правильного треугольника. Полиэтилен в зависимости от условий кристаллизации дает три различных типа единичных кристаллов. Такое многообразие кристаллических форм связано, вероятно, с изменением характера структурных элементов и их ориентации относительно направления роста кристалла.

Различные кристаллические структуры размером до десятков микрон были обнаружены в блоках полиолефинов, полиамидов, полиэфинов и многих других полимеров (исследовалась свежая поверхность разлома или скола, а также протравленная поверхность самих образцов). При этом на ряде примеров установлено, что способ переработки полимера в изделия (и, вероятно, условия синтеза его) может влиять на характер этих структур и, следовательно, на механические свойства. По данным П. И. Зубова [33], частицы латексов также могут быть построены из надмолекулярных образований типа сферолитов, лент и т. д.

Деформируемость и модуль упругости армированных полимеров, а также распределение напряжений в них в значительной степени зависят от того, как расположены армирующие волокна (переплетение, перекрещивание, параллельная укладка), и, кроме того, от размеров и прочности волокон и силы их взаимодействия с полимером. Очевидно, что в ненаполненных полимерах роль армирующих материалов могут играть сами пакки, величина которых гораздо больше размеров макромолекул и которые состоят из того же вещества, что и окружающая их среда. Таким эффектом *самоармирования*, по-видимому, объясняются высокая прочность и стойкость к удару некоторых химических волокон, поликарбонатов и т. д.

Полосатые структуры. Уже первые данные, полученные методом электронной микроскопии, показали ошибочность широко распространенного до последних лет представления об аморфных полимерах как о системе хаотически перепутанных цепных молекул («аморфный войлок»). Такое представление не согласуется со многими экспериментальными данными. Даже у низкомолеку-

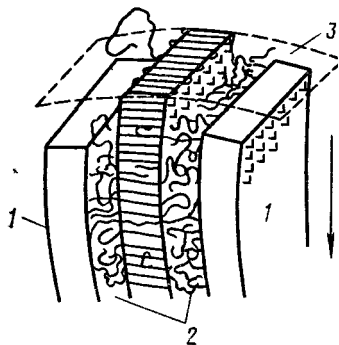


Рис. 125 Схематическое изображение укладки сегментов макромолекулы в сферолите (стрелка направлена к центру сферолита)
1 — ламель, 2 — аморфные микрообласть, 3 — поверхность сферолита

лярных жидкостей, состоящих из асимметричных молекул, соблюдается некоторая упорядоченность в размещении частиц, близко расположенных друг от друга. У длинных цепных молекул стремление к упорядоченности должно быть выражено еще ярче, тем более что хаотичность в расположении отдельных частей цепи ограничена наличием валентных сил вдоль нее.

Это представление не позволяет увязать большую скорость кристаллизации полимеров с медленными релаксационными процессами, требующими выпрямления, распутывания и упорядочения перепутанных гибких молекул. Вместе с тем легкость кристаллизации, являющейся лишь завершающим этапом в процессе упорядочения, становится вполне понятной, если допустить наличие известной упорядоченности в полимерах или их расплавах и растворах [34].



Рис. 126. Единичный кристалл из полиэтилена

По современным представлениям, основанным на данных ЯМР, главным структурным элементом расплавов полимеров является «домен» (микроблок) размером в несколько десятков ангстрем, внутри которого соблюдается ближний порядок в расположении цепей, имеющих складчатую конформацию. Домены, которые могут играть роль зародышей кристаллизации и образовать ламели, напоминают пачки, но во много раз превосходят их по размеру и по числу макромолекул, входящих в состав частицы [35].

Представление о перепутанных молекулах не противоречит общим положениям теории высокоэластического состояния, получившей известное экспериментальное подтверждение. Малая скорость самопроизвольной кристаллизации натурального каучука (иногда на это требуются месяцы и годы) указывает на сравнительно большой беспорядок расположения цепей в исходном образце, хотя более вероятно, что это является следствием интенсивного теплового движения их звеньев, разрушающего зародыши, тормозящего образование пачек и противодействующего силам кристаллизации. Между тем геометрический изомер натурального каучука — гуттаперча, которая при температуре выше температуры плавления является типичным высокоэластичным материалом, — кристаллизуется очень быстро и нацело. Так как из системы перепутанных макромолекул за несколько секунд не могут образоваться пачки и тем более кристаллы, имеется веское основание считать, что возникновение этих частиц было структурно подготовлено уже в высокоэластическом состоянии. При исследовании пленок хлоропренового каучука под электронным микроскопом были обнаружены в них макросферолитовые структуры и кристаллы, наличие которых не влечет за собой утраты высокоэластических свойств.

Электронно-микроскопические исследования школы В. А. Каргина подтвердили, что аморфные эластомеры и их вулканизаты действительно не являются бесструктурными системами и что в них образуются полосатые структуры, являющиеся выражением предкристаллической упорядоченности в эластомере (см. рис. 121, б). На основе полосатых структур затем возникают кристаллические фибриллы (рис. 127), которые в дальнейшем могут переходить в сферолиты и даже монокристаллы. Хорошо выраженные фибриллы, выполняющие роль армирующего волокна, способствуют улучшению механических свойств, а крупнокристаллические структуры — их ухудшению.

Таким образом, наличие кристаллических структур не влечет за собой утраты высокоэластических свойств; способность эластомеров к большим обратимым деформациям объясняется не только упругостью отдельных цепных молекул, но и упругостью более сложных надмолекулярных образований и коллективным поведением их цепей.

Условия кристаллизации полимеров. Полимер способен кристаллизоваться при соблюдении ряда условий:

1) макромолекула должна обладать стереорегулярной структурой, точнее — определенной длиной стереорегулярных последовательностей; если нарушение этого условия ухудшает плотность упаковки цепей, то кристаллизация не произойдет;

2) необходима определенная конформация цепей, содействующая созданию наиболее плотной упаковки, чем обеспечивается требуемый фазовый переход;

3) полимер должен находиться в высокоэластическом состоянии (или в растворе), так как только при достаточной гибкости цепи возможно правильное размещение звеньев.

Если $T_{ст}$ ниже комнатной температуры, то кристаллизация происходит при обычных условиях (полиэтилен, полиамиды, политетрафторэтилен). У полимеров с несимметричным расположением полярных групп, когда $T_{ст}$ нередко оказывается выше температуры разложения, можно добиться кристаллизации, искусственно снижая температуру стеклования, например введением пластификатора. В случае же полимеров с низкой $T_{ст}$ (натуральный каучук) некоторые пластификаторы, наоборот, тормозят кристаллизацию.

Именно в результате несоблюдения второго условия не кристаллизуются ни полиэтиленфталат, ни полиэтиленизофталат, в то время как полиэтилентерефталат, обладающий необходимой конформацией, легко образует кристаллические структуры.

Как мы видим, кристаллизация полимеров является сложным многоступенчатым процессом. Изменяя температурный режим кристаллизации, вязкость среды или применяя различные виды меха-



Рис. 127. Отдельные фибриллярные образования в полиамиде

нического воздействия, растворители и осадители, можно оказывать сильное влияние на строение промежуточных структурных элементов и характер взаимодействия между ними, направлять процесс в сторону образования скрученных винтообразных или складчатых лент, разных типов сферолитов или монокристаллов и т. д. Если известна зависимость скорости возникновения отдельных структур от перечисленных факторов или значения n и K в уравнении Колмогорова — Авраами, можно регулировать процесс, останавливать его на том или ином этапе, облегчать образование одних кристаллических форм и тормозить возникновение других.

Малая вязкость среды, обеспечивающая достаточную подвижность структурных элементов, и небольшие скорости кристаллизации способствуют образованию одиночных кристаллов, а большие — образованию сферолитов. Применяя различные растворители и различные способы выделения полимера из раствора (охлаждение нагретого раствора, испарение растворителя или осаждение полимера), Каргин с сотр. изменяли структуру приготовляемых ими поликарбонатных пленок в широких пределах. О значении природы растворителя при образовании тех или иных полиморфных кристаллических форм говорилось выше.

Если для кристаллизации полиэтилена пользоваться 0,2%-ным раствором его в толуоле и проводить процесс при 110°C, появляются спиралевидные структуры вместо плоскостных, выделяющихся из 0,01%-ного ксилольного раствора полиэтилена при 78°C; это, по-видимому, связано с изменением подвижности структурных элементов при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным, от одного растворителя к другому и т. д.

Большое практическое значение имеет регулирование процессов кристаллизации под влиянием механических факторов. Например, при нагревании пленки лавсана выше температуры стеклования, но ниже температуры плавления на 20—40°C в ней сразу возникают сферолиты, что делает пленку мутной и хрупкой. Но если одновременно с термической обработкой вытягивать пленку, вместо сферолитов появляются другие кристаллические формы, ориентированные в зависимости от направления силового поля и сообщающие пленке высокую прочность; для закрепления приобретенной структуры пленка охлаждается в напряженном состоянии («закалка»). Таким образом, меняя механический и термический режим формования пластических масс, т. е. изменяя скорость нагревания исходного полимера и скорость охлаждения готового изделия, величину давления, применяя экструзию, литье под давлением, прессование и т. д., можно придать изделиям наиболее благоприятную физическую структуру. Следует еще учесть, что может происходить формирование того или иного типа надмолекулярной структуры в ходе эксплуатации полимерного изделия.

Плавление кристаллических полимеров. Микрорекристаллические полимеры вследствие их структурных особенностей не обладают четкими температурами плавления и кристаллизации. Температура плавления их ниже, чем можно ожидать; исходя из зависимости

температуры плавления от молекулярной массы, она зависит от степени разветвленности макромолекулы, что хорошо заметно на примере полиэтиленов (см. с. 284).

Метод определения температуры плавления в капилляре мало пригоден для высокомолекулярных веществ, так как плавление полимеров очень часто не приводит к текучести материала и отсутствие течения может быть принято за отсутствие плавления. Более надежно измерение удельного объема и теплоемкости, интенсивности рентгеновских интерференций, модуля упругости и некоторых других показателей, резко меняющихся при плавлении (рис. 128). Резкий перелом обеих кривых при одной и той же температуре (около -72°C) соответствует $T_{ст}$. Скачкообразное изменение объема в интервале $8-13^{\circ}\text{C}$ на кривой кристаллического каучука связано с плавлением полимера. Методы, подобные описанному, очень чувствительны, они позволяют не только отличать стеклование от истинного плавления, но и обнаружить кристалличность, когда она слабо выражена.

Как видно на примере натурального каучука, плавление полимеров происходит в некотором интервале температур, отличаясь этим от низкомолекулярных соединений. Кристаллизация полимеров также может протекать в широком интервале температур вследствие одновременного присутствия в них кристаллитов с различными температурами плавления, зависящими от размеров и степени совершенства складок в ламелях.

Как показали кинетические измерения, плавление происходит сразу после достижения характерной для данного полимера температуры; кристаллизация же требует для своего завершения значительного промежутка времени, который в зависимости от природы полимера и условий охлаждения составляет минуты, часы и даже месяцы. Эти явления и связанные с ними релаксационные процессы находят свое отражение в характере термомеханических кривых (рис. 129). При нагревании аморфного изотактического полистирола выше $T_{ст}$ он переходит в высокоэластическое состояние, что приводит к кристаллизации; в результате увеличивается жесткость полимерной системы и снижается ее деформация. Этот вывод подтверждается результатами рентгенографических исследований. После достижения $T_{пл}$ полимер сразу переходит в вязкотекучее состояние. В случае изотактического полистирола, заранее полученного в кристаллическом состоянии (рис. 129, кривая 2), наблюдается аналогичная картина, но без перехода полимера в высокоэластическое состояние.

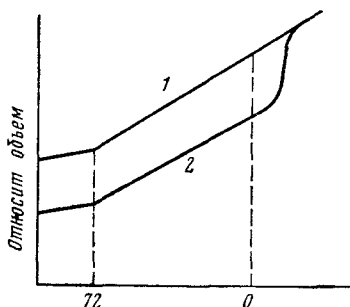


Рис. 128. Зависимость объема от температуры для аморфного (1) и кристаллического* (2) натурального каучука

Уменьшение молекулярной массы, сопровождающееся снижением вязкости полимера и времени релаксации, ускоряет кристаллизацию, но так как при этом возрастает «концентрация» свободных концов цепей, плохо удерживаемых в кристаллической решетке, увеличивается дефектность кристалла. Разветвление макромолекулы, ухудшающее упаковки цепей, обычно затрудняет кристаллизацию; аналогичная картина наблюдается в случае сширания, что очень существенно с точки зрения сохранения ценных эластических свойств вулканизированных каучуков во время эксплуатации. При большой частоте молекулярной сетки кристаллизация вообще не происходит.

Своеобразная особенность полимеров заключается в зависимости температурного интервала плавления от условий кристал-

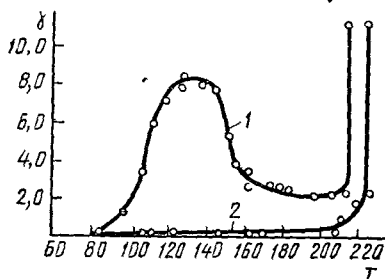


Рис. 129. Термомеханические кривые изотактического полистирола: 1 — аморфный полимер, 2 — кристаллический полимер

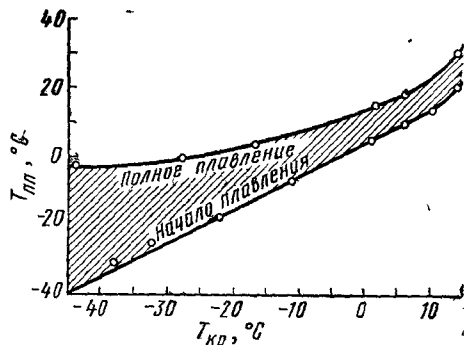


Рис. 130. Зависимость температурного интервала плавления от $T_{\text{крист}}$

лизации (рис. 130). Чем выше температура во время кристаллизации, тем выше температура начала и конца плавления и тем уже интервал плавления. Это явление объясняется, вероятно, тем, что по мере повышения температуры кристаллизации возрастает гибкость полимерных цепей, что благоприятствует правильной укладке их и быстрому образованию лучше оформленных кристаллов с более высокой температурой плавления. По той же причине увеличивается однородность системы и сужается интервал плавления. При более низких температурах возросшая жесткость макромолекул затрудняет правильную укладку, вследствие чего получаются менее совершенные кристаллы с более низкой температурой плавления.

Подобная точка зрения подтверждается тем, что при достаточно гибких цепях (полиэтилен, полиамиды, полиэфир и т. д.) кристаллизация протекает очень быстро. Кроме того, при этом почти не наблюдаются некоторые аномалии, характерные для более жестких молекул каучука.

Существенное значение также имеет скорость охлаждения. Например, расплавленный полиэтилен, резко охлажденный струей

воздуха (закаленный), находится дальше от равновесного состояния и плавится при температуре на 4—5°C ниже, чем полимер, полученный при медленном снижении температуры. Для сообщения такому закаленному образцу равновесной структуры его подвергают отжигу (длительной выдержке при заданной температуре), очень медленно охлаждая.

Температурный интервал плавления кристаллических полимеров зависит не только от условий кристаллизации, но также от длительности пребывания этих тел в кристаллическом состоянии. Эти и многие другие свойства таких веществ связаны с релаксационными явлениями, с медленностью установления равновесия. Если полимер не успел закристаллизоваться во время охлаждения или нагрева, он будет вести себя подобно некристаллизующемуся линейному полимеру, но если кристаллизация все же произошла, полимер при вторичном нагревании перейдет в текучее состояние сразу, минуя высокоэластическое состояние. Объясняется это явление тем, что в кристаллическом состоянии звенья фиксированы в кристаллической решетке и цепи, поэтому лишены гибкости, способности переходить из одной конформации в другую под действием сравнительно небольших усилий. При плавлении, когда разрушается эта решетка, становится возможным не только перемещение звеньев, но также и постепенное передвижение целых макромолекул, в результате чего полимер начинает течь.

О роли релаксационных явлений в кристаллических полимерах говорят результаты изучения зависимости относительного объема от температуры при крайне малых скоростях нагревания (рис. 131). Благодаря достаточной гибкости цепей исследованных полимеров большинство звеньев макромолекул успевает перегруппироваться, и плавление происходит резко (нижний перегиб кривых); приблизительно 80% полимера плавится в интервале 3—4°C. Второй перелом кривых почти такой же четкий, как и у низкомолекулярных тел. Более того, температура, при которой исчезают последние следы кристалличности, вполне определенная, что указывает на резкое окончание процесса плавления. Эта температура, согласно П. Флори, почти совпадает с температурой плавления гипотетического идеального макрокристалла,

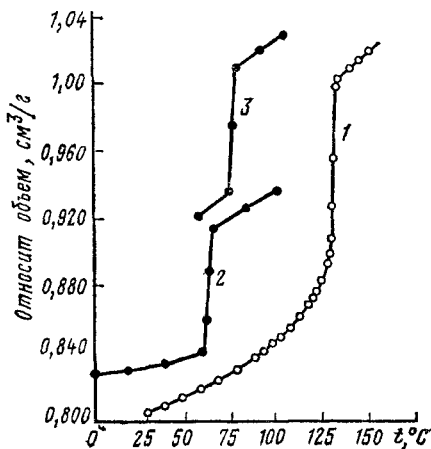


Рис. 131. Зависимость относительного объема от температуры:

1 — полиметилен (неразветвленный полиэтилен), 2 — полимер окиси этилена, 3 — полидекаметиленадипинат

Найденные таким образом температуры плавления не зависят от условий кристаллизации, длительности нахождения полимера в кристаллическом состоянии и «температурной истории» образца; такие температуры плавления воспроизводимы и всегда значительно выше температуры плавления, определенной при больших скоростях нагревания. Однако даже в этих условиях плавление происходит в интервале нескольких градусов. Следовательно, аномальное поведение микрокристаллических полимеров нельзя объяснить одними релаксационными явлениями.

Кристаллизация полиизобутилена, которая не может быть достигнута ни при каких температурах и выдержках, легко осуществляется при помощи растяжения. Что касается натурального каучука, то он кристаллизуется как при растяжении, так и вследствие длительной выдержки при пониженных температурах (при комнатной температуре для этого требуются годы). Кристаллизация, вызванная растяжением, представляет собой такое же фазовое превращение, как обычный процесс, протекающий в отсутствие внешних сил, с тем различием, что кристаллы ориентируются в направлении напряжения. Рентгенограммы полимеров, закристаллизованных подобным образом, представляют собой типичные фазер-диаграммы. Кроме того, в этом случае кристаллизация и плавление происходят сравнительно быстро, хотя плавление может быть задержано путем охлаждения закристаллизовавшегося образца вследствие резкого возрастания времени релаксации.

Роль внешних сил состоит в том, что они приводят к возникновению внутренних напряжений, вызывающих частичное выпрямление полимерных цепей и уменьшение энтропии системы. В результате возрастает $\Delta S_{\text{крист}}$, $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ становится меньше нуля и равновесным для данной температуры и степени деформации оказывается кристаллическое состояние. Тем самым создаются благоприятные условия для правильной укладки звеньев макромолекул и образования кристаллической решетки. При снятии растягивающей нагрузки созданные ею напряжения исчезают, цепи снова свертываются под влиянием теплового движения, нарушается правильная укладка звеньев и кристаллиты плавятся.

Модификация полимеров. Большое практическое значение имеет *модификация полимеров* [36] — направленное изменение тех или иных свойств во время их синтеза или в результате дополнительной обработки готовых полимеров. При этом стремятся сохранить полезные качества, одновременно добавляя новые или устраняя нежелательные. Таким путем удастся значительно расширить область применения существующих полимеров, что во многих случаях проще и дешевле, чем синтез новых мономеров и полимеров.

Можно модифицировать полимеры, не затрагивая при этом их химического состава и молекулярной массы только за счет изменения химического строения макромолекулы. Это может быть конфигурационная модификация, связанная с получением полимеров той или иной стереорегулярности, с наличием *цис*- или *транс*-

изомеров, различным взаимным расположением мономерных остатков в макромолекуле («голова к хвосту» или «голова к голове») и с возникновением оптически деятельных или других изомеров. При этом из одних и тех же мономеров, управляя реакцией роста цепи, получают полимеры с различными свойствами. Новые возможности для модификации полимеров дает применение деструкции и структурирования, а также использование химических реакций, таких, как сополимеризация смеси мономеров, привитая и блок-сополимеризация, полимераналогичные превращения и циклизация.

Другой способ состоит в добавлении к готовому полимеру дополнительных веществ, сообщающих полученной системе новые свойства или способствующих сохранению ценных качеств полимера в процессе его эксплуатации; сюда относится применение смеси полимеров, пластификаторов, наполнителей и стабилизаторов.

В настоящей главе мы подробнее остановимся на способе модификации, который связан только с изменением конформации макромолекулы и надмолекулярной структуры полимера.

Сообщая макромолекуле свернутую или вытянутую форму и фиксируя ту или иную конформацию, можно оказать существенное влияние на физические свойства полимера. Глобулизация, например, препятствует кристаллизации (если полимер недостаточно монодисперсен), изменяет скорость растворения и снижает модуль упругости материала. Как это было показано при исследовании полиэтиленсебацината, различие в свойствах глобулярной и фибриллярной форм настолько велико, что их можно легко отделить друг от друга. Применяя различные растворители и осадители, получают из одного и того же привитого сополимера натурального каучука и метилметакрилата или жесткие пластики (цепи каучука свернуты, а цепи полиметилметакрилата вытянуты), или эластичные каучукоподобные продукты (глобулизация цепей полиметилметакрилата и развернутые цепи каучука).

К. Садрон получил мезоморфный (жидкокристаллический) гель путем растворения дифильного блок-сополимера полистирола и полиоксиэтилена в селективных растворителях. При этом блоки полиоксиэтилена как бы выпадают из раствора «на себя», образуя слои гибкоцепных пластинчатых кристаллов, напоминающие жидкие, а полистирольные участки дают аморфную прослойку (см. рис. 65). Если в качестве растворителя использовать стирол, а затем проводить полимеризацию в мягких условиях, можно фиксировать жидкокристаллическое состояние (это очень существенно, так как интервал «работы» жидких кристаллов ограничен температурной областью их существования) и получить полимерные системы с необычными оптическими, электрическими и механическими свойствами*. Аналогичные системы, вероятно, удастся при-

* Жесткоцепные полимеры (например, ароматические полиамиды), находясь в жидкокристаллическом состоянии, где известная подвижность макромолекул (в обычных кристаллах они жестко закреплены) совмещается со склонно-

готовить путем полимеризации олигоэфиракрилатов, находящихся в мезоморфном состоянии. Явления, напоминающие описанные выше и сопровождающиеся резким изменением физических свойств, наблюдаются у некоторых термоэластопластов, а также при переходах «спираль — клубок» и денатурации белков.

Большое влияние на свойства полимера, особенно на механические, оказывает его надмолекулярная структура, которая, по существу, задается и определяется режимом переработки полимера в изделия (вполне возможно, что надмолекулярные структуры также возникают непосредственно во время синтеза полимера), т. е. процесс переработки полимера состоит не только в сообщении материалу той или иной формы, но также и в придании ему определенной структуры.

Управляя процессом структурообразования, останавливая кристаллизацию на определенной стадии (кристаллические пачки, сферолиты того или иного размера и т. д.), пользуясь явлениями самоармирования и ориентации, можно создать из одних и тех же полимеров материалы с разнообразными физическими и механическими свойствами.

Оптимальной структурой обладают полимеры, в которых сочетаются упорядоченные элементы, обеспечивающие прочность и высокую температуру плавления полимера, и неупорядоченные, сообщающие полимеру эластичность и снижающие его хрупкость. Такой полимер может быть получен путем прививки аморфного полимера к кристаллическому.

Ценные качества высокопрочных химических волокон связаны прежде всего с наличием определенной надмолекулярной структуры, которая сообщается им во время прядения и последующей обработки. Изотропная хрупкая желатина, войдя в состав натуральной кожи, «армируется» анизотропными волокнообразными частицами и в результате приобретает иную надмолекулярную структуру. Этим, по-видимому, объясняется прочность и эластичность кожи.

Для оценки структурных изменений в полимере при модификации, деструкции и т. д. все большее значение приобретает метод дифференциального термического анализа [37] (ДТА), или термической спектрометрии, отличающийся большой чувствительностью и основанный на измерении разности температур (ΔT) исследуемого образца и эталонного вещества, не имеющего фазовых превращений, в зависимости от температуры образца (рис. 132).

На характере термограммы отражаются любые процессы, протекающие с тепловым эффектом (его можно рассчитать по величине площади под пиком), вулканизация, термическое окисление, деструкция, фазовые переходы, реакции образования и превращения полимеров и т. д.

стью их к самоупорядочению, способны давать высокоориентированные волокна с прочностью, приближающейся к теоретической. Мезоморфное состояние высокомолекулярных соединений может, по-видимому, также играть существенную роль при возникновении организованных структур в биологических системах [30, гл. 6].

Метод ДТА позволяет отличить смесь полимеров от сополимера, изотактические полимеры от атактических, статистические сополимеры от блок-сополимеров, судить об эффективности стабилизаторов, изучить процессы релаксации и т. д.

Среди новых перспективных методов изучения структурных изменений в полимерах следует отметить еще обращенную газовую хроматографию, суть которой состоит в разделении известных

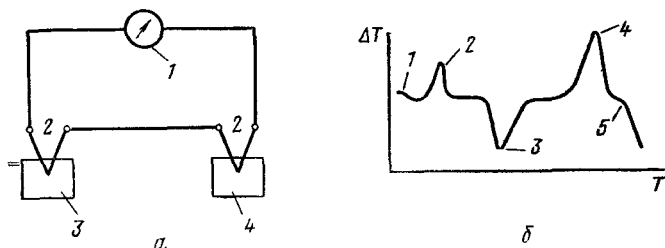


Рис. 132. Дифференциальный термический анализ:

а — схема прибора (1 — регистрирующее устройство, 2 — термопары; 3 — исследуемый образец, 4 — эталон), *б* — термограмма (1 — стеклование, 2 — кристаллизация, 3 — плавление, 4 — окисление, 5 — деструкция)

летучих соединений — стандартов (обычно насыщенные углеводороды) в колонке на исследуемом полимере, выступающем в роли неподвижной фазы* [38, 39]. Экспериментально определяемые при этом параметры (удерживаемый объем, время удерживания и др.) тесно связаны с сорбцией стандарта полимером, механизм которой резко меняется при температурах стеклования и плавления (ниже их преобладает адсорбция, а выше — абсорбция).

Методом обращенной газовой хроматографии можно определить степень кристалличности полимеров, $T_{ст}$, $T_{пл}$, идентифицировать их, судить о проницаемости высокомолекулярных соединений для небольших молекул, исследовать набухание, пластификацию и термодинамику растворения полимеров, определить параметр взаимодействия Флори — Хаггинса, χ , находить длину отрезка M_c между узлами сетки трехмерных высокомолекулярных соединений и вычислить плотность энергии когезии. В отличие от пиролитического варианта обращенная газовая хроматография является прямым методом (непосредственное изучение полимера без его разрушения). Кроме того, измерения проводятся быстро и просто на стандартных хроматографах с небольшим количеством полимера.

* Обычная газовая хроматография, при которой исследуемое вещество находится, наоборот, в подвижной (газовой) фазе, может быть использована только для изучения летучих продуктов деструкции высокомолекулярных соединений, но не самих полимеров (пиролитическая газовая хроматография, см с. 622). В обычном варианте некоторые полимеры (каучуки, полиэферы, полиамиды, кремнийорганические полимеры, полиакриламид и т. д.) уже давно применяются в качестве неподвижной фазы.

Кристаллизация приводит к значительным изменениям плотности, теплопроводности, растворимости, теплоемкости и других физических свойств полимеров [40]. Особенно велико влияние кристаллизации на механические свойства (она, как правило, улучшает их; в частности, наиболее прочные каучуки — те, которые способны кристаллизоваться при растяжении), выражающееся обычно в возрастании модуля упругости, твердости, прочности на разрыв и жесткости, снижения прочности на удар, разрывного удлинения и эластичности.

Именно в своеобразии механических свойств, которое в значительной мере обусловлено наличием взаимно связанных кристаллических и неупорядоченных областей, заключается главная особенность кристаллических полимеров, резко отличающая их от аморфных.

Желая подчеркнуть наличие неупорядоченных областей в структуре таких полимеров, иногда называют состояние их аморфно кристаллическим

В интервале $T_{пл} — T_{ст}$ проявляются наиболее ценные свойства кристаллических полимеров — стойкость к удару и способность эксплуатироваться в тяжелых механических условиях. Это, в свою очередь, является следствием того, что в указанном интервале полимер сочетает в себе высокий модуль упругости (кристаллические участки) и большую деформируемость (аморфные участки). Поэтому большое практическое значение имеют методы модификации полимеров, позволяющие расширить интервал $T_{пл} — T_{ст}$, например, прививкой атактического полистирола к изотактическому (с. 276) или пластификацией кристаллических полимеров (с. 511)

Механические свойства закристаллизованных полимеров [4, 12]. Типичная кривая зависимости удлинения от растягивающего усилия для полимеров с значительной начальной степенью кристалличности напоминает соответствующую кривую вынужденноэластической деформации полимерных стекол и состоит из трех практически прямолинейных участков, соответствующих стадиям деформации (рис. 133). Следует, однако, подчеркнуть, что, несмотря на такое внешнее сходство, в механизмах деформации этих двух типов материалов имеются характерные отличия (см. ниже).

На первой, обычно обратимой, стадии *OA* растяжение исходного толстого образца происходит главным образом за счет аморфных областей полимера. При этом удлинение, величина которого колеблется от 2 до 15%, иногда достигая нескольких десятков процентов, пропорционально усилию*. При определенном значении усилия, зависящем от температуры и природы полимера, в местах нахождения микродефектов внезапно возникает «шейка» (иногда несколько «шеек»), т. е. участок со значительно меньшим сечением, отделенный резкой границей от остальной части образца и отличающийся от нее анизотропностью. Подобный скачкообразный переход изотропного материала в анизотропный, при котором сосуществуют две модификации полимера с различными механическими свойствами, напоминает фазовое превращение (в случае

* Все же здесь не соблюдается закон Гука, так как модуль упругости не является постоянной величиной и заметно зависит от скорости деформации.

аморфных стеклообразных полимеров этот переход не столь резкий).

Дальнейшее удлинение «шейки», достигающее нескольких сот процентов, происходит при постоянной величине усилия за счет сокращения размеров толстой части образца (вторая стадия — горизонтальный участок AB на графике). Последняя стадия (наклонный участок BC), также сопровождаемая резким переломом кривой, наступает после того, как весь образец перешел в «шейку»; теперь снова, аналогично первому этапу, усилие растет вместе с длиной при одном и том же поперечном сечении по всей длине образца. Третья стадия, во время которой величина деформации может достигать до многих сотен процентов, заканчивается разрывом.

Как показало рассмотрение в поляризованном свете (рис. 134) и другие исследования, материал «шейки» отличается от исходного полимера высокой упорядоченностью структуры и, как правило, большей степенью кристалличности, а также и тем, что все кристаллические области ориентированы в одном и том же направлении. Если вырезать из «шейки» кусок полимера и подвергнуть его растяжению в направлении первичной вытяжки, способность материала к деформации окажется сравнительно небольшой; в случае направления перпендикулярно первоначальному опять протекает трехстадийный процесс и опять образуется «шейка», но кристаллические области в новой «шейке» будут ориентированными под углом 90° по отношению к их расположению в толстой части образца. Если прервать вытяжку до достижения третьей стадии, то получим в одном и том же материале два участка с одинаковыми физическими свойствами, но отличающихся по ориентации структуры (рис. 135). Переход одной структуры в другую происходит на границах «шейки» и выражена очень отчетливо.

Таким образом, растяжение изотропного кристаллического полимера приводит к скачкообразному изменению направления ориентации без разрушения образца.

Проследив процесс растяжения полимера рентгенографически, можно заметить, как сначала ослабевают интерференционные кольца, после чего появляются, а затем усиливаются точечные интерференционные пятна, характерные для фазер-диаграмм ориентированного полимера. Это значит, что под влиянием растягивающего усилия происходит вначале плавление, а потом образование новых кристаллических областей, ориентированных по

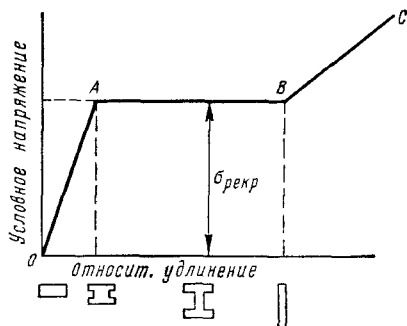


Рис. 133. Деформация кристаллического полимера при растяжении в одном направлении (под кривой изображено развитие шейки)

направлению этого усилия. Таким образом, процесс возникновения и развития «шейки» является фазовым превращением, своеобразной рекристаллизацией полимера в силовом поле. Напряжение $\sigma_{рекр}$, соответствующее усилию $P_{рекр}$, при котором внезапно появляется «шейка», называется *напряжением рекристаллизации* и является важной механической характеристикой кристаллических полимеров.

Последняя стадия растяжения рекристаллизованного полимера ничем не отличается от процесса вытягивания анизотропного кри-

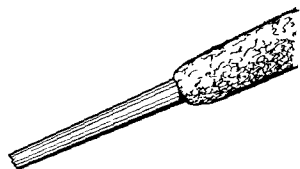


Рис. 134. Ориентация волокон при вытяжке (в поляризованном свете)

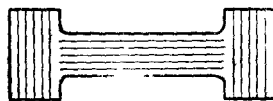


Рис. 135. Схема ориентации кристаллических областей при растяжении шейки в поперечном направлении

сталлического полимера, у которого кристаллические области ориентированы в направлении деформирующего усилия.

Рекристаллизация обусловлена зависимостью температуры плавления кристаллов от их ориентации относительно направления действия сил. При отсутствии механической нагрузки устойчивость кристаллических областей не зависит от их расположения. При приложении растягивающего усилия, направленного перпендикулярно к этим областям, в полимере возникает напряжение, которое стремится оторвать друг от друга элементы кристаллита, что приводит к снижению температуры плавления. Плавление наступает, как только эта температура достигает температуры образца.

Если угол между направлениями растяжения и расположения кристаллических областей близок к нулю, внешняя сила, улучшая ориентацию частиц и тем самым обеспечивая наиболее благоприятные условия для проявления межмолекулярного взаимодействия, препятствует разрушению этих областей под влиянием теплового движения. В результате возрастает температура плавления. Поэтому при достижении $\sigma_{рекр}$ менее устойчивые кристаллические образования, расположенные под невыгодным углом, плавятся, переходя в более стабильное состояние, при котором они ориентированы по направлению растяжения. Это можно отчетливо видеть с помощью поляризационного микроскопа (см. рис. 134).

Разрушение кристаллических надмолекулярных структур в процессе деформации происходит ступенчато. В первую очередь распадаются сравнительно мало устойчивые макрокристаллы, состоящие из пластин и сферолитов, потом, в порядке возрастающей трудности, — пластины ленты и пачки. Сразу же после распада и ориентации начинается восстановление этих структур, но благо-

даря действию силового поля новые кристаллические образования расположены вдоль направления этого поля*.

Более детально эти явления были изучены на примере сферолитов и монокристаллов некоторых полимеров. Как показало электронно-микроскопическое исследование поликапроамида, сферолиты его под действием нагрузки сначала вытягиваются по направлению растяжения, а затем преобразуются в фибриллы (рис. 136, а)

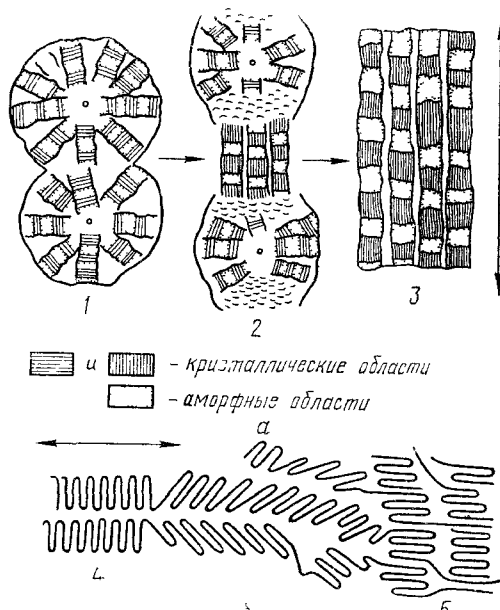


Рис. 136. Преобразование сферолита (а) и ламелярной структуры монокристаллов (б) в фибриллярную при растяжении полимеров (двойные стрелки указывают направление действия деформирующего усилия)

1 — исходные сферолиты. 2 — промежуточное состояние, 3 — фибрилла; 4 — недеформированный кристалл; 5 — образование фибриллы

с одновременным изменением направления ориентации; если до деформации ось полимерной цепи была расположена поперек кристаллитов, то после растяжения образца она направлена вдоль них. Чередование аморфных и кристаллических областей в ламелях и фибриллах находится в соответствии с результатами, полученными для подобных полимеров методом малоугловой рентгенографии (наличие так называемых «больших периодов»).

* Область полимерной науки, посвященную структуре и форме надмолекулярных образований, влиянию характера, тонкого строения и степени молекулярной упорядоченности их на эксплуатационные свойства высокомолекулярных соединений, иногда называют *полимерографией* [41] по аналогии с металлографией. Она позволяет в общем виде предсказать механические свойства полимеров.

Аналогичные явления имеют место при деформации монокристаллов. Согласно схеме А. Петерлина (рис. 136, б), которая наиболее характерна для полиэтилена, переориентация приводит к структуре, состоящей из складчатых цепей; по схеме И. Кобаяси, типичной для полипропилена, макромолекулы при этом выпрямляются. В других случаях, по-видимому, одновременно осуществляются оба механизма.

Деформация, развивающаяся на первой и третьей стадиях растяжения, после снятия нагрузки релаксирует с той или иной скоростью, что не наблюдается у «шейки»; создается впечатление, что процесс возникновения ее необратим, что полимер при этом гечет («холодная текучесть»). Однако если нагревать его до температуры, близкой к температуре плавления, восстанавливаются первоначальные размеры и форма образца.

При образовании «шейки» фактически имеет место та же вынужденная высокоэластическая деформация, которая, однако, сопровождается фазовым переходом. Как аморфные, так и кристаллические полимеры восстанавливают свою первоначальную форму с опозданием вследствие фиксации растянутых конформаций макромолекул межмолекулярными силами, но в первом случае это опоздание связано со стеклованием, а во втором — с кристаллизацией. В обоих процессах восстановление формы объясняется возрастанием подвижности звеньев и способностью макромолекулы свертываться с повышением температуры.

При росте температуры падают прочность полимера и напряжение рекристаллизации, т. е. высота горизонтального участка на графике деформации; хотя «шейка» при этом будет выражена все менее и менее отчетливо, общий характер кривой сохраняется почти до плавления. По мере приближения к температуре плавления все сильнее сказывается роль аморфных областей (плавление происходит в интервале температуры), кривая становится все более похожей на кривую растяжения эластичного полимера.

Охлаждение уменьшает полное удлинение образца, причем до достижения довольно низких температур величина участков *OA* и *AB* почти не меняется, и сокращение деформации идет за счет участка *BC*. При дальнейшем снижении температуры горизонтальная часть кривой сначала уменьшается, а потом совсем исчезает, так как разрыв наступает до образования «шейки», т. е. имеет место только хрупкое разрушение. Начиная с температуры появления «шейки», образец имеет два значения прочности, смотря по тому, где произойдет разрыв — в толстой части или в «шейке». При высоких температурах разрыв происходит только после перехода всего образца в «шейку» и сопровождается значительным удлинением, величина которого остается почти постоянной вплоть до плавления полимера.

При деформации кристаллического полимера, заранее ориентированного в направлении растяжения, участок *OA* (см. рис. 133) переходит непосредственно в участок *BC*, минуя стадию рекристаллизации. Благодаря такой предварительной ориентации образец

обладает сравнительно небольшим удлинением и высокой прочностью, которая растет с понижением температуры.

Рассмотренная выше идеализованная картина образования «шейки», связанная с фазовым переходом, проста и наглядна, но является лишь крайним случаем, не встречающимся в чистом виде. Как показали электронно-микроскопические исследования, при возникновении «шейки» возможна наряду с рекристаллизацией еще деформация без плавления с сохранением отдельных сферолитов, которые, однако, могут быть сильно деформированы. Другой крайний случай наблюдается, в частности, у кристаллического изотактического полипропилена, обладающего очень совершенной надмолекулярной структурой; при температуре жидкого азота (-196°C), когда сегментальная подвижность и гибкость макромолекулы ничтожны, образование «шейки» происходит за счет перемещения более крупных образований (например, сферолитов), на надмолекулярном уровне, без изменения рентгенографической картины, аналогично деформации металлов. Эти обратимые процессы выражены тем резче, чем более совершенна надмолекулярная структура, и деформация при этом достигает 100—150%. У реальных полимеров обычно происходит наложение двух крайних механизмов, соотношение которых зависит от исходной структуры полимера и условий деформации.

На деформацию кристаллических полимеров оказывает существенное влияние величина молекулярной массы. При этом кривые растяжения для различных линейных полимергомологов накладываются друг на друга, отличаясь только величиной разрывной деформации, которая тем ниже, чем короче полимерные цепи. Низкомолекулярные образцы разрушаются при малых деформациях без образования «шейки».

Зависимость характера деформации от температуры и молекулярной массы учитывается при производстве ориентированных кристаллических полимеров (волокна, пленки и т. д.). Если полимер для образования «шейки» требует применения слишком высоких температур, то того же результата можно достигнуть путем замены этого полимера, не способного к вытяжке без разрыва образца, более высокомолекулярным материалом того же строения.

От величины молекулярной массы зависит также физическое состояние полимера после его плавления. Объясняется это тем, что при достаточно больших молекулярных массах свойства кристаллических областей, в том числе способность их к плавлению, определяются не длиной всей макромолекулы, а подвижностью звеньев. Температура же текучести полимера в аморфном состоянии растет с молекулярной массой (с. 381). Следовательно, при достаточно больших степенях полимеризации $T_{\text{тек}} > T_{\text{пл}}$, а кристаллический полимер после плавления и перехода его в аморфное тело окажется в высокоэластическом состоянии (высокомолекулярный кристаллический полиэтилен).

Если молекулярная масса не слишком велика, то температура текучести аморфного полимера будет ниже температуры плавления

ния, при достижении которой кристаллический полимер перейдет в вязкотекучее состояние, минуя высокоэластическое* (сравнительно низкомолекулярный полиамид). В таких случаях формирование изделия методом литья под давлением и другими способами, требующими развития вязкого течения, может проводиться, как только полимер нагреется до температуры плавления.

Если же полимер после плавления окажется в высокоэластическом состоянии, то для придания ему необходимой текучести потребуется дополнительное повышение температуры, что может вызвать в нем химические изменения. Поэтому полимеры, эксплуатирующиеся в кристаллическом состоянии и перерабатываемые в изделия указанными методами, не должны обладать слишком большой молекулярной массой, создающей повышенную вязкость и затрудняющей переработку.

В настоящей главе рассмотрена кристаллизация только линейных полимеров. У таких «сшитых» полимеров, как вулканизированный каучук, способность к кристаллизации и скорость ее падают по мере увеличения числа мостиков. Вулканизация не влияет на ширину интервала плавления.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ [42; 43; 20, гл. 6]

Процессы ориентации, рассмотренные нами в связи с деформацией кристаллических полимеров, наблюдаются и у аморфных высокомолекулярных тел. Ориентация оказывает большое влияние на механические свойства полимеров, поэтому все современные методы изготовления высокопрочных волокон и пленок основаны на использовании явления ориентации.

Многие природные полимеры, встречающиеся в животных и растительных тканях, находятся в ориентированном состоянии, что придает природным материалам высокую прочность в сочетании с гибкостью (волокна в стеблях растений, хлопок, шелк, волосы, паутина, сухожилия, мышечная ткань и т. д.). Изучение механических свойств таких биологических объектов важно для разработки новых, более совершенных методов получения высокоориентированных полимеров.

Сравнительно новое направление в этой области состоит в создании ориентированного состояния при самом синтезе полимера, например путем «направленной» полимеризации твердых мономеров в виде монокристаллов, жидких полярных мономеров в электрическом поле постоянного тока**, из газовой фазы на вытянутых

* Термохимическая кривая будет иметь примерно такой же вид, как у аморфных полимеров с жесткой цепью (см рис 153, 3)

** Степень ориентации при этом не очень велика вследствие дезориентирующего действия теплового движения, увеличить ее за счет применения полей очень высокой напряженности (более 100 кВ/см) затруднительно из-за возможности электрического пробоя. Тем не менее, этот метод перспективен благодаря его относительной простоте.

волокон или на ориентированной подложке, в тонких слоях, а также с помощью матричного синтеза. В этих случаях иногда удается сразу получить полимерное тело с требуемой степенью ориентации и отпадает ряд осложнений, которые связаны с «расплетением» макромолекул, уже упакованных в структуре неориентированного полимера.

В полимерных изделиях возможна ориентация цепей в одном направлении (одноосная ориентация), в плоскости (плоскостная ориентация) и т. д. Первый вид ориентации, чаще всего встречающийся на практике, применяется в производстве как волокон, так и пленок; ориентация в плоскости характерна для пленок и достигается путем вытяжки по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

Процесс ориентации

проще всего рассматривать на примере низкомолекулярной полярной жидкости, помещенной между обкладками электрического конденсатора (рис. 137). При наложении электрического поля на каждую дипольную молекулу будет действовать пара сил, стремящихся повернуть молекулу в сторону поля. Этому процессу препятствует тепловое движение молекул. Поэтому ориентация будет неполной и тем ярче выражена, чем выше асимметрия и больше дипольный момент молекул, чем сильнее поле и меньше температура.

В идеальном случае, когда отсутствует дезориентирующее действие теплового движения, угол между направлением поля и осью диполя равняется нулю. В действительности же молекулы ориентированной жидкости находятся под всевозможными углами, хотя существует преимущественное расположение их, созданное внешним действием. Средняя степень ориентации представляет собой среднее значение дипольного момента молекул относительно поля и у определенной жидкости зависит только от напряженности поля и температуры. После снятия зарядов у обкладок конденсатора ориентация вследствие теплового движения молекул жидкости практически моментально исчезает.

При течении жидкости также происходит ориентация ее молекул в направлении течения под влиянием механического момента, обусловленного геометрической асимметрией движущихся частиц и наличием градиента скорости (один конец частицы перемещается быстрее другого, что вызывает поворот ее в направлении потока). Из-за малой величины этого момента эффект ориентации у небольших молекул ничтожен, но он значительно выше у макромолекул.

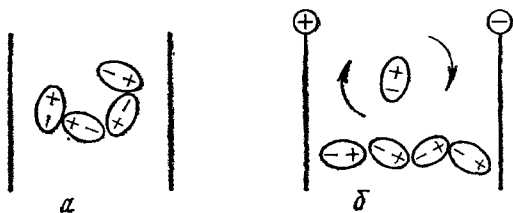


Рис. 137. Ориентация диполей низкомолекулярной жидкости в электрическом поле до наложения поля (а) и после наложения поля (б)

У твердых тел наблюдается два типа ориентационных эффектов. Если молекулы поворачиваются только в пределах, допускаемых тепловым движением, то ориентация, созданная внешним полем, очень быстро исчезает после прекращения его действия. Когда внешние силы настолько велики, что вызывают взаимное перемещение молекул, превышающее величину тепловых колебаний, ориентация сохраняется после снятия поля, так как одного теплового движения недостаточно, чтобы вернуть эти частицы в исходное положение.

У полимеров картина более сложна потому, что при наложении внешнего поля наряду с ориентацией самих макромолекул происходит еще и ориентация их звеньев и изменение форм гибких цепей. При этом утрачивается простая взаимозависимость между дипольным моментом частиц, полем и температурой, характерная для обыкновенных жидкостей. Малоподвижные макромолекулы поворачиваются труднее, чем их звенья, поэтому растяжение полимера прежде всего вызовет выпрямление цепей, ориентацию звеньев и только впоследствии, при достаточно больших величинах деформации и длительном действии нагрузки, более медленный процесс ориентации самих молекул. Наоборот, после разгрузки образца в первую очередь дезориентируются звенья, свернутся макромолекулы и лишь потом, значительно позже, нарушится ориентация цепей. Другими словами, ориентированное состояние термодинамически выгодно только до тех пор, пока действует нагрузка, после чего оно должно исчезнуть с установлением нового равновесного состояния (если этому не помешают потенциальные барьеры или силы кристаллической решетки).

Каучук или резина при обычных условиях деформации быстро восстанавливают исходную форму после удаления внешнего усилия, но если деформировать тот же каучук в более жестких условиях, когда возможно течение его, он приобретает заметную анизотропию, обусловленную ориентацией цепей и сохраняющуюся в течение многих часов. При деформации вулканизатов и при не слишком больших нагрузках, когда исключено перемещение цепей, соединенных между собой прочными химическими связями, ориентируются одни звенья.

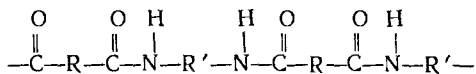
Другое осложнение состоит в том, что внешнее поле может вызвать наряду с ориентацией макромолекул или их частей еще более сложные процессы, такие, как кристаллизация. Поэтому, чтобы разобраться в явлении ориентации, необходимо вначале выяснить, что именно ориентируется — звенья, молекулы, кристаллы или более сложные частицы. Кроме того, следует отметить, что очень важно изыскать надежные способы для определения ориентации и методы, позволяющие отличить ориентированные полимеры от истинно кристаллических, так как и кристаллические и ориентированные тела анизотропны, а скорость дезориентации у полимеров иногда ничтожно мала.

Методы определения ориентации. Полной характеристикой ориентации полимеров является кривая распределения несимметричных

частиц по углам θ , относительно оси ориентации. Обычно, однако, ограничиваются средней степенью ориентации, т. е. величиной $(\cos^2 \theta)_{\text{ср}}$, которая равна единице при полной ориентации ($\theta = 0$ и $\cos^2 \theta = 1$). В аморфных ориентированных полимерах, не способных к кристаллизации, вследствие стерических затруднений, препятствующих молекулярной переупаковке, и влияния теплового движения ориентация всегда неполная и $(\cos^2 \theta)_{\text{ср}}$ редко достигает 0,5. У кристаллических ориентированных полимеров в кристаллических областях ориентация может быть практически полной, т. е. $(\cos^2 \theta)_{\text{ср}} = 0,95$ и даже выше, а в аморфных прослойках степень ориентации составляет, как правило, 0,6—0,7 (изредка 0,8). На практике обычно судят о степени ориентации по различию значений какого-либо показателя измерения вдоль этой оси и перпендикулярно к ней, т. е. по анизотропии материала. При этом фактически получают только среднюю величину анизотропии, обусловленную преимущественной ориентацией частиц. Можно определить анизотропность по механическим свойствам, по способности к набуханию или скорости диффузии красителей в глубь полимера, но вследствие ограниченности и недостаточной точности этих методов (изменение ориентации и дезориентация в ходе эксперимента, малая чувствительность и т. д.) наиболее часто применяют такие прямые методы, как поляризационная инфракрасная спектроскопия, двойное лучепреломление, ЯМР-спектроскопия, рентгенография и электронография; известный интерес представляет еще метод дифференциального термического анализа (ДТА).

Среди перечисленных методов особенно следует отметить поляризационную ИК-спектроскопию (ИК-дихроизм), основанную на анизотропии поглощения инфракрасных лучей ориентированными полимерами. Предварительное дейтерирование при наличии подвижного водорода в макромолекуле облегчает идентификацию полос и интерпретацию спектра.

В полиамидах, например, валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ и NH сопровождаются изменением их электрических дипольных моментов, которые направлены почти перпендикулярно оси полимерной цепи:



Так как от изменения этих моментов зависит поглощение в инфракрасной области, оно будет меньше, когда ось цепи совпадает с направлением световых колебаний, и больше, если ось перпендикулярна ему. Практически измеряется *фактор дихроизма* — дихроическое отношение:

$$D = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp}},$$

где ε_{\parallel} и ε_{\perp} — коэффициенты экстинкции полос поглощения для поляризованного света, который проходит через образец в направле-

ниях параллельном и перпендикулярном оси ориентации. Этот метод, дающий сведения об ориентации самих макромолекул, позволяет определить по дихроизму различных полос в спектре степень ориентации отдельно в аморфных и кристаллических областях, ориентацию различных боковых групп и т. д.

Явление двойного лучепреломления основано на зависимости скорости распространения света и величины показателя преломления

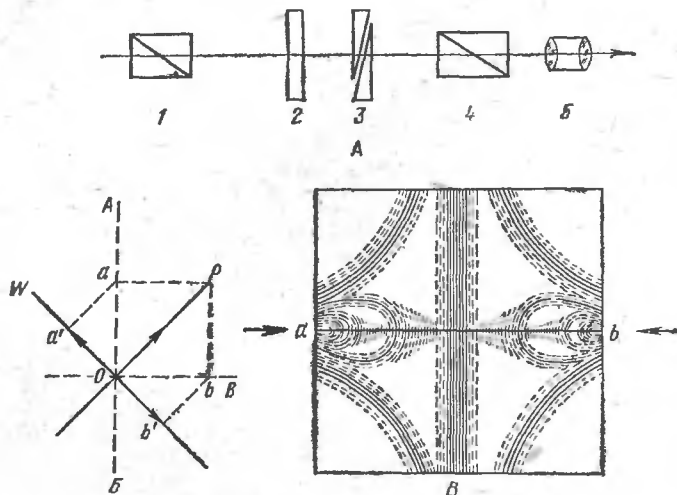


Рис. 138. Явление фотоупругости:

A — схема прибора (1 — поляризатор; 2 — образец; 3 — компенсатор; 4 — анализатор; 5 — окуляр); B — интерференционные эффекты; B — картина интерференции при сжатии образца в точках a и b

в анизотропном материале от направления. Мерой двойного лучепреломления, анизотропии вещества, служит разность в коэффициентах рефракции $\Delta n = n_a - n_b$ по взаимно перпендикулярным направлениям a и b . Несмотря на то что этот метод дает меньше информации, чем предыдущий, он нашел широкое применение благодаря простоте и доступности.

При деформации полимера растет его анизотропность и, следовательно, значение Δn , являющееся характеристикой степени ориентации*.

На этом свойстве основано учение о фотоупругости [44], устанавливающее зависимость между двойным лучепреломлением и деформацией или напряжением. Для объяснения этого явления рассмотрим поведение светового луча в деформированном полимере, помещенном между скрещенными призмами Николя таким образом, что плоскость поляризации света, выходящего из поляризатора, составляет угол в 45° с направлением деформаций.

* Во многих случаях с достаточно хорошим приближением выполняется отношение $\Delta n = k\sigma$, где σ — действующее в образце напряжение, а k — механооптический коэффициент, отражающий способность материала к ориентации в тех или иных условиях и зависящий от природы полимера и температуры.

На рис. 138 прямая OP обозначает плоскость колебания вектора луча, выходящего из поляризатора, а OA — направление ориентации, вызванной деформацией. Допустим, что n_a и n_b — коэффициенты рефракции в направлениях OA и OB , перпендикулярных друг к другу. Падающая на образец световая волна амплитуды OP может быть разложена на две составные волны с амплитудами Oa и Ob , поляризованные соответственно в плоскостях OA и OB и распространяющиеся в полимере со скоростями c/n_a и c/n_b (c — скорость света в вакууме). В связи с тем что эти волны поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях, они не интерферируют; однако через вторую призму Николя (анализатор) пройдут их составляющие Oa' и Ob' с равной амплитудой, поляризованные в одной и той же плоскости. У изотропных материалов интерференция этих составляющих, находящихся в противофазе, приводит к нулевой освещенности. У веществ, ставших анизотропными благодаря ориентирующему действию напряжения, оптические пути* составляющих Oa' и Ob' будут различными, а освещенность будет зависеть от разности этих путей Δ . Максимальная освещенность имеет место при $\Delta = \left(p + \frac{1}{2}\right)\lambda_0$, а минимальная — при $\Delta = p\lambda_0$, где λ_0 — длина волны; $p = 0, 1, 2, 3$ и т. д.

Кроме того, из оптики известно, что

$$\Delta = (n_a - n_b) \frac{d}{\lambda_0},$$

где d — толщина образца.

При работе с расходящимся пучком света различные лучи проходят неодинаковую толщину образца и в зависимости от их наклона падают в разные точки фотопластинки, образуя систему чередующихся светлых и темных полос. На каждой из таких полос лежат точки, отвечающие одной и той же напряженности. Таким образом, изучение картины интерференции позволяет установить, как распределены напряжения в исследуемом образце ($\Delta n = k\sigma$). Более того, принимая во внимание, что картина интерференции зависит от этого распределения, а последнее — от ориентации частиц, можно непосредственно «видеть» такую ориентацию. В частности, подобным образом было доказано, что холодная вытяжка волокна кристаллического полимера приводит к ориентации кристаллов в «шейке» (см. рис. 134).

Кристаллизация и ориентация. Ориентированные полимеры в кристаллическом и аморфном состояниях имеют довольно много общего. В том и другом случае они обладают анизотропией свойств и значительной упорядоченностью при расположении молекул. Будучи неравновесными по структуре, эти два типа ориентированных полимеров стремятся самопроизвольно перейти в изотропное

* Оптический путь равняется произведению геометрического пути на коэффициент рефракции, а так как коэффициенты рефракции во взаимно перпендикулярных направлениях ориентированного анизотропного полимера различны, различными будут и соответствующие оптические пути.

состояние, которое в первом случае будет микрокристаллическим, а во втором — аморфным. Однако между ними имеются существенные различия, обусловленные тем, что один вид полимера находится в кристаллической фазе, а другой — в аморфной.

1. Полимеры, находясь в кристаллической фазе, ориентируются и дезориентируются скачкообразно, у аморфных полимеров эти процессы протекают непрерывно и плавно.

2. Ориентированные кристаллические полимеры, пока еще существует кристаллическая структура, могут изменяться со временем только в сторону большего упорядочения* (возникновение и развитие вторичных кристаллических структур). Ориентированные аморфные полимеры с течением времени дезориентируются или, если это энергетически выгодно, кристаллизуются.

3. Ниже температуры плавления при не слишком большой доле аморфной области повышение температуры и набухание не влияют на структуру кристаллических полимеров. У аморфных полимеров эти факторы, снижая вязкость, ускоряют процесс дезориентации.

Благодаря этим различиям изделия из ориентированных аморфных и кристаллических полимеров в условиях эксплуатации по-разному реагируют на действие физических и химических факторов, неодинаково меняют свои свойства со временем. Кроме того, от фазового состояния исходного полимера зависит сама технология изготовления волокон, анизотропных пленок и других ориентированных изделий. Следовательно, для практики очень важно установить, кристаллический или аморфный полимер.

Термодинамические методы, при помощи которых вполне возможно решение вопроса об истинном фазовом состоянии полимера, слишком трудоемки и неудобны в экспериментальном отношении. Рентгеноструктурные методы в обычном их виде не позволяют отличить друг от друга ориентированные аморфные и кристаллические полимеры, поскольку их анизотропия может быть обусловлена кристаллическостью или являться простым отражением симметрии внешнего силового поля (на этом основано явление фотоупругости). Выход из затруднения был найден Катцом, предложившим использовать тот же рентгеноструктурный метод, но путем вращения при съемке непрерывно менять направление оси ориентации относительно оси пучка света. Так было доказано, что во время растяжения натурального каучука происходит не простая ориентация, а кристаллизация.

Если обычная рентгенограмма представляла собой типичную для волокнистых веществ текстур-диаграмму с пятнами, интенсивность которых возрастала по мере растяжения этих веществ, то диаграмма вращения состояла из колец, образовавшихся в результате «размазывания» пятен по окружности, и практически не отличалась от дебаеграммы, полученной при кристаллизации каучука без деформации в результате длительного хранения его в силь-

* Пренебрегаем дезориентацией в аморфных областях.

но охлажденном состоянии. При подобной же «вращательной» съемке нерастянутого каучука, когда кристаллизация не имеет места, такие кольца не наблюдаются. Следовательно, если деформация сопровождается фазовым переходом, рентгенограмма изотропного и анизотропного полимеров, снятые по методу Катца, не совпадают. Наоборот, когда они тождественны, мы имеем дело с аморфным ориентированным полимером.

Механические свойства ориентированных полимеров и принципы получения высокопрочных волокон и пленок. При растяжении полимерных пленок, волокон и т. д. быстрая ориентация небольших участков макромолекулы приводит к немедленному выпрямлению длинных отрезков ее. Это, в свою очередь, влечет за собой усиление действия межмолекулярных сил; цепи в значительной степени утрачивают способность менять конфигурацию, повышается эффективная жесткость макромолекул и величина их сегментов. В результате все меньше становится подвижность отрезков цепи, обуславливающая ориентацию. Следовательно, по мере своего развития ориентация будет протекать все медленнее; и наоборот, чем сильнее полимер ориентирован, тем ниже скорость его дезориентации (самоторможение).

В предельном случае, когда макромолекулы почти полностью выпрямлены и ориентированы, полимер представляет собой застеклованное анизотропное твердое тело (механическое стеклование), т. е. в этом отношении механическое напряжение действует аналогично понижению температуры.

Эти процессы изменения жесткости макромолекул легко наблюдать на кривой «сила — удлинение высокоэластического полимера» (рис. 139). Вначале, когда перемещающиеся участки макромолекулы малы, для деформации требуются сравнительно небольшие усилия, чтобы вызвать значительные удлинения. При этом модуль упругости полимера падает*. В дальнейшем выпрямляющиеся ценные молекулы постепенно становятся все более жесткими, а перемещение их звеньев все труднее. Вследствие механического стеклования возрастают модуль упругости и сила, необходимая для новой деформации. Если полимер при растяжении кристаллизуется, то наблюдаются такие же явления с тем отличием, что повышение жесткости макромолекул связано не со стеклованием, а с кристаллизацией.

При ориентации макромолекул всегда усиливается различие свойств полимера по разным направлениям. Волокна, например, обладают значительно большей разрывной прочностью в продольном направлении, чем в поперечном, что проявляется в легкой расщепляемости их на отдельные волоконца. Объясняется это наличием в полимерах таких двух резко различных видов взаимодействия между атомами, как прочные химические связи, направленные вдоль цепи и разрушающиеся только при действии высоких

* Так как модуль упругости равен отношению напряжения к относительному удлинению, он будет тем меньше, чем более полого кривая.

напряжений, и слабые межмолекулярные силы, действующие перпендикулярно к оси того или иного участка гибкой цепной молекулы; легкость разрыва этих сил обуславливает подвижность участка и отделение его от соседнего (сравните с легкостью раскалывания дерева вдоль волокон).

Упрочнение полимерного образца в продольном направлении связано с тем, что при хорошей ориентации более крепкие структурные элементы (химические связи) располагаются вдоль этого

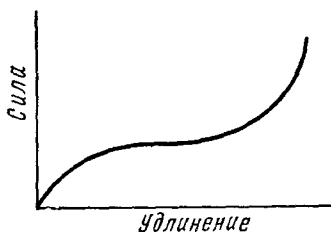


Рис. 139. Аморфный полимер в высокоэластическом состоянии (скорость растяжения постоянна)

направления приблизительно параллельно и однородно; разрыв, следовательно, происходит более одновременно, чем у плохо ориентированных систем, и требует преодоления как химических, так и межмолекулярных сил. В направлениях, перпендикулярных оси ориентации, встречается только сопротивление межмолекулярных сил, и поэтому прочность образца сравнительно невелика. Таким образом, любое упорядочение структуры, будь это ориентация микрокристаллитов или звеньев макромолекул, приводит к более согласованному, «коллективному»

сопротивлению цепных молекул их разрыву. С возрастанием упорядоченности все больше становится число молекул, одновременно и в одинаковой степени сопротивляющихся разрушению. В неориентированных полимерах макромолекулы рвутся последовательно, «поодиночке», в местах возникновения перенапряжения, и прочность материала меньше. Важное следствие способности полимеров менять свою структуру, ориентироваться в самом процессе деформации состоит в повышении прочности материала в зоне микротрещины, что предотвращает разрушение образца, если скорость ориентации (релаксации) больше скорости роста трещины.

Релаксационные явления играют очень существенную роль при производстве высокопрочных волокон, пленок и других ориентированных полимерных изделий*. С одной стороны, время релаксации должно быть небольшим, так как только в этом случае обеспечиваются достаточно быстрые выпрямления и ориентация макромолекул без разрушения образца. С другой стороны, ориентированные высокомолекулярные тела являются термодинамически неравновесными системами, стремящимися к самопроизвольной дезориентации, поэтому для сообщения полимеру устойчивой упорядоченной структуры необходимо большое время релаксации.

* Весь этот процесс может быть изучен методом флуоресценции (см. [45]), который позволяет следить за микроскопическими релаксационными процессами, связанными с вращением макромолекул и движением их сегментов, по изменению интенсивности флуоресценции и поляризации флуоресцентного излучения. Аналогичными люминесцентными методами можно устанавливать состояние стабилизаторов, добавленных к полимерам [46].

Если гибкость цепи высока, полимер находится в высокоэластическом состоянии и скорость релаксации большая, то ориентация будет протекать легко и быстро, но также быстро исчезнет. И наоборот, если цепи очень жестки и время релаксации велико, то ориентированная структура будет устойчивой, но для достижения ее потребуются такие большие силы, что образец разрушится.

Практически выходят из затруднения, применяя вещества с макромолекулами средней жесткости и снижая вязкость системы путем перевода полимера в вязкотекучее состояние. При этом под влиянием внешних сил одновременно с течением происходит ориентация макромолекул и их звеньев. В дальнейшем снова повышают вязкость настолько, чтобы тепловое движение не могло за достаточно длительный промежуток времени дезориентировать созданную структуру. Технологически это достигается или путем изменения температуры, или при помощи растворителей, которые впоследствии удаляются.

Применяемые на практике волокна должны сочетать в себе высокую прочность на разрыв с известной упругостью. Низкомолекулярные вещества не могут удовлетворять этим требованиям, так как даже незначительная подвижность небольших молекул сразу повлечет за собой потерю ориентации, а следовательно, и снижение прочности в данном направлении; если же ориентация этих молекул зафиксирована, тело становится твердым и малодеформируемым. В полимерах эти противоречивые требования вполне совместимы, так как большое время релаксации, характерное для целых макромолекул и больших их участков, обеспечивает устойчивость ориентированной структуры и прочность волокна, а малые периоды релаксации — подвижность небольших отрезков цепи, обуславливающую упругие свойства.

Малая скорость релаксации полимеров при обычных температурах используется для получения электрических аналогов постоянных магнитов — *электретов*, представляющих собой постоянно поляризованные диэлектрики, несущие на одной стороне положительный, а на другой — отрицательный заряд. Изготавливаются электреты путем наложения на полимер сильного электрического поля при повышенных температурах. При охлаждении полимера ниже температуры стеклования фиксируется положение зарядов, приобретенное в электрическом поле. Подобная обработка полимерных пленок перед введением их в живой организм служит для борьбы с жирообом [47].

Аналогичные принципы лежат в основе записи на термопластических пленках, где оптическое изображение преобразуется в электрические сигналы, управляющие электронным пучком; возникающие при этом на поверхности пленки отрицательные заряды, взаимодействуя с положительными зарядами на слое под ней, вызывают деформацию нагретой пленки с образованием системы канавок, представляющей собой запись изображения. Фотографический процесс можно упростить, введя в полимер органические полупроводники или применяя пленки, изготовленные из полупроводникового полимера, например из поливинилкарбазола.

Фотографические (везикулярные) изображения также получают за счет деформации пленки мельчайшими пузырьками газа, образующимися внутри пленки при фотохимическом разложении светочувствительных веществ («кальвар-процесс» — США). См. [48].

В результате ориентации полимер приобретает более или менее ярко выраженное фибриллярное строение, что хорошо видно в элект-

ронном микроскопе. Методом малоугловой рентгеноסקопии установлено, что в случае аморфных ориентированных полимеров фибриллы гомогенны (рис. 140, а). На соответствующих рентгенограммах кристаллизующихся полимеров при одноосной ориентации их обнаруживаются так называемые «большие периоды» идентичности протяженностью в десятки и сотни ангстрем, которые не связаны ни с молекулярной массой полимера, ни с величиной элементарного звена макромолекулы, ни с наличием концевых

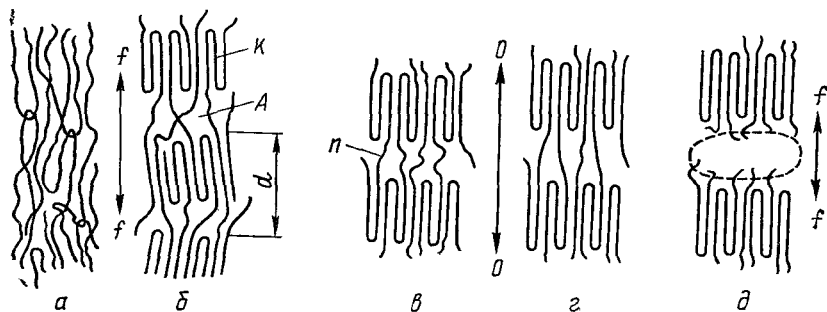


Рис. 140. Схемы внутреннего строения фибрилл ориентированных полимеров и их поведения при растяжении образца вдоль оси ориентации О—О (f — f — направление деформации)

а — аморфный ориентированный полимер (отсутствует надмолекулярная неоднородность); б — кристаллический ориентированный полимер с продольной аморфно-кристаллической неоднородностью (К — кристаллическая область; А — аморфная, d — «большой период»), в — фибрилла кристаллического полимера до деформации (n — проходные цепи полимера, находящегося в высокоэластическом ориентированном состоянии); г — та же фибрилла при деформации полимера, д — начало разрушения полимера (разрыв проходных молекул в отдельных аморфных прослойках)

групп, а с продольной неоднородностью фибрилл, с чередованием в них аморфных и кристаллических областей. При этом кристаллическим участкам соответствует 60—80% периода, они состоят из складчатых цепей, часть которых проходит через аморфные области в соседние кристаллиты (как вдоль фибрилл, так и в поперечном направлении). Образуя своего рода каркас, или «зажимы», эти кристаллиты препятствуют свертыванию цепей, их переплетению (под влиянием теплового движения) в аморфных областях. В результате в этих областях возникает высокоэластичное ориентированное состояние, которое устойчиво, несмотря на гибкость макромолекул. При этом фибриллы не могут полностью сокращаться в отличие от обычного высокоэластического состояния. При деформации образца проходные цепи, несущие практически всю нагрузку, выпрямляются, и если напряжение достаточно велико, разрываются (рис. 140, д).

Вследствие этих структурных особенностей ориентированные кристаллические полимеры способны к большим обратимым деформациям в направлении ориентации. Кристаллические области, препятствующие взаимному скольжению цепей, придают этим полимерам еще более высокую прочность на разрыв.

У аморфных ориентированных высокомолекулярных соединений, где степень ориентации меньше и отсутствуют «зажимы», эластичность и прочность значительно меньше; кроме того, они сохраняют ориентированное состояние только при температурах ниже $T_{ст}$. Поэтому такие полимеры используются лишь в ограниченных масштабах. Кристаллические ориентированные полимеры, которые не утрачивают ориентации в сравнительно большом интервале температур (в известной мере нагревание может повышать степень совершенства кристаллитов, что даже улучшает их механические свойства), наоборот, находят самое широкое применение.

У кристаллических полимеров ориентация осуществляется путем «холодной вытяжки», приводящей к рекристаллизации и образованию «шейки». Обычно эта операция, приводящая к возрастанию модуля упругости в направлении ориентации, выполняется при температурах выше температуры стеклования, но ниже температуры плавления. В производстве химических волокон коэффициент вытяжки, т. е. отношение длины вытянутого волокна к исходной длине, часто достигает 400—500%, и процесс сопровождается возрастанием прочности вдоль волокна и некоторым падением ее в поперечном направлении. «Холодная вытяжка» аморфных полимеров, не способных кристаллизоваться, осуществляется в режиме вынужденной эластичности при температурах, превышающих температуры хрупкости, но ниже температуры стеклования.

По мнению П. А. Ребиндера [49], вероятно, удастся получить весьма прочные монокристаллические волокна, напоминающие «усы» (с. 473), из высокомолекулярных соединений путем кристаллизации их из растворов в присутствии поверхностно-активных добавок, способных модифицировать форму растущих кристаллов и тормозить рост тех граней, которые избирательно адсорбируют добавку.

Метод плоскостной ориентации аморфных полимеров нашел применение для получения органического стекла с повышенными механическими показателями [50]. Такое ориентированное стекло, не отличаясь от обычного органического стекла по теплостойкости, обладает пониженной хрупкостью и малой склонностью к образованию поверхностных трещин, а также улучшенной прочностью. Ценная особенность его, имеющая большое значение для остекления самолетов, заключается в том, что при сильном ударе мелкими предметами оно не раскалывается, даже если пробито насквозь.

Процессы ориентации и дезориентации очень чувствительны к различным физическим и физико-химическим факторам, связанным с релаксацией, таким, как скорость приложения сил, длительность их действия, введение в полимер растворителей или пластификаторов и т. д. В связи с этим даже хорошо ориентированные полимеры могут в известных условиях (нагревание, набухание и др.) быстро дезориентироваться. Хотя во многих случаях это нежелательно (кинопленка, электрическая изоляция и т. д.), самопроизвольное сокращение ориентированных пленок может быть вы-

годно использовано: например, при упаковке пищевых продуктов и других товаров с последующей термообработкой упаковочная оболочка плотно обтягивает изделие, повторяя его форму (термоусадочные пленки) [48, гл. 4].

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. НАПОЛНИТЕЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ [51, 52]

Композиционные материалы, содержащие наряду с основным матричным компонентом еще упрочняющие или модифицирующие компоненты, широко распространены в природе (например, древесина) и известны с глубокой древности (примером может служить армирование кирпича соломой). Практически любой современный конструкционный или строительный материал представляет собой композицию. Это полностью относится к полимерным материалам, которые обычно являются не индивидуальными высокомолекулярными соединениями, а полимерными композициями, содержащими кроме полимера-связующего еще наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, пигменты и т. д.; наполнители могут быть твердыми, жидкими или газообразными (в пенопластах). В настоящем разделе мы остановимся только на твердых наполнителях, оказывающих большое влияние на физико-механические свойства композиционных полимерных материалов.

Прочность полимерных композиций, содержащих наполнитель, обусловлена силами когезии (с. 28), действующими между макромолекулами, и силами адгезии (прилипания), связывающими наполнитель с полимером.

Под термином «адгезия» понимают сцепление приведенных в контакт разнородных материалов, вызванное межмолекулярным и химическим взаимодействием; если соприкасающиеся поверхности имеют одинаковую природу, говорят об «автоадгезии». Благодаря адгезии происходит склеивание твердых тел (субстраты) с помощью клеящего вещества (адгезив) и прочное связывание лакокрасочных пленок с покрытой ими поверхностью. Этим процессам обычно предшествует адсорбция адгезива субстратом.

Прочность адгезионного соединения зависит не только от взаимодействия молекул на границе фаз, но и от ряда других факторов (условия формирования адгезионного соединения, продолжительность контакта поверхностей, скорость приложения нагрузки и т. д.); существенное значение имеют механические свойства соединенных материалов, которые могут отличаться от соответствующих показателей тех же материалов, взятых в отдельности, вследствие изменения их структуры под влиянием силового поля твердой поверхности [53] — *эффект дальнего действия*.

В зависимости от того, где происходит разрыв, принято различать *адгезионное разрушение* — адгезив полностью отделяется от субстрата, *когезионное* — разрыв в объеме адгезива или субстрата

и *смешанное* — одновременно адгезионное и когезионное разрушение (рис. 141).

В результате адгезии в тех местах полимерной композиции, где находится наполнитель, образуются своего рода узлы, скрепляющие цепи друг с другом и увеличивающие участие валентных сил в процессе разрыва образца. В общем случае возрастание прочности наблюдается только тогда, когда работа адгезии превы-

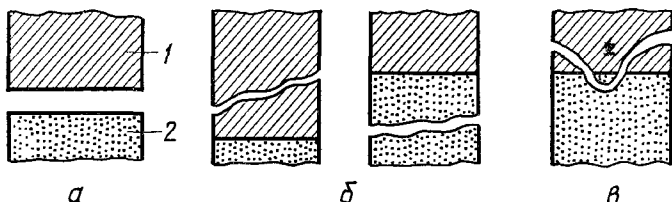


Рис. 141. Схема разрушения адгезионного соединения:

1 — адгезив; 2 — субстрат; а — адгезионное разрушение; б — когезионное разрушение; в — смешанное разрушение

шает работу когезии. Важную роль играют ограничение подвижности цепей макромолекул и возникновение упорядоченных структур с повышенной когезией под влиянием поверхности твердого наполнителя. Кроме того, следует учесть, что небольшая толщина прослойки полимера между частицами наполнителя затрудняет возникновение крупнокристаллических структур, ослабляющих материал (см. с. 440), и уменьшает вероятность появления дефектов структуры, являющихся зародышами очагов разрушения. Относительный вклад каждого из перечисленных факторов может быть различным в зависимости от особенностей состава и структуры наполненной системы.

Во время смешения каждая частица наполнителя покрывается пленкой полимера, в которой макромолекулы ориентированы таким образом, что их полярные группы обращены к полярным группам наполнителя. Картина во многом напоминает ориентацию молекул эмульгатора в мицеллах при эмульсионной полимеризации. Большое значение имеет предварительная обработка поверхности наполнителя, усиливающая его связь с полимером и снижающая свободную энергию поверхности на границе полимер — наполнитель, что приводит к увеличению работы адгезионного отрыва — прививка полимера к волокнистым наполнителям, гидрофобизация стеклянного волокна за счет взаимодействия его гидроксильных групп с кремнийорганическими соединениями или изоцианатами и т. д. Аналогичный эффект достигается введением карбоксильных групп в макромолекулу каучука, если наполнителем служит вязкозный корд (взаимодействие групп COOH с группами OH целлюлозы), предварительным поверхностным окислением неполярных полимеров — образование активных групп, способных реагировать с функциональными группами наполнителя или адгезива.

Наибольший эффект упрочнения достигается в тех случаях, когда образуется мономолекулярная пленка, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и практически не распространяется дальше первого слоя макромолекул. Если имеется достаточное количество наполнителя, то между частицами его будет находиться предельно ориентированная бимолекулярная пленка.

Кроме того, согласно статистической теории распределения микротрещин прочность полимера должна возрастать с уменьшением его толщины независимо от полярности и величины сил адгезии. Это особенно заметно у слоистых пластиков, у которых наполнитель, обладая большой поверхностью, диспергирует полимер в весьма упорядоченную систему тонких параллельно ориентированных пленок, прочность которых приближается к теоретической. А. А. Трапезников показал, что прочность тонких пленок каучука может превышать прочность более толстых даже в 10 раз.

Усиливающее действие наполнителя может также быть объяснено «рассасыванием» перенапряжения по краям микротрещины вследствие релаксации напряжений и перераспределения их на большое число центров прорастания трещин. Развивающаяся микротрещина, «упираясь» в частицу наполнителя, прекращает свой рост, который возобновляется только при дополнительном повышении напряжения. В результате возрастает среднее напряжение, необходимое для разрушения полимерного тела.

Таким образом, увеличение механической прочности полимерной композиции при введении в него наполнителя обусловлено силами адгезии и упрочнением самого полимера вследствие уменьшения его толщины и ориентации макромолекул. Так как силы адгезии могут достигать величины порядка 3000 кг/см^2 , что превосходит техническую прочность каждого из компонентов композиции, большое значение имеют структура наполнителя (анизотропность, волокнистость, слоистое строение) и другие факторы, определяющие его механическое поведение. Поэтому у резин, содержащих легко расщепляемые на чешуйки графит или тальк, усиливающий эффект наполнителя очень мал несмотря на высокую адгезию полимера к нему. Напротив, усиливающий эффект очень велик у таких наполнителей, как ткань, хлопковые очесы, древесный шпон, бумага и другие слоистые и волокнистые материалы.

Широкое практическое применение нашли *армированные пластики** (текстолиты, стеклопласты, углепластики), как называют композиции, состоящие из полимеров и высокопрочных волокон (стеклянные, химические и синтетические волокна, ткани и маты на их основе, графитовое волокно, превышающее по прочности стальное, а также угольное волокно, борное и т. д.).

* Стеклопласты как бы копируют структуру костей животных (твердый хрупкий апатит, залитый мягким коллагеном) и бамбука (мягкая целлюлоза с прочным скелетом из SiO_2). При этом связующий материал, деформируясь от нагрузки, передает ее армирующему посредством касательных напряжений.

Большой интерес с точки зрения получения материалов высокой механической прочности для космических целей представляют такие армирующие наполнители, как нитевидные монокристаллы окиси алюминия, карбидов кремния и бора, графита и т. д. (так называемые «усы»), у которых удельная прочность (отношение прочности к плотности) значительно выше, чем у непрерывных стальных и стеклянных волокон* [54].

В армированных пластиках удается сочетать высокую прочность, характерную для волокнистых материалов, с упругостью, свойственной полимерам; при этом волокно выполняет функцию армирующего материала, а полимер — роль связующего, служащего для передачи напряжения во время деформации образца от волокна к волокну и скрепляющего их между собой. Связующее, таким образом, обеспечивает большую одновременность работы всех волокон, более согласованное сопротивление разрыву, что и приводит к возрастанию прочности. Особенно велики подобные эффекты в тех случаях, когда волокна ориентированы в направлении деформирующего усилия параллельно друг другу, как, например, в СВАМе [55] (стекловолокнистый анизотропный материал), где прочность на разрыв достигает величины порядка 50 000 кгс/см² и даже выше.

Известное сходство по своей структуре с армированными пластиками имеют так называемые нетканые текстильные материалы [56], напоминающие войлок; при производстве некоторых из них трудоемкие процессы прядения и ткачества заменяются склеиванием волокон между собой растворами или дисперсиями полимеров.

В соответствии с представлением о том, что идеально наполненный полимер является системой тонких адсорбированных пленок высокомолекулярного вещества, фиксированных между частями наполнителя и удерживаемых силами адгезии, прочность полимерной композиции должна повышаться с увеличением суммарной поверхности этих частиц, т. е. с возрастанием их числа и уменьшением их размеров. Однако по мере увеличения дисперсности и количества наполнителя все труднее становится осуществить равномерное распределение сравнительно небольшого объема полимера по огромной поверхности наполнителя. Поэтому практически прочность растет только до достижения определенного оптимального предела наполнения, после чего она снова падает.

В случае когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, роль наполнителя не обязательно сводится к повышению разрывного напряжения, а скорее к увеличению работы, необходимой для разрушения образца. Эта работа, равная площади, заключенной между кривой деформации, осью абсцисс и ординатой *BC*, может иметь различное значение даже при одном и том же разрывном напряжении (рис. 142).

* «Усы», которые выращиваются практически без дефектов из пересыщенных паров соответствующих веществ, имеют прочность, близкую к теоретической.

Работа A , отнесенная к единице объема наполненного или чистого полимера, называется его *энергией упругости*. Мерой упрочняющего действия наполнителя служит величина ΔA — изменение энергии упругости, обусловленное введением наполнителя. Наполнители, увеличивающие энергию упругости полимера, называются активными в отличие от инертных, или неактивных, не повышающих этой энергии. Такое деление наполнителей носит условный характер, так как даже неактивные наполнители оказывают известное усиливающее действие (см. ниже).

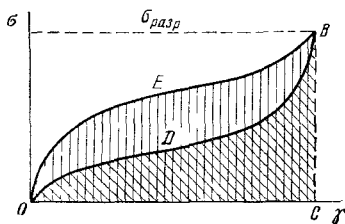


Рис. 142. Работа разрыва (заштрихованные площади) для двух полимерных материалов с одной и той же разрывной прочностью ($A_1 = S_{C^*BC}$; $A_2 = S_{O^*DBC}$)

Возрастание величины A у активных наполнителей объясняется тем, что полимер обволакивает частицы наполнителя, прочно связывается с ним в виде ориентированных пленок*. Мерой прочности этой связи обычно служит убыль свободной энергии системы, вызванная смачиванием 1 см^2 поверхности наполнителя полимером и равная разности ($S_{н-в} - S_{н-к}$), где $S_{н-в}$ и $S_{н-к}$ — удельные поверхностные энергии на границе наполнитель — воздух и наполнитель — каучук. Чем меньше измельчен наполнитель, т. е. чем больше суммарная поверхность его частиц и чем выше сродство полимера к нему (меньше $S_{н-к}$), тем больше убыль свободной энергии и прочность связи между компонентами композиции.

Если в резиновой смеси мало наполнителя (до 5%), то образец разрушается по объемному, более слабому каучуку, поверхность разрыва F возрастает вследствие огибания ею частиц наполнителя и связанного с ними пленочного каучука. Для достижения разрывного напряжения $\sigma = P/F$ необходимо компенсировать увеличение F повышением усилия P , что и приводит к упрочнению резины. При наполнениях, достаточных для перевода большей части каучука в пленочное состояние, поверхность разрыва образуется по пленочному каучуку с наполнителем, где вследствие ориентации макромолекул прочность материала больше. Такая ориентация может быть достигнута также в результате растяжения каучука наполнителем. Поэтому даже неактивные наполнители дают известное упрочнение резины.

Усиливающий эффект тем больше, чем меньше прочность самого полимера. Кристаллизующиеся при деформации каучуки (например, натуральный), в которых ориентация макромолекул в зна-

* Эта точка зрения подтверждается тем, что каучук, наполненный сажей, труднее растворяется в бензоле, чем такой же каучук без наполнителя. Кроме того, такие смеси более эластичны и менее пластичны, чем чистый каучук, вследствие трудности перемещения целых макромолекул, прочно связанных с наполнителем. Для оценки взаимодействия полимера с частицами наполнителя можно элюировать полимер из наполненного материала различными растворителями.

чительной степени уже достигнута до введения наполнителя, при наполнении их сажей дают вулканизаты с прочностью, превосходящей прочность ненаполненного материала всего в 1,1—1,6 раза. У некристаллизующихся каучуков прочность увеличивается в 10—12 раз.

В заключение следует отметить, что наполнители не только увеличивают механическую прочность полимерных материалов, но могут оказывать очень большое влияние и на другие их свойства. Применение асбеста, например, позволяет изготавливать изделия, кратковременно выдерживающие температуру до 10 000°C; некоторые наполнители (обычно активные) усиливают устойчивость полимерных материалов к износу, а другие увеличивают термостойкость и снижают горючесть.

Значительный интерес представляют металлонаполненные полимеры [57] (металлополимеры), где наполнителями служат порошкообразные металлы или металлические волокна (алюминий, никель, сталь, олово, кадмий, бериллий, бор, вольфрам, титан, лакированные железо и медь, магний и т. д.). Такие металлополимеры отличаются высокой прочностью (особенно в случае применения волокон), термостойкостью, тепло- и электропроводностью. Прочность в некоторых случаях обусловлена химическим взаимодействием полимера с металлом (образование комплексов за счет π -электронов двойных связей, реакция карбоксильных групп с окислами на поверхности металла и т. д.) наряду с физическим взаимодействием. Некоторые полимеры этого типа вследствие своей дешевизны и доступности заменяют цветные и драгоценные металлы в производстве вкладышей подшипников, изделий с высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения, другие применяются в радиотехнике, для защиты от радиации (свинцовый наполнитель), при изготовлении магнитных лент, каталитических систем (наполнитель — платина, палладий, родий, иридий) и т. д.

Все возрастающее значение приобретают эластичные магнитные материалы [58] (магнитные резины, магнитопласты), наполненные порошкообразными ферритами (например, никель-цинковыми) и сочетающие магнитные и электроизоляционные свойства с гибкостью, мягкостью, низкой плотностью и прочностью. Они легко перерабатываются в изделия сложной формы, которые затем подвергаются намагничиванию в специальных устройствах. Повторяя все неровности соприкасающихся с ними поверхностей, магнитные резины служат для изготовления уплотняющих лент дверей бытовых холодильников, герметических магнитных контактов и т. д. Среди других областей применения этих материалов можно назвать телевидение, памятные устройства электронно-вычислительных машин, магнитоуправляемые контакты искусственного сердца.

Твердые наполнители также широко используются в лакокрасочной промышленности; при этом их роль, отличаясь известной специфичностью, во многом сходна с той, которую они играют

в других полимерных материалах. Введение наполнителей в состав красок, шпатлевок и грунтовок позволяет повышать прочность и атмосферостойкость пленок, снижать усадку и внутренние напряжения, возникающие в процессе высыхания покрытий, получать матовые пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А. Деформация полимеров.— М — Л.: Химия, 1973.
2. Мидлман С. Течение полимеров.— М.: Мир, 1971.
3. Каргин В. А., Соголова Т. И.— ЖФХ, 1949, 20, 530, 540, 551.
4. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров.— М.—Л.: Химия, 1967.
5. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформация макромолекул.— М.: Наука, 1964.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул.— М.: Мир, 1971.
7. Внутреннее вращение молекул. Под ред. Орвилл-Томаса В.—М.: Мир, 1977.
8. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров — М — Л.: Химия, 1973, с. 31.
9. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы.— М.— Л.: Химия, 1970
10. Волькенштейн М. В. Молекулы и жизнь.— М.: Наука, 1965, с. 160
11. Соголова Т. И., Слонимский Г. Л.— Ж. Всес. хим. об-ва, 1961, 6, № 4, 389.
12. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров.— М.: Высшая школа, 1979.
13. Вязкоупругая релаксация в полимерах/Сост. Шен М.— М.: Мир, 1974.
14. Перевечко И. И. Акустические методы исследования полимеров — М.— Л.: Химия, 1973.
15. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров — М.: ИЛ, 1952.
16. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров — М.: ИЛ, 1963.
17. Тагер А. А. Физико-химия полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
18. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости.— М.: Наука, 1975.
19. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов.— М.— Л.: Химия, 1974.
20. Баргнев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров.— М.— Л.: Химия, 1976, гл. 2.
21. Лебедев В. П.— Усп. хим., 1978, 47, вып. 1, 127.
22. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
23. Регель В. Р. и др. Кинетическая природа прочности твердых тел.— М.: Наука, 1974.
24. Александров А. П., Журков Н. С. Явление хрупкого разрыва.— М.: ГТИ, 1933.
25. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы.— М.— Л.: Химия, 1968
26. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б.— М.: Мир, 1966.
27. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.— М.: Мир, 1972.
28. Каргин В. А., Берестнева З. Я., Калашникова В. Г.— Усп. хим., 1967, 36, вып. 2, 204.
29. Привалко В. П.— В кн.: Структурные особенности полимеров.— Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
30. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров.— М.— Л.: Химия, 1977.
31. Волкова Т. И., Баранова Б. Г.— В кн.: Новое в методах исследования полимеров/Под ред. Роговина З. А. и Зубова В. П.— М.: Мир, 1968.
32. Дануссо Ф.— Усп. хим., 1970, 39, вып. 3, 504.
33. Зубов П. И. и др.— Коллоид. ж., 1967, 29, 266.
34. Каргин В. А. и др.— Высокомолек. соед., 1969, 11А, вып. 2, 329.
35. Андриянова Г. П. Физико-химия поллюлефинов.— М.— Л.: Химия, 1974, с. 143.

36. Соголова Т. И.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров — М.—Л.: Химия, 1970, с. 232.
37. Тейтельбаум Б. Я., Антошина Н. П.— Усп. хим., 1967, 35, 142.
38. Березкин В. Г., Генкин А. Н.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 6, 1136.
39. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров.— Киев: Наукова думка, 1976.
40. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин.— М.—Л.: Химия, 1973, гл. 6.
41. Rochow T. G., Rochow E. G. Resinography. N.—Y, 1976.
42. Волокна из синтетических полимеров.— М.: ИЛ, 1957.
43. Трелоар Л. Физика упругости каучука.— М.: ИЛ, 1953, гл. 8.
44. Дюрелли А., Райли У. Введение в фотомеханику.— М.: Мир, 1970.
45. Остер Г., Нишийма Я.— Хим. и технол. полим., 1965, № 4, 70.
46. Нурмухаметов Р. Н., Бондарева Л. В. и др.— Высокомолек. соед. 1964, 6, № 8, 1411.
47. Луцейкин Т. А. Полимерные электреты — М.—Л.: Химия, 1976.
48. Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е.— М.—Л.: Химия, 1976, гл. 4.
49. Ребиндер П. А., Владелец И. Н.— В кн.: Проблемы физико-химической механики и пористых структур и материалов.— Рига: Зинатне, 1967, с. 5.
50. Перов Б. В., Гудимов М. М. Ориентированное органическое стекло.— М.: Оборонгиз, 1961.
51. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров.— М.—Л.: Химия 1977.
52. Современные композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. и Крока Р.— М.: Мир, 1970.
53. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров.— М.—Л.: Химия 1974.
54. Туманова А. Т. Монокристаллические волокна и армированные ими материалы.— М.: Мир, 1973.
55. Андреевская Г. Д. Высокоориентированные стеклопластики — М.—Л.: Наука, 1966.
56. Тихомиров В. Б. Химическая технология производства нетканых материалов.— М.: Легкая индустрия, 1971.
57. Натансон Э. М., Брык М. Т.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 8, 1465
58. Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Эластичные магнитные материалы.— М.—Л.: Химия, 1976.

ПРИРОДА РАСТВОРОВ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА
РАСТВОРЕНИЯ [1, 2]

Растворы полимеров и лиофобные золи обладают следующими общими свойствами

- 1) малой скоростью диффузии растворенных частиц и неспособностью их проникать через полупроницаемую мембрану;
- 2) медленным течением всех процессов, происходящих в растворе
- 3) влиянием малых добавок посторонних веществ на свойства растворов

Некоторые специфические свойства высокомолекулярных веществ, такие, как растворение с предварительным набуханием и высокая вязкость растворов, исследователи коллоидных систем раньше объясняли сильным взаимодействием диспергированных частиц с растворителем. За повышенное «сродство» указанных частиц с растворителем такие растворы были названы лиофильными, чем и подчеркивалось их отличие от лиофобных зольей, где подобное «сродство» отсутствовало. Подразделяя коллоидные системы на лиофобные и лиофильные, исследователи не видели принципиального различия между этими двумя системами, считая, что в том и другом случае кинетически независимыми частицами в растворе являются не молекулы, а кристаллические образования (мицеллы), состоящие из большого числа молекул. Другими словами, при получении коллоидных растворов процесс диспергирования заканчивается на стадии образования мицелл и не доходит до полного отделения всех молекул растворенного вещества друг от друга.

Другой точки зрения на природу растворов высокомолекулярных соединений придерживался Штаудингер, считавший, что в разбавленных растворах эти вещества находятся в виде отдельных макромолекул. Некоторое сходство в свойствах обычных (мицеллярных) коллоидных растворов и растворов полимеров, по его мнению, объясняется огромными размерами макромолекул, достигающих величины коллоидных частиц. Но вещества, образующие мицеллярные коллоидные растворы, при перемене растворителя нередко дают нормальные, истинные растворы. Например, мыло с водой образует коллоидные системы, а со спиртом — истинные растворы. Растворы высокомолекулярных соединений всегда отли-

чаются от растворов низкомолекулярных веществ независимо от природы растворителя. Следовательно, не мицеллы, а сами макромолекулы сообщают таким растворам свои особые свойства.

Хотя представление Штаудингера о растворах высокомолекулярных соединений как об истинных растворах было в основном верным, он ошибочно утверждал, что макромолекулы в растворе обладают формой вытянутых палочек.

Растворы полимеров как истинные растворы Для того чтобы легче было решить вопрос, являются ли растворы высокомолекулярных соединений коллоидными или истинными растворами, коротко остановимся на отличии этих систем друг от друга.

Истинные растворы представляют собой термодинамически устойчивые равновесные системы, так как они образуются самопроизвольно (при простом смешивании их компонентов), причем растворение сопровождается уменьшением свободной энергии. Поскольку истинные растворы находятся в состоянии равновесия, концентрация их не меняется со временем. При очень медленных, трудно обнаруживаемых изменениях в системе нелегко установить, является она равновесной или нет. Для доказательства наличия истинного равновесия в этом случае исходят из положения, что состояние равновесия не зависит от пути достижения его.

У истинных растворов всякое произвольно взятое состояние полностью определяется температурой, давлением и составом раствора. При этом безразлично, каким образом было достигнуто такое состояние: путем ли разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания. Увеличивая концентрацию раствора и снова разбавляя его, нагревая и снова охлаждая и т. д., мы опять возвращаемся к исходному состоянию раствора. Другими словами, все процессы в истинных растворах протекают совершенно обратимо, что является решающим признаком истинного характера раствора.

Коллоидный же раствор не образуется самопроизвольно, ибо получение его требует постороннего вмешательства и соблюдения специальных условий для достижения нужной степени диспергирования. Такой раствор «старее», в нем со временем меняются размеры диспергированных частиц. Наиболее устойчивым, равновесным состоянием является не золь, а осадок, полностью отделившийся от дисперсионной среды. Для придания коллоидному раствору известной устойчивости обязательно введение в него трясего компонента — стабилизатора. Хотя осадок образуется самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, обратный процесс требует специального диспергирования, связанного с увеличением свободной энергии системы. Таким образом, коллоидные растворы в отличие от истинных агрегатно и термодинамически неустойчивы и представляют собой необратимые системы.

Как показали многочисленные исследования, в особенности работы В. А. Каргина с соотр., растворы высокомолекулярных соединений могут храниться очень долго без изменения своих свойств, образуясь самопроизвольно и являясь обратимыми системами,

т. е. у них наблюдаются все признаки, свойственные истинным растворам.

Отсюда, однако, вовсе не следует, что полимеры вообще не способны давать коллоидные растворы. Латексы представляют собой типичные коллоидные системы. Как и обычные лиофобные коллоиды, они являются термодинамически неравновесными, устойчивость их обуславливается введением третьего компонента — эмуль-

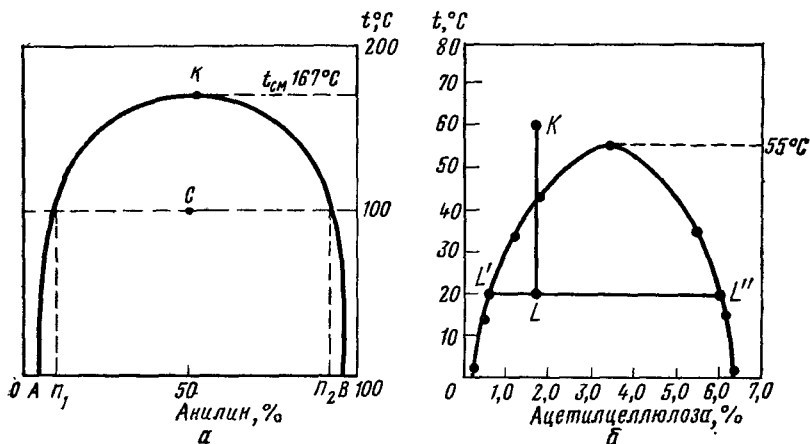


Рис. 143. Диаграмма состояния системы анилин — вода (а) и системы ацетилцеллюлоза — хлороформ (б)

гатора, дисперсная фаза состоит из одинаково заряженных мицелл, а коагуляция достигается добавлением электролита. Подобно тому как гидрофильный хлористый натрий дает истинные растворы с водой и коллоидные растворы с бензолом, по отношению к которому эта соль лиофобна, гидрофобный каучук образует коллоидные растворы с водой, а истинные растворы — с бензолом. Следовательно, как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные соединения дают истинные или коллоидные растворы в зависимости от того, является диспергированная фаза лиофобной или лиофильной по отношению к дисперсионной среде.

Процесс растворения аморфных полимеров во многом напоминает смешение обычных жидкостей, что естественно, так как такие полимеры могут находиться только в жидком фазовом состоянии.

На рис. 143 сопоставлены диаграммы состояния систем анилин — вода и ацетилцеллюлоза — хлороформ. Если один из компонентов первой системы взят в не слишком большом избытке и температура не слишком высока, то смесь после взбалтывания разделяется на два слоя, причем нижний представляет собой насыщенный раствор воды в анилине, а верхний — насыщенный раствор анилина в воде. Ниже 167°C на диаграмме каждой температуре соответствуют два состава, отвечающих концентрациям анилина в верхнем и нижнем слоях. По мере повышения температуры растет растворимость анилина в воде и воды в анилине,

анилиновый слой обогащается водой (ветвь AK) и водный слой — анилином (ветвь BK), все меньше становится различие в составе двух слоев. При критической температуре смешения (точка K) слои оказываются тождественными, исчезает поверхность раздела и возникает гомогенная система.

Таким образом, всякая точка, находящаяся вне области AKB , дает температуру и концентрацию гомогенного, однофазного раствора; любая точка C внутри этой области отвечает двум фазам, концентрация анилина в которых при рассматриваемой температуре t_1 равна n_1 и n_2 . То или иное фазовое состояние может быть достигнуто путем разбавления или концентрирования раствора, охлаждения или нагревания его и т. д. При заданной температуре мы получим во всех случаях одну и ту же концентрацию анилина в каждой фазе.

Все сказанное для системы анилин — вода справедливо для системы ацетилцеллюлоза — хлороформ. Выше 55°C система однофазная, ниже этой температуры она разделяется на два слоя, причем каждой температуре соответствует точно определенная концентрация полимера в каждой фазе. Процесс строго обратим, и свойства системы не зависят от способа достижения равновесия.

Обе рассмотренные системы подчиняются правилу фаз, на основании которого между числом фаз r , количеством компонентов m и числом степеней свободы F существует следующая зависимость:

$$F = m + 2 - r.$$

В разобранных нами двухкомпонентных системах максимальное значение F при минимальном количестве фаз ($r=1$) равняется 3, т. е. число переменных величин, полностью определяющих состояние системы, которые можно произвольно изменять без нарушения количества фаз, будет $2+2-1=3$. Так как небольшие колебания атмосферного давления не влияют на состояние системы, отпадает одна степень и число степеней свободы становится равным двум, т. е. остаются два переменных параметра: температура и концентрация. И действительно, вне области AKB (рис. 143) однофазность сохраняется при любых произвольных изменениях температуры и концентрации для обеих рассмотренных систем. Внутри области AKB имеются уже две фазы:

$$F = 2 + 2 - 2 - 1 = 1;$$

в этой области произвольное изменение концентрации без изменения числа фаз невозможно, так как оба слоя представляют собой насыщенные растворы. Увеличение или уменьшение количества одного из компонентов при постоянной температуре приведет лишь к изменению соотношения слоев. Концентрация уже не является независимой величиной и может быть изменена только путем повышения или снижения температуры. Остается одна степень свободы в полном соответствии с правилом фаз. Аналогичными иссле-

дованиями была доказана применимость правила фаз ко многим другим высокомолекулярным системам*.

Ассоциация в растворах полимеров. Принципиальное отнесение растворов полимеров к истинным растворам, к равновесным системам не означает, что эти растворы всегда находятся в равновесии. Вследствие хаотического движения молекулы истинного раствора часто сталкиваются друг с другом, соединяясь под действием межмолекулярных сил в агрегаты, или *ассоциаты* (такая ассоциация имеет место также у некоторых чистых жидкостей). Наиболее часто встречающееся число молекул в ассоциате называется *средней степенью ассоциации*.

В бесконечно разбавленных растворах, где вероятность столкновения диспергированных частиц мала, растворенное вещество находится только в виде отдельных молекул, но с повышением концентрации эта вероятность растет и, следовательно, растут количество и размеры ассоциатов. По мере возрастания концентрации увеличивается средняя степень ассоциации, которая при достижении некоторой критической концентрации становится настолько большой, что происходит выделение новой фазы (осаждение, расслоение).

Сильное влияние на ассоциацию оказывает температура. Если кинетическая энергия (тепловое движение) молекул превышает энергию взаимного притяжения их в ассоциате, то последний распадается. Возрастание температуры, усиливающее тепловое движение, уменьшает ассоциацию, а понижение, наоборот, благоприятствует образованию ассоциатов, увеличению их числа и размеров. При достаточно низких температурах средняя степень ассоциации так увеличивается, что происходит расслоение, как, например, в рассмотренной выше системе анилин — вода.

Образование и распад ассоциатов при изменении концентрации и температуры протекают обратимо, т. е. при заданных температурах и концентрации раствора средняя степень ассоциации является строго определенной величиной. Именно в обратимом характере возникновения и разрушения ассоциатов кроется причина обратимости всех процессов, протекающих в истинных растворах.

Ассоциаты принципиально отличаются от мицелл тем, что они непрерывно меняют свои размеры, образуясь и распадаясь под влиянием теплового движения. Одни и те же молекулы входят в состав то одного ассоциата, то другого. Следовательно, речь может здесь идти только о среднестатистических размерах и периодах существования таких частиц. Мицеллы состоят из значительно большего количества молекул и отделены от дисперсионной среды физической поверхностью раздела; изменение состава мицеллы

* В так называемых «плохих» растворителях макромолекулы свернуты в компактные клубки сравнительно большого диаметра с явно выраженной межфазной поверхностью и, по мнению П. А. Ребиндера и некоторых других исследователей, должны рассматриваться, как частицы отдельной фазы, имеющие признаки коллоидных частиц.

не происходит непрерывно, и все молекулы, участвующие в ее образовании, принадлежат одной этой частице. Так как молекулы лиофобны по отношению к дисперсионной среде, они могут оторваться от мицеллы только в том случае, если они перейдут в осадок. С этой точки зрения они являются постоянно существующими частицами. Наконец, коллоидные частицы всегда стремятся к необратимым превращениям.

Ассоциаты высокомолекулярных соединений существенно отличаются от своих низкомолекулярных аналогов тем, что одна и та же макромолекула благодаря гибкости и большим ее размерам может одновременно входить в состав нескольких ассоциатов разными своими участками. В то время как период жизни ассоциатов в растворах низкомолекулярных соединений очень мал (примерно 10^{-10} с), у высокомолекулярных систем, у которых подвижность макромолекул невелика, этот период значительно больше.

Если отрыв и присоединение маленьких молекул к ассоциатам происходят очень быстро, то у больших молекул эти процессы протекают очень медленно. Поэтому при переходе от одной концентрации полимера и температуры к другим равновесное значение степени ассоциации устанавливается не сразу, а только по истечении достаточно длительного промежутка времени. В течение этого периода, представляющего собой уже знакомое нам время релаксации, раствор будет находиться в неравновесном состоянии и в нем произойдут медленные самопроизвольные изменения, что отразится на скорости диффузии, вязкости, времени перехода из одной фазы в другую (расслоение) и на других свойствах, связанных с размерами ассоциатов. Например, если охладить приготовленный при 65°C гомогенный раствор ацетилцеллюлозы в хлороформе до 20°C , расслоение системы наступит только через несколько суток; даже после этого еще долго будет происходить изменение состава обоих слоев до окончательного установления равновесия. Точно так же в быстро охлажденном растворе полимера будет медленно нарастать вязкость.

На величину вязкости иногда оказывают очень сильное влияние незначительные количества минеральных веществ, часто сопутствующих полимерам. Например, примеси солей кальция и его окиси резко повышают вязкость растворов эфиров целлюлозы, а в некоторых случаях вызывают их застудевание.

Описанные явления, по мнению ряда авторов, вызваны сшиванием цепей полимера между собой за счет взаимодействия соединений кальция с концевыми группами макромолекул, что приводит к увеличению размеров растворенных частиц или к возникновению нерастворимых сетчатых образований (структурирование). Так как при этом затрагиваются только концевые группы, содержание которых в огромной макромолекуле очень мало, сшивание требует очень незначительного количества упомянутых примесей. Как установили В. А. Каргин и Е. А. Винецкая, после удаления этих низкомолекулярных веществ из растворов полимеров указанные аномалии исчезают.

Поэтому все измерения, цель которых состоит в сравнении растворов различных полимеров, должны проводиться не сразу после охлаждения, нагревания, упаривания, введения новых добавок и т. д., а лишь после того, как свойства перестали изменяться. Для достижения такого состояния в концентрированных растворах, у которых диффузия макромолекул затруднена, может потребоваться несколько месяцев. Поэтому при научных исследованиях предпочитают работать с разбавленными растворами, где равновесие устанавливается значительно быстрее. На производстве же значение указанных факторов особо велико, ибо там широко применяются концентрированные растворы (резиновый клей, прядильные растворы, лаки и т. д.).

Кинетика набухания и растворения полимеров. Несмотря на известное сходство между смещением обычных жидкостей и растворением высокомолекулярных соединений, существуют и отличия, связанные с огромными размерами макромолекул. При осторожном нанесении на поверхность воды слоя спирта молекулы его будут проникать в водную фазу, а молекулы воды — в спиртовую до тех пор, пока обе фазы не станут тождественными и не произойдет полное смешение двух жидкостей. Скорость проникновения молекул спирта в воду и молекул воды в спирт приблизительно одинакова, так как эти частицы близки по размерам. Кроме того, вследствие большой скорости диффузии молекул, обусловленной их относительно малой величиной, смешение протекает быстро.

У макромолекул скорость диффузии намного меньше, чем у небольших молекул растворителя, которые поэтому проникают в полимерную фазу гораздо быстрее, чем макромолекулы в растворитель. При этом у аморфных полимеров, вследствие теплового движения звеньев сравнительно неплотно упакованных макромолекул с более или менее изогнутыми цепями, периодически образуется между цепями «свободное» пространство, куда и проникают маленькие молекулы растворителя. Затем начинаются сольватация, разрушение связи между отдельными участками макромолекул с выделением теплоты (теплота набухания), раздвигание сегментов и звеньев, а потом и целых цепей, в результате растет объем полимерного образца. Этот процесс увеличения объема высокомолекулярного соединения благодаря проникновению в него низкомолекулярного растворителя называется *набуханием*. Набухший полимер, таким образом, представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в высокомолекулярной.

Набухание отличается от обычного смешения жидкостей тем, что процесс протекает «односторонне» вследствие огромной разности в скоростях диффузии высокомолекулярного и низкомолекулярного веществ. В то время как полимер поглощает растворитель, макромолекулы еще не успевают переместиться в жидко-текущую фазу. Только после того как цепи достаточно отодвинуты друг от друга и ослаблено взаимодействие между ними, начинается диффузия макромолекул в фазу растворителя.

Весь процесс растворения полимера можно разделить на четыре этапа:

1) система гетерогенная — присутствуют фаза полимера и фаза низкомолекулярного растворителя;

2) система гетерогенная — одна фаза представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере (набухший полимер), а вторая — низкомолекулярную жидкость;

3) система гетерогенная — одна фаза является раствором низкомолекулярной жидкости в полимере, а вторая — раствором полимера в этой жидкости;

4) система гомогенная — в результате все большего проникновения макромолекул в низкомолекулярную жидкость обе фазы стали тождественными.

Растворение с предварительным набуханием наблюдается только у веществ с достаточно большой молекулярной массой, когда велика разница в скорости диффузии молекул смешиваемых веществ*.

Известно, что каучук, помещенный в бензин, сначала набухает и лишь потом переходит в раствор с образованием «резинового клея». Но если резко уменьшить молекулярную массу каучука путем деструкции, растворение произойдет без предварительного набухания.

Следует учесть, что собственно набуханию часто предшествует сокращение общего объема всей системы (контракция), обусловленное проникновением молекул растворителя в «пустоты» высокомолекулярной сетки.

Различают неограниченное и ограниченное набухание. В первом случае (растворение натурального каучука в бензине, полиметилметакрилата в бензоле) полимер поглощает жидкость, а потом при той же температуре постепенно переходит в раствор, т. е. осуществляются все четыре этапа растворения. При ограниченном набухании процесс практически останавливается на втором этапе независимо от времени пребывания полимера в растворителе. Так набухают при комнатной температуре хлоропеновый каучук в бензине и целлюлоза в воде. При этом иногда наблюдается растворение очень небольших количеств полимерной фазы, состоящей в большинстве случаев из примесей. Некоторые полимеры, ограниченно набухающие в каком-нибудь растворителе, растворяются в нем при повышении температуры, подобно тому как ограниченно смешивающиеся жидкости, образующие два слоя при низких температурах, при нагревании дают гомогенную систему (системы анилин — вода, желатин — вода).

* Глобулярные высокомолекулярные соединения, вследствие их способности сравнительно быстро диффундировать в фазу растворителя, также растворяются без набухания. Это обусловлено, по-видимому, относительно слабой связью между глобулами; тем, что значительная часть межмолекулярных сил расходуется на взаимное притяжение звеньев одной и той же макромолекулы, а не на взаимодействие ее с соседними макромолекулами.

Неограниченное набухание имеет много общего с неограниченным смешиванием жидкостей. Точно так же, как спирт и вода смешиваются в любых соотношениях с образованием гомогенного раствора, бензол с любыми количествами натурального каучука дает однофазную систему. Иначе говоря, в этих случаях нельзя считать насыщенный раствор одного из компонентов в другом.

Аналогия между ограниченным набуханием полимеров и ограниченным смешиванием жидкостей сохраняет свою силу только до тех пор, пока изменение температуры приводит к растворению полимера. На практике встречаются случаи ограниченного набухания и при повышенных температурах; так ведут себя вулканизированный каучук и другие сетчатые полимеры, у которых мостики, прочно связывающие между собой молекулярные цепи, не позволяют последним отделяться друг от друга и переходить в раствор. Но если расстояние между мостиками достаточно велико, молекулы растворителя, проникая в пространство между цепями, раздвигают гибкие отрезки их; при этом образуется студень. При наличии очень «густой» жесткой пространственной сетки (короткие мостики, близко расположенные друг к другу, жесткие отрезки), в которую не может диффундировать растворитель, полимер даже не набухает (эбонит).

Способность полимера набухать в тех или иных растворителях характеризуется степенью набухания α , представляющей собой количество растворителя в граммах, которое поглощает 1 г полимера на рассматриваемой стадии набухания при определенной температуре:

$$\alpha = \frac{M_2 - M_1}{M_1},$$

где M_1 — масса полимера до набухания; M_2 — масса набухшего полимера.

При ограниченном набухании расчет α проводится для предельного, максимального набухания при заданной температуре. О величине набухания можно также судить по объему поглощенной жидкости; в этом случае:

$$\alpha' = \frac{V_2 - V_1}{V_1},$$

где V_1 и V_2 — объемы исходного и набухшего полимера.

Графическая зависимость α и α' от времени t характеризуется более или менее крутым начальным подъемом, переходящим через некоторое время $t_{\text{макс}}$ в прямую, параллельную оси абсцисс (рис. 144). Другими словами, через время $t_{\text{макс}}$ достигается максимальная (предельная) степень набухания, после чего α перестает меняться. Время $t_{\text{макс}}$ неодинаково для различных систем (сравните кривые 1 и 2 на рис. 144).

В простейшем случае кинетика набухания может быть описана при помощи выражения, напоминающего уравнение реакции первого порядка:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K}{\delta} (V_{\infty} - V_t),$$

где dV — изменение объема набухающего полимера за время dt ; δ — первоначальная толщина его слоя; V_t — его объем через время t ; V_{∞} — предельный объем.

Таким образом, скорость набухания $\frac{dV}{dt}$ тем выше, чем дальше полимер находится от максимальной степени набухания, и тем ниже, чем больше δ . После того как V_t сравняется с V_{∞} , $\frac{dV}{dt}$ падает до нуля и набухание прекращается. Константа скорости K может быть определена из интегральной формы уравнения кинетики набухания; она зависит от природы полимера и растворителя, температуры, степени измельчения полимера, рН среды и ряда других факторов.

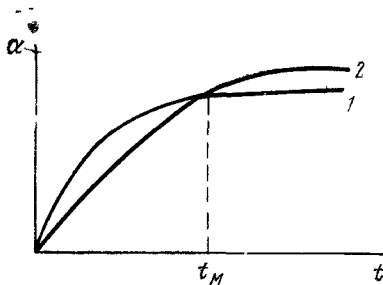


Рис. 144. Зависимость степени набухания от времени:
1 — быстро набухающий образец; 2 — медленно набухающий образец

Не следует смешивать между собой степень набухания и скорость набухания, которые могут по-разному меняться под влиянием указанных факторов. Например, повышение температуры обычно ускоряет набухание, но уменьшает степень набухания.

При сравнении набухаемости различных полимеров нужно пользоваться предельными значениями α , так как вследствие неодинаковых скоростей процесса более слабо набухающий полимер может иметь на начальных стадиях более высокое значение α , чем тот, который сильнее набухает. В частности, на рис. 144 видно, что хотя полимер 1 в начальный период набухает больше полимера 2, конечное значение α у него меньше.

Максимальная степень набухания наблюдается только в случае ограниченного набухания. При неограниченном набухании сначала происходит увеличение объема или массы полимера, а в дальнейшем — уменьшение их.

Набухание полимера может также проводиться в парах растворителя. К этому методу прибегают, когда опасаются проникновения загрязнений из растворителя в полимерную фазу.

На практике для оценки способности растворителя растворять или вызывать набухание того или иного полимера обычно руководствуются эмпирическим правилом — подобное растворяется в подобном, например, неполярные полимеры растворяются в неполярных растворителях, а полярные — в полярных. Кроме того, учитыва-

ется, что набухание зависит от плотности энергии когезии растворителя и достигает максимума, когда величина ее близка или равна плотности энергии когезии полимера.

При набухании полярных высокомолекулярных соединений в полярных растворителях тепловой эффект положителен, а в случае неполярных полимеров и растворителей он близок к нулю.

Если набухание ограничено стенками сосуда или какими-нибудь другими препятствиями, то может развиться очень большое давле-

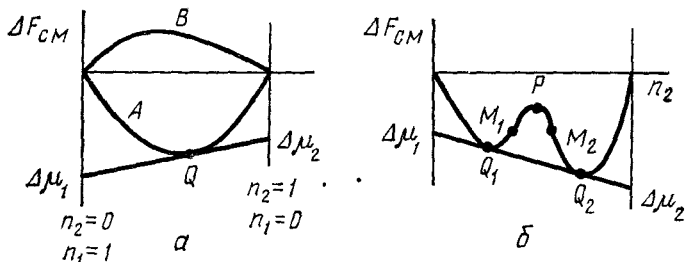


Рис. 145 Зависимость $\Delta F_{см}$ от состава смеси полимера с растворителем (схема):

а — полная взаимная растворимость (кривая А) и полная нерастворимость (кривая В), б — ограниченная растворимость

ние — давление набухания, величина которого определяется содержанием полимера в набухшем продукте: $P = p_0 C^k$, где k — константа (≈ 3), а p_0 — постоянная, зависящая от природы полимера, растворителя и температуры.

Термодинамика растворения. При постоянных температуре и давлении самопроизвольное растворение полимеров происходит только в том случае, когда

$$\Delta F_{см} = (\Delta H_{см} - T \Delta S_{см}) < 0,$$

где $\Delta F_{см}$, $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ — соответственно свободная энергия, энтальпия и энтропия смещения полимера с растворителем.

Для двухкомпонентных систем, где $n_1 + n_2 = 1$,

$$\Delta F_{см} = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2 = (1 - n_2) \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2 \quad (XI.1)$$

и

$$\Delta\mu_i = \overline{\Delta H}_i - T \overline{\Delta S}_i.$$

Здесь n_1 и n_2 — мольные доли растворителя и полимера; $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$, $\Delta\mu_i$ — соответствующие химические потенциалы; $\overline{\Delta H}_i$ и $\overline{\Delta S}_i$ — парциальные энтальпия и энтропия компонентов раствора.

При полной взаимной растворимости компонентов кривая А (рис. 145, а), представляющая собой графическую зависимость $\Delta F_{см}$ от состава раствора, вогнута вниз и система устойчива при любом соотношении компонентов. Если теперь дифференцировать уравнение (XI.1) по n_2

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{см}}{\partial n_2} \right)_{T, p} = -\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2,$$

умножить обе стороны этого равенства на n_2 и учесть, что $\Delta F_{\text{см}} = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2$, можно записать

$$\Delta F_{\text{см}} - n_2 \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{см}}}{\partial n_2} \right) = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2 - n_2 \Delta\mu_2 + n_2 \Delta\mu_1 = (n_1 + n_2) \Delta\mu_1,$$

но $n_1 + n_2 = 1$, следовательно,

$$\Delta\mu_1 = \Delta F_{\text{см}} - n_2 \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{см}}}{\partial n_2} \right). \quad (\text{XI.2})$$

Аналогично легко доказать, что

$$\Delta\mu_2 = \Delta F_{\text{см}} + n_1 \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{см}}}{\partial n_2} \right) \quad (\text{XI.3})$$

Из полученных для $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ выражений видно, что касательная, проведенная через любую точку Q кривой A (рис. 145), отсечет на осях ординат отрезки, численно равные $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$

В случае неполной растворимости (рис. 145, б) кривая имеет более сложную форму, при этом в точках P , Q_1 и Q_2 раствор становится с точки зрения разделения его на исходные компоненты, а в точке P он неустойчив по отношению к составам, отвечающим точкам Q_1 и Q_2 . В области $M_1 - P - M_2$ (M_1 и M_2 — точки перегиба) система абсолютно нестабильна, а в диапазонах $M_1 Q_1$ и $M_2 Q_2$ она находится в метастабильном состоянии

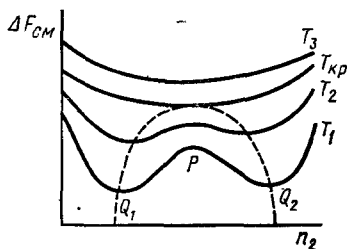


Рис. 146. Схема перехода системы от частичной к полной растворимости ($T_3 > T_{\text{кр}} > T_2 > T_1$)

Метастабильное состояние отвечает неустойчивому равновесию в данных условиях, но может сохраниться длительное время. Объясняется это тем, что возникновению новых фаз предшествует образование относительно нестабильных зародышей, происходящее за счет так называемых «гетерофазных» флуктуаций с возрастанием свободной энергии. Только после того как зародыши вырастут до определенных размеров (или будут внесены в раствор извне) и приобретут необходимую устойчивость, возможно самопроизвольное разделение системы на отдельные фазы.

При увеличении или уменьшении температуры кривая ограниченной растворимости может переходить в кривую типа A (рис. 145, а) за счет сближения, а затем слияния точек M_1 и M_2 (рис. 146); температура, при которой это происходит, представляет собой уже знакомую нам критическую температуру смешения (с. 481). Наоборот, если охлаждать раствор до $T_{\text{кр}}$ или более низких температур, может произойти разделение гомогенного раствора на две фазы. Иногда при этом одна из них выделяется в виде коацервата, т. е. образуются мельчайшие капли, равномерно распределенные в сплошной второй фазе. Так как точки Q_1 и Q_2 имеют общую касательную,

$$\Delta\mu'_1 = \Delta\mu'_1 \text{ и } \Delta\mu'_2 = \Delta\mu'_2,$$

т. е. две фазы будут сосуществовать в равновесии друг с другом ($\Delta\mu'_1$ и $\Delta\mu_2$ относятся к точке Q_1 , а $\Delta\mu''_1$ и $\Delta\mu''_2$ — к точке Q_2).

В точках минимума (Q_1 и Q_2 , см. рис. 145, б) и максимума (P) кривой ограниченной растворимости $\frac{\partial \Delta F_{см}}{\partial n_2} = 0$, а в точках перегиба M_1 и M_2 $\frac{\partial^2 \Delta F_{см}}{\partial n_2^2} = 0$;

кроме того, в максимуме еще соблюдается условие $\frac{\partial^2 \Delta F_{см}}{\partial n_2^2} < 0$. Поэтому между

точками M_1 и M_2 величина $\frac{\partial^2 \Delta F_{см}}{\partial n_2^2}$ должна проходить через минимум, где

$\frac{\partial^3 \Delta F_{см}}{\partial n_2^3} = 0$. При критической температуре все эти точки сливаются в одну, для которой

$$\frac{\partial \Delta F_{см}}{\partial n_2} = \frac{\partial^2 \Delta F_{см}}{\partial n_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta F_{см}}{\partial n_2^3} = 0.$$

Фазовое расслоение может наступать не только в результате понижения температуры, но и при повышении ее; например, этилцеллюлоза лучше растворяется в воде при охлаждении, чем при

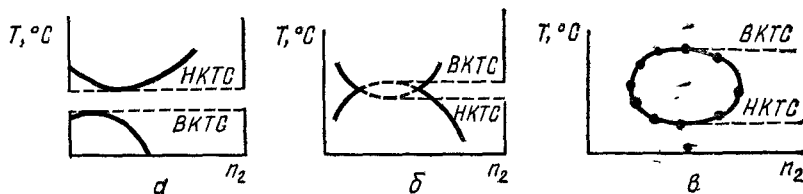


Рис. 147. Диаграммы состояния различных систем полимер — растворитель: а — наличие области полного смешения; б — отсутствие области полного смешения; в — система полиэтиленоксид — вода

нагревании. Возможны случаи, когда с возрастанием температуры взаимная растворимость компонентов раствора сначала увеличивается, а затем снова уменьшается. Например, на диаграмме состояния раствора полиизобутилена в алканах появляется наряду с рассмотренной ранее верхней критической температурой смешения (ВКТС), представляющей собой максимум на кривой, еще и нижняя критическая температура смешения (НКТС) — в минимуме.

В области между НКТС и ВКТС (рис. 147) компоненты раствора смешиваются полностью. Между тем необязательно, чтобы НКТС располагалась выше ВКТС, кривые могут перекрываться (отсутствует область полного смешения) или сливаться в замкнутый контур, как это видно на рис. 147, в. Взаимное расположение критических температур зависит от характера сил (дисперсионные, полярные и т. д.), действующих между полимером и растворителем; растворимость полимера в одном растворителе с увеличением температуры может повышаться, а в другом снижаться.

Тепловой эффект растворения полимеров. Как видно из выражения $\Delta F_{см} = (\Delta H_{см} - T \Delta S_{см}) < 0$, самопроизвольное растворение поли-

меров при постоянных температуре и давлении может протекать как в результате уменьшения энтальпии системы, так и вследствие возрастания энтропии ΔS . Растворение полярных полимеров в полярных растворителях сопровождается выделением тепла и, следовательно, $\Delta H < 0$. Например, В. А. Каргин и А. А. Тагер установили, что тепловой эффект растворения 1 г нитроцеллюлозы в достаточно большом объеме ацетона $Q = -\Delta H \approx 77$ Дж/г.

Выделение тепла при растворении объясняется в основном прочным связыванием молекул растворителя макромолекулами за счет межмолекулярных сил с образованием сольватных оболочек. Эти силы достаточно велики у полярных полимеров и растворителей и становятся еще больше, когда молекулы растворителей содержат группы, способные образовывать водородные связи (ОН, СООН, NH₂ и т. д.). Прочная связь молекул растворителя с цепями полимера возможна только в том случае, если

$$E_{1,2} > \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2} \quad \text{или} \quad 2E_{1,2} > E_{1,1} + E_{2,2}, \quad (\text{XI } 4)$$

где $E_{1,1}$, $E_{1,2}$, $E_{2,2}$ — соответственно энергии взаимодействия между молекулами растворителя, между молекулами растворителя и макромолекулами, между макромолекулами; $\frac{E_{1,2} + E_{2,2}}{2}$ — средняя энергия взаимодействия между макромолекулами и молекулами растворителя, взятыми в отдельности.

Следовательно, образование сольватной оболочки должно сопровождаться освобождением некоторого количества энергии, которая выделяется в виде тепла.

Действие межмолекулярных сил не ограничивается прочным связыванием дипольных молекул растворителя с полимерной молекулой, оно также приводит к ориентации и более плотной их упаковке вследствие сжатия растворителя в сольватной оболочке. Поэтому молекулы растворителя в сольватном слое несколько отличаются по своему поведению от тех, которые расположены дальше от макромолекулы. Благодаря быстрому убыванию энергии межмолекулярных сил с расстоянием (с. 27) это отличие наиболее заметно в первом молекулярном слое. Связь последующих слоев с макромолекулой менее прочна и постепенно ослабевает с расстоянием, что в известной мере сообщает сольватной оболочке диффузионный характер.

Растворитель в сольватной оболочке обладает меньшей упругостью пара, худшей растворяющей способностью, пониженной сжимаемостью, более низкой диэлектрической постоянной, повышенной плотностью и т. д. Любое из этих свойств растворителя в сольватной оболочке может быть использовано для установления степени сольватации, однако наилучшие результаты дает прямой метод, состоящий в непосредственном определении теплоты, выделяющейся при сольватации.

Как показали термохимические исследования растворов нитро-

целлюлозы в ацетоне В. А. Каргиным и С. П. Папковым и работа А. В. Думанского по теплоте набухания крахмала в воде, молекулы растворителя взаимодействуют своими полярными группами только с полярными группами полимера, и на каждую полярную группу его приходится одна молекула растворителя.

Эти и другие данные свидетельствуют о том, что теплота выделяется лишь при образовании мономолекулярного слоя, и поэтому только молекулы этого слоя прочно удерживаются полимерной молекулой.

В результате определения степени сольватации различными методами для большого числа полимеров и низкомолекулярных веществ в различных растворителях было установлено, что сольватация полимеров, если вести расчет на полярную группу или звено, существенно не отличается от сольватации низкомолекулярных соединений и не превышает одного слоя молекул. Неполярные участки полимеров, находящиеся между полярными группами макромолекулы, не связываются прочно с растворителем, не сольватируются.

Несмотря на относительно прочную связь молекул растворителя с полимером, у каждого центра сольватации устанавливается подвижное статистическое равновесие. Молекулы, связанные с центрами сольватации, время от времени отрываются от них и заменяются другими. Картина напоминает электрохимическое равновесие при ионизации полиэлектролитов или равновесие адсорбции—десорбции, от которого отличается отсутствием физической поверхности раздела. Благодаря статистическому характеру сольватации деление молекул растворителя на прочно связанные с полимером (сольватирующие) и «свободные» несколько условно.

Учитывая большую величину суммарных межмолекулярных сил, можно полагать, что величина $E_{2,2}$ очень велика. Еще в 1931 г. Бренстед, рассматривая растворение как процесс распределения полимера между двумя фазами, приложил к нему закон распределения Больцмана:

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{-\frac{\lambda}{RT}},$$

где C_1 и C_2 — концентрации полимера соответственно в фазе разбавленного раствора и в фазе концентрированного раствора (набухшего полимера); $\lambda = U_1 - U_2$ — разность внутренних энергий полимера в осадке и растворе, т. е. изменение энергии полимера при переходе из одной фазы в другую.

Согласно Бренстеду, такой переход (растворение) возможен только в том случае, если $U_1 < U_2$ и $\lambda < 0$. Считая вместе с Штаудингером, что макромолекулы похожи на жесткие палочки, Бренстед полагал, что изменение внутренней энергии этих жестких цепей во время перехода из одной фазы в другую складывается аддитивно из приращений внутренней энергии отдельных звеньев.

Помимо того что не изменение внутренней энергии, а изменение свободной энергии является мерой способности вещества самопро-

извольны растворяться (рассеиваться в растворителе), необходимо отметить, что аддитивность энергий звеньев может иметь место только у жестких палочкообразных макромолекул, где энергия отрыва друг от друга двух палочек, состоящих из n звеньев, действительно в n раз больше энергии отрыва двух звеньев соседних цепей. Далее, при наличии такой аддитивности интегральная теплота растворения должна быть больше при образовании разбавленных растворов, чем концентрированных, так как с этой точки зрения в первом случае большее количество полимера распалодось бы на отдельные молекулы, чем во втором. Наконец, теплота растворения зависела бы от молекулярной массы полимера. Вместе с тем исследования В. А. Каргина и А. А. Тагер по растворению нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы в ацетоне показали, что изменение концентрации растворов даже в 8—20 раз мало влияет на теплоту растворения. Аналогичные результаты были получены Липатовым с сотр. для других полимерных систем; кроме того, они доказали, что изменение молекулярной массы в два раза и более практически не отражается на теплоте растворения.

Независимость теплоты растворения от концентрации и молекулярной массы свидетельствует о том, что цепи при растворении раздвигаются не одновременно по всей длине, а постепенно по звеньям и группам звеньев, подобно тому как это происходит при течиении расплавленных полимеров. Если связь между цепями нарушается в одном месте, то она сохраняется в другом. Полимерная молекула ведет себя в известной степени как сочетание большого числа сравнительно небольших молекул, звеньев, для каждого из которых $E_{2,2}$ — действительно малая величина. Именно поэтому теплота растворения определяется не размером макромолекулы, а величиной независимо отрывающихся ее участков.

Эта точка зрения подтверждается многочисленными экспериментальными фактами. Теплота смещения каучука с бензолом равна теплоте смещения жидких углеводородов с тем же бензолом. Многие полимеры растворяются в собственном гидрированном мономере или димере с нулевым тепловым эффектом (растворение полиизобутилена в изооктане, поливинилацетата в этилацетате и т. д.). Так как цепи макромолекулы гибкие и поведение ее звеньев в известной мере независимо, то в энергетическом отношении безразлично, находится ли рядом со звеном одной макромолекулы такое же звено второй макромолекулы или совершенно «свободная» молекула, обладающая таким же строением, как у звена. Таким образом, при растворении полимера в собственном гидрированном мономере

$$E_{1,1} = E_{2,2} = E_{1,2}$$

и

$$Q = -E_{1,1} - E_{2,2} + 2E_{1,2} = 0.$$

Для полимеров очень большой молекулярной массы, как полистирол, у которых плотность упаковки молекулы несколько меньше, чем у низкомолекулярных полимергомологов и гидрированных моно-

меров (у полистирола — этилбензол), растворение полимера все же сопровождается известным тепловым эффектом.

Как показали экспериментальные исследования растворов неполярных полимеров, степень их сольватации близка к нулю. У таких растворов (например, раствор дивинилового каучука в CCl_4) $\Delta H \approx 0$, а иногда даже превышает нуль, так как величина ΔH зависит в основном от сольватации.

Растворение с нулевым или отрицательным тепловым эффектом может быть объяснено только возрастанием энтропии системы, увеличением ее вероятности при смешении компонентов раствора и взаимной диффузией их.

Статистическая теория П. Флори. П. Флори и М. Хаггинс получили выражение для энтропии смешения при атермическом растворении ($\Delta S_{\text{см ид}}$), пользуясь в качестве модели раствора так называемой квазикристаллической решеткой; они при этом делали ряд упрощающих допущений, среди которых наиболее существенны следующие

1. Ячейки решетки содержат или молекулу растворителя (гидрированный мономер), или звено свободносочлененной цепи, которые могут обмениваться местами.

2. Увеличение вероятности состояния макромолекулы при растворении обусловлено только перестановкой молекул растворителя или звеньев макромолекулы.

Далее, учитывая, что в жидком растворе, как и в обычной жидкости, отсутствует дальний порядок, характерный для кристаллических тел, и что «центры упорядоченности» меняют свое местонахождение (с. 400), П. Флори и М. Хаггинс ввели дополнительно среднее координационное число $\bar{\sigma}$, и после соответствующих расчетов и преобразований [1, гл. 12] пришли к уравнению

$$\Delta S_{\text{см ид}} = -R (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2), \quad (\text{XI.5})$$

где n_1 и n_2 — число молей растворителя и полимера; $\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2}$ и

$\Phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2}$ — соответствующие объемные доли; x — степень полимеризации, R — газовая постоянная. Таким образом, в случае атермического растворения

$$\Delta F_{\text{см}} = -T \Delta S_{\text{см}} = RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2). \quad (\text{XI.6})$$

Дифференцирование этого выражения соответственно по n_1 и n_2 дает значения парциальной энтропии смешения компонентов:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_1} = -R \ln (1 - \Phi_2) - R \left(1 - \frac{1}{x}\right) \Phi_2; \quad (\text{XI.7})$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_2} = -R \ln (1 - \Phi_1) + R (x - 1) \Phi_1.$$

Разлагая член $\ln(1 - \Phi_2)$ в уравнении (XI.7) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами ряда, получаем для очень разбавленных растворов, где Φ_2 очень мала и намного меньше x :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_1 &= -R \left(-\Phi_2 - \frac{\Phi_2^2}{2} \right) - R \left(\Phi_2 - \frac{\Phi_2}{x} \right) = R \left(+\Phi_2 + \frac{\Phi_2^2}{2} - \Phi_2 \right) = \\ &= R \frac{\Phi_2^2}{2} = \frac{1}{2} R \Phi_2^2, \end{aligned} \quad (\text{XI.8})$$

что с учетом множителя ψ_1 — характеристики растворителя, включающего и величину $1/2$ из (XI.8), приводит к следующему общему выражению для $\Delta \bar{S}_1$ раствора:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \psi_1 \Phi_2^2. \quad (\text{XI.9})$$

В большинстве случаев равенство (XI.7) не соблюдается и необходимо учитывать тепловой эффект растворения (смещения), который согласно рассмотренной модели равен

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta E_{1,2} \rho_{1,2}, \quad (\text{XI.10})$$

где $\Delta E_{1,2} = \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2} - E_{1,2}$ [ср. с (XI.4)] — энергия, выделяющаяся при одном контакте звено — молекула растворителя;

$$\rho_{1,2} = \bar{\sigma} N_1 \Phi_2 \quad (\text{XI.11})$$

(N_1 — число молекул растворителя, а $\bar{\sigma}$ — среднее координационное число, упомянутое выше).

Подставляя значение $\rho_{1,2}$ в (XI.10) и вводя параметр взаимодействия Флори — Хаггинса χ , учитывающий избыточную энергию межмолекулярного взаимодействия на 1 моль растворителя:

$$\chi = \frac{\bar{\sigma} \Delta E_{1,2}}{kT} \quad \text{или} \quad \bar{\sigma} \Delta E_{1,2} = \chi kT,$$

можно записать

$$\Delta H_{\text{см}} = \chi kT N_1 \Phi_2 = \chi RT n_1 \Phi_2.$$

После замены $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ [см. уравнение (XI.5)] в выражении для свободной энергии смешения получаем

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{см}} &= \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}} = \chi RT n_1 \Phi_2 + RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) = \\ &= RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2), \end{aligned} \quad (\text{XI.12})$$

что дает при дифференцировании химические потенциалы компонентов в растворе:

$$\Delta \mu_1 = \frac{\partial \Delta F_{\text{см}}}{\partial n_1} = RT \left[\ln(1 - \Phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \right]; \quad (\text{XI.13})$$

$$\Delta \mu_2 = \frac{\partial \Delta F_{\text{см}}}{\partial n_2} = RT [\ln \Phi_2 - (x - 1)(1 - \Phi_2) + \chi x (1 - \Phi_2)^2].$$

Если теперь разлагать член $\ln(1 - \Phi_2)$ уравнения (XI 13) в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами ряда и учитывая, что $(1 - \frac{1}{x})\Phi_2 \approx \Phi_2$ и $\Delta S_1 = R\psi_1\Phi_2^2$ [см (XI 9)], можно записать

$$\Delta\mu_1 = RT \left[-\Phi_2 - \frac{\Phi_2^2}{2} + \Phi_2 + \chi\Phi_2^2 \right] = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi_2^2 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = \\ = \Delta\bar{H}_1 - RT\psi_1\Phi_2^2,$$

откуда

$$\Delta\bar{H}_1 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi_2^2 + RT\psi_1\Phi_2^2 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} + \psi_1 \right) \Phi_2^2 = RTk_1\Phi_2^2,$$

где $k_1 = \chi - 1/2 + \psi_1$

Сопоставив равенства $\Delta\bar{H}_1 = RTk_1\Phi_2^2$ и $\Delta\bar{S}_1 = R\psi_1\Phi_2^2$ с выражением $k_1 = \chi - 1/2 + \psi_1$, которое можно переписать следующим образом:

$$\chi = 1/2 - (\psi_1 - k_1),$$

легко убедиться в том, что параметр взаимодействия χ включает энергетический член k_1 и энтропийный ψ_1 . Отношение

$$\frac{\Delta\bar{H}_1}{\Delta\bar{S}} = \frac{RTk_1\Phi_2^2}{R\psi_1\Phi_2^2} = \frac{k_1}{\psi_1} \quad T = \theta,$$

имеющее размерность температуры (k_1 и ψ_1 безразмерны), получило название *характеристической температуры*, или *температуры Флори* (θ -температура).

Из равенства $\frac{k_1}{\psi_1} T = \theta$, приведенного к виду

$$k_1 = \frac{\theta}{T} \psi_1, \quad (\text{XI 14})$$

следует, что при θ -температуре ($T = \theta$)

$$k_1 = \psi_1 \quad \text{и} \quad \chi = 1/2 - (\psi_1 - k_1) = 1/2.$$

Кроме того, как видно из следующих преобразований

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT(k_1 - \psi_1)\Phi_2^2 = \\ = -RT(\psi_1 - k_1)\Phi_2^2 = -RT\left(\psi_1 - \frac{\theta}{T}\psi_1\right)\Phi_2^2 = -RT\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\Phi_2^2,$$

при θ -температуре $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = 0$, т е химический потенциал растворителя в растворе (μ_1) и в чистом виде (μ_1^0) совпадает. Другими словами, в таких условиях раствор полимера ведет себя подобно идеальному и свободная энергия смешения в первом приближении численно равна идеальной. Вместе с тем не выполняются, как правило, другие условия идеальности, такие как $\Delta H_{см} = 0$, аддитивность объемов компонентов раствора, равенство $\Delta S_{см}$ идеаль-

ной энтропии смешения и т. д. Поэтому раствор полимера при θ -температуре следует считать скорее квазиидеальным, а не идеальным

Необходимо отметить, что в рассмотренных теоретических выводах не учтены полидисперсность полимера, сжатие системы при смешении, неравномерность распределения макромолекул и их звеньев (сегментов) по объему раствора. Кроме того, теория П. Флори и М. Хаггинса, использующая упрощенную физическую модель, не предсказывает существования нижней критической температуры смешения и связанной с ней второй θ -температуры*. Тем не менее, если концентрация раствора не слишком низка, указанная теория достаточно хорошо описывает термодинамику растворов высокомолекулярных соединений. В частности, она правильно отражает зависимость $T_{кр}$ от степени полимеризации \bar{x} ; в этом можно убедиться, продифференцировав уравнение (XI 13) и приравняв к нулю первую и вторую производные $\Delta F_{см}$ по Φ_2 (условия в критической точке с учетом того, что $\Phi_1 + \Phi_2 = n_1 + n_2 = 1$; см выше), что после преобразований приводит к следующим выражениям для критических значений объемной доли и параметра χ :

$$\Phi_{2\text{ кр}} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}}; \quad \chi_{кр} = \frac{(1 + \sqrt{x})^2}{2x}. \quad (\text{XI.16})$$

Заменив k_1 в равенстве $\chi_{кр} = 1/2 - (\psi_1 - k_1)$ на $\frac{\theta\psi_1}{T_{кр}}$ (XI.14), получаем

$$\chi_{кр} = \frac{1}{2} - \psi_1 + \frac{\theta\psi_1}{T_{кр}} = \frac{(1 + \sqrt{x})^2}{2x},$$

откуда

$$\frac{1}{T_{кр}} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \right) \right]$$

Полученное уравнение согласуется с наличием прямолинейной зависимости $1/T_{кр}$ от $(1/2x + 1/\sqrt{x})$, найденной экспериментально для ряда полимеров. Кроме того, оно показывает, что при $x \rightarrow \infty$ значение $1/T_{кр} = 1/\theta$ и $T_{кр} = \theta$, т. е. θ -температура отвечает критической температуре смешения для полимера с бесконечно большой молекулярной массой.

Реальная энтропия смешения может быть вычислена из соотношения

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T},$$

* Новая теория П. Флори, где учтены исследования И. Пригожина, Д. Паттерсона и др., частично устраняющие эти недостатки, лучше согласуется с экспериментом

если известны экспериментальные значения ΔH и ΔF . Величина $\Delta\mu_1$ определяется путем измерения упругости пара растворителя над раствором (p_1) и над чистым растворителем (p_0) по формуле

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_0}.$$

Из соотношения $\Delta\mu_2 = - \int \frac{n_1}{n_2} \partial \Delta\mu_1$ находят $\Delta\mu_2$. Изменение свободной энергии всей системы рассчитывают по выражению

$$\Delta F = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2.$$

Исходя из рассмотренной выше статистической теории растворов, П. Флори и И. Ренер вывели для случая ограниченного набухания сетчатых полимеров следующее уравнение, которое связывает $\Delta\mu_1$ с величиной M_c , представляющей собой молекулярную массу отрезка цепи между двумя узлами сетки и характеризующей частоту ее:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1 \Phi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left(\Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f} \right) \right],$$

где Φ_2 — объемная доля полимера в набухшем образце; d_2 — плотность полимера; \bar{V}_1 — парциальный объем растворителя, а f — функциональность сетки, которая во многих случаях равна 4.

При равновесном набухании $\Delta\mu_1 = 0$ и, следовательно, вся правая часть уравнения тоже равна нулю. Используя это и определив параметр χ , например, осмометрическим методом, можно вычислить M_c . При применении ее следует, однако, учитывать, что M_c не относится к реально существующему мостику, обязательно соединяющему две макромолекулы, а является лишь усредненной качественной характеристикой сетки, так как во время сшивания поперечные связи могут возникать и между более крупными структурными образованиями.

Как показало изучение растворов ряда полимеров, экспериментальные значения $\Delta\bar{S}_1$ гораздо больше идеальных, особенно для неполярных веществ; в частности, у системы каучук — толуол они в сотни раз больше. Величина $\Delta\bar{S}_2$ для каучука также во много раз больше $\Delta\bar{S}_2$, ид и резко возрастает при разбавлении.

Такое аномальное поведение растворов полимеров, как и многие другие особенности этих веществ, связано с гибкостью цепных молекул, с их способностью принимать в растворе всевозможные конформации, обладающие близкими значениями внутренней энергии. Это и приводит к резкому возрастанию термодинамической вероятности и, следовательно, энтропии системы.

При переходе от растворов к твердому полимеру количество конформаций резко падает вследствие усиливающегося взаимодействия между макромолекулами, ограничивающего внутреннее вращение. Следовательно, в растворе число возможных конформаций гораздо больше, чем в твердом состоянии, этим и объясняется столь резкое возрастание энтропии при растворении.

У полярных полимеров с очень жесткими цепями (поливиниловый спирт, белки) значительно сокращается количество возможных конформаций цепей, причем величина энтропии приближается к идеальной. Поэтому решающую роль при растворении играет не энтропийный фактор, а энергетический. Уменьшение энтропии во втором случае (табл. 16) при ΔH , ΔS и ΔF меньше 0 относится только к начальной стадии поглощения растворителя, когда происходит образование сольватной оболочки. Причина этого явления заключается в том, что молекулы растворителя в сольватной оболочке, потерявшие подвижность, располагаются меньшим количеством способов, чем до растворения. У жестких, плотно упакованных цепей $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$, но мало отличается от $\Delta S_{ид}$. В атермических смесях величина ΔS при растворении может служить для количественной оценки гибкости макромолекул.

Таблица 16

Тепловые эффекты при смешении различных полимеров и растворителей

ΔH	ΔS	ΔF	Характер смешения	Примеры
< 0	≥ 0	< 0	Экзотермическое	Нитроцеллюлоза — циклогексанол
< 0	< 0	$< 0^*$	»	Яичный альбумин — вода
$= 0$	> 0	< 0	Атермическое	Полиизобутилен — изоктан
≥ 0	> 0	$< 0^{**}$	Эндотермическое	Натуральный каучук — толуол

* При $\Delta H > T\Delta S$,
 ** При $\Delta H < T\Delta S$

Благодаря резкой зависимости растворимости от значения ΔF большинство полимеров при достаточно большой молекулярной массе или полностью растворяются (смешиваются) в том или ином растворителе, или совсем не растворяются.

Наличие кристаллической фазы всегда неблагоприятно отражается на растворении полимеров, так как этот процесс требует предварительного разрушения кристаллических областей, для чего необходимы определенные энергетические затраты. Неупорядоченные области кристаллического полимера ведут себя по отношению к растворителям таким же образом, как аморфные полимеры, но присутствие кристаллических областей, образующих вторичные структуры, исключает значительное набухание. Поэтому чем менее совершенны кристаллические образования и выше температура, тем легче набухает полимер. Только при резком уменьшении общего числа кристаллических областей в результате повышения температуры или сильного взаимодействия полимера с растворителем становится возможным растворение. Во втором случае сумма теплоты, затраченной на плавление кристаллов, и теплоты, выделяемой при взаимодействии полимера с растворителем, должна быть больше нуля или, если она отрицательна, настолько мала, чтобы соблюдалось условие $|\Delta H| < |T\Delta S|$.

При этом следует учесть, что приращение энтропии во время растворения кристаллического полимера включает не только энтропию смешения, но также и энтропию плавления кристаллов.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СТУДНИ

К концентрированным обычно относят растворы полимеров, в которых имеет место взаимодействие макромолекул друг с другом вследствие сравнительно небольшого расстояния между ними (рис. 148). Нижний предел концентрации в таких растворах, как

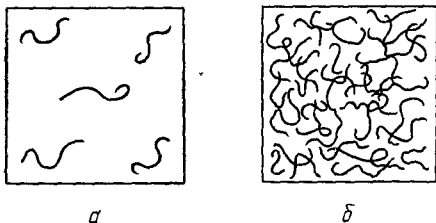


Рис. 148. Схема взаимного расположения макромолекул в разбавленном (а) и концентрированном (б) растворах полимера

правилу, колеблется от доли процента (длинные, жесткие цепи) до 10% (гибкие низкомолекулярные полимеры), однако нельзя разграничивать концентрированные и разбавленные растворы на основании одного признака — концентрации; существенное значение могут иметь такие факторы, как величина макромолекулы, наличие в ней групп, способных образовывать прочные межмолекулярные контакты, специфическое взаимодействие полимера с растворителем, релаксационные свойства системы и т. д. Чем выше молекулярная масса полимера и соответственно больше вязкость раствора, тем ниже граница, когда раствор следует считать концентрированным*.

При возрастании концентрации раствора полимера вязкость изменяется на много порядков и в случае сравнительно небольшого содержания растворителя начинает приближаться к вязкости самого полимера ($\sim 10^{13}$ П). Большую роль играет природа растворителя, которая проявляется тем сильнее, чем жестче цепь макромолекулы и чем ближе температура опыта к $T_{ст}$ раствора. С увеличением доли полимера в системе быстро сокращается среднее расстояние между макромолекулами, в связи с чем увеличивается вероятность взаимного столкновения их при хаотическом движении, образования при ассоциации простейших надмолекулярных структур и возникновения молекулярных сеток. Так появляются структурированные, упруговязкие системы, в которых молекулы связаны между собой в отличие от бесструктурных, у ко-

* Вследствие большой длины и гибкости макромолекулы объем, приходящийся на каждую молекулу, в котором возможны ее встреча с другими молекулами и возникновение флуктуационной сетки, увеличивается с возрастанием степени полимеризации. Следует отметить, что пока не найден единый критерий, с помощью которого можно строго разграничить концентрированные и разбавленные растворы.

торых макромолекулы более свободны и способны к относительно независимым перемещениям. Чем больше концентрация раствора полимера, тем прочнее соединяются макромолекулы между собой и тем затруднительнее их передвижение относительно друг друга. Поэтому концентрированные растворы имеют очень большую вязкость, которая к тому же растет быстро при незначительных увеличениях концентрации. Эти растворы не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля, вязкость их изменяется во времени, зависит от «предыстории» раствора и от механических воздействий (тиксотропия); зависимость вязкости от температуры имеет аномальный характер (гистерезис).

Отклонение от закона Ньютона выражается в том, что с ростом напряжения вязкость η уменьшается, т. е. не соблюдается прямолинейная зависимость между напряжением и градиентом скорости. Зависимость $\lg \eta$ от $\lg M$ для растворов имеет примерно такой же вид, как для самих полимеров, но с переломом при $M_{кр}$ (рис. 149). Для умеренно концентрированных растворов удается снимать полные кривые течения с участками, отвечающими наибольшей и наименьшей ньютоновской и структурной вязкости (η_{∞} , η_0 и $\eta_{стр}$ — см. ниже).

Сходство между высокомолекулярными соединениями и их концентрированными растворами проявляется еще в том, что в обоих случаях наблюдается падение вязкости в области между η_0 и η_{∞} , обусловленное обратимым (тиксотропным) разрушением структуры в процессе течения. Вместе с тем в растворах может происходить противоположное явление — возрастание вязкости, связанное с тем, что разрушению исходной структуры благоприятствуют растворители, способные проникать не только между пачками, но и между самими макромолекулами, сопровождается разворачиванием и ориентацией макромолекул, увеличением числа контактов между ними (анти tiksotropия), подобно тому, как это происходит при растяжении эластомеров.

Отклонения от закона Пуазейля заключаются в том, что количество концентрированного раствора, вытекающего из капилляра, увеличивается не пропорционально приложенному давлению, а быстрее. Эти аномалии могут быть объяснены тем, что образовавшиеся в концентрированных растворах сетчатые структуры оказывают большое сопротивление движению жидкости. При повышении давления или напряжения эта структура постепенно разрушается, что и приводит к наблюдаемому уменьшению вязкости и увеличению скорости жидкого потока. Кроме того, при этом

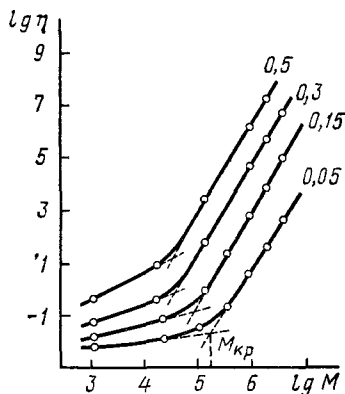


Рис. 149. Логарифмическая зависимость логарифма вязкости от логарифма молекулярной массы для растворов полиизобутилена (цифры на кривых — концентрация раствора в объемных %)

макромолекулы поворачиваются в направлении течения жидкости, что снижает сопротивление их движению*. Более того, в случае продольного течения и достаточно высоких градиентов скорости в концентрированных растворах полимеров могут возникнуть, как результат разворачивания и ориентации цепей, структуры, напоминающие жидкокристаллические. Это особенно заметно у полипептидов при взаимном сближении макромолекул противоположно заряженными участками. При последующем вытеснении растворителя из струи жидкости образуются фибриллы, а затем волокна. Весь этот процесс аналогичен формированию шелковых нитей и паутины в природных условиях**.

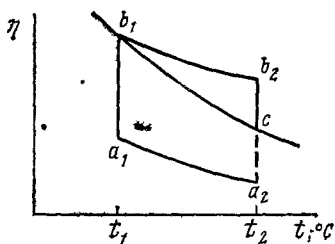


Рис. 150. Гистерезис вязкости

Дополнительная вязкость, возникающая вследствие добавочного сопротивления сетчатых структур течению жидкости и других причин, называется *структурной вязкостью* ($\eta_{\text{стр}}$). Вязкость концентрированных растворов полимеров как бы складывается из нормальной вязкости η_n , связанной с ламинарным течением и подчиняющейся законам Ньютона и Пуазейля, и структурной вязкости, т. е. $\eta = \eta_n + \eta_{\text{стр}}$. Наличием этого второго слагаемого $\eta_{\text{стр}}$ прежде всего обусловлено значительное увеличение вязкости при снижении температуры или возрастании концентрации, так как структура, полностью или частично разрушенная при нагревании или разбавлении вследствие повышения подвижности макромолекул, снова начинает возникать при охлаждении или росте концентрации.

Изменение вязкости концентрированных растворов полимеров во времени и гистерезисные аномалии являются следствием медленного установления равновесия, а также и того, что для возникновения и исчезновения структуры требуется некоторое время (время релаксации). Если сразу же после приготовления раствора вязкость его сравнительно мала, то по мере появления структуры она становится значительно больше. Вязкость раствора, полученного при нагревании с последующим быстрым охлаждением, меньше, чем когда раствор полимера приготовлен без нагревания. Этот гистерезис вязкости показан схематически на рис. 150.

Если раствор, предварительно нагретый до температуры t_2 , быстро охладить до температуры t_1 , это вызовет возрастание вязкости (кривая a_2a_1), которая в дальнейшем медленно повышается при

* Все аномалии в течении концентрированных растворов полимеров не могут быть объяснены только возникновением и распадом отдельных связей между цепями под влиянием взаимодействия с растворителем, так как растворы полимеров в «собственных» мономерях дают такие же аномалии. Тут, несомненно, имеют значение гибкость макромолекул и связанные с ней процессы релаксации.

** Шелкопряд для получения волокна приклеивает капельку секрета к листу или ветке, а затем вытягивает (но не выдавливает) вязкую струйку из своей железы; при этом вследствие растяжения образующейся нити в ней происходит ориентация макромолекул фиброина.

$t_1 = \text{const}$ (прямая a_1b_1) до достижения равновесного состояния раствора, отвечающего t_1 (точка b_1). При быстром нагревании от t_1 до t_2 вязкость медленно падает по новой кривой b_1b_2 и потом при $t_2 = \text{const}$ до точки c , соответствующей новому равновесию при t_2 . При крайне медленном нагревании снижение вязкости шло бы по равновесной кривой b_1c . Таким образом, неравновесные кривые $a_1a_1b_1$ и b_1b_2c отвечают соответственно медленным процессам структурирования и деструктурирования.

Разрушение сравнительно непрочных внутренних структур может быть также достигнуто чисто механическим путем; при встряхивании, взбалтывании, перемешивании и т. д. После прекращения механического воздействия через некоторое время, продолжительность которого зависит от природы высокомолекулярного соединения, концентрации раствора, наличия примесей, восстанавливаются первоначальные структуры и вязкость. Это явление обратимого изотермического разрушения структуры с восстановлением ее после прекращения механического воздействия получило название *тиксотропии*. На явлении тиксотропии основана техника работы с лаками и красками (размешивание, работа с кистью), с различными замазками и т. д.

Посторонние примеси также оказывают существенное влияние на образование структур. К таким примесям относятся прежде всего электролиты, нередко присутствующие в самих полимерах. Одни электролиты вызывают структурирование, а другие — деструктурирование. Нередко это действие связано с десольватацией, так как часть растворителя тратится на сольватацию примесей и теряет способность сольватировать сам полимер. «Оголенные» участки полимера могут соединяться между собой, образуя структуру. Вязкость концентрированных растворов полимеров играет важную роль в производстве. В частности, качество получаемых пленок и волокон зависит от правильного подбора вязкости исходных растворов полимеров.

Застудневание [3] представляет собой дальнейший этап в процессе структурирования, при котором происходит не частичное, а полное захватывание всей дисперсионной среды в единую систему — студень. Макромолекулы, связываясь между собой на «оголенных» участках, не покрытых сольватной оболочкой, образуют рыхлую пространственную структуру, или общий «каркас», в ячейках которого достаточно прочно удерживается весь объем растворителя. Застудневание не сопровождается заметным тепловым эффектом или изменением объема, что объясняется сравнительно малым числом образовавшихся межцепных связей.

Благодаря некоторой «связанности», или иммобилизации, растворителя, заключенного в ячейках, в студнях не наблюдаются конвекционные токи и отсутствует текучесть. Несмотря на то что студни могут содержать до 99% и более растворителя, они обладают нерелаксирующимся во времени модулем сдвига, известной жесткостью, упругостью и механической прочностью, т. е. свойствами, характерными для твердых тел. В не очень концентрирован-

ных студнях (например, в 10%-ных студнях желатины) участки между «узлами» сетки, будучи достаточно удаленными друг от друга, слабо взаимодействуют между собой. В результате своей гибкости полимерные цепи легко меняют форму при небольшом сжатии или растяжении, сохраняя взаимное расположение в сетке студня; после снятия нагрузки цепи быстро принимают первоначальную форму. Поэтому студни обладают высокоэластическими свойствами.

Каргин, Зубов и Журкина, исследуя поведение 10—20%-ных студней желатины в широком интервале частот деформаций, показали, что эти системы успевают восстанавливать изменения формы и сохраняют постоянство размеров даже при частоте сжатия до 1000 раз в 1 мин. При одной и той же нагрузке величина деформации уменьшается с ростом концентрации студня, вследствие чего взаимно сближаются макромолекулы, учащаются столкновения между отдельными их участками и, следовательно, образуется более «густая» сетка.

Повышение температуры, усиление поступательного и колебательного движения макромолекул, благоприятствующие разрыву связи между ними, наоборот, снижают жесткость системы. Если же цепи соединены между собой химическими силами (сшивка, вулканизация, дубление), то разрыв связей возможен только при деструкции полимера в целом.

При нагревании студня, в котором отсутствуют такие «химические мостики», в определенном интервале температуры происходит его плавление, разрушение межцепных связей и сетчатой структуры. Теперь быстрое движение звеньев макромолекулы и деформация ее под действием нагрузки дополняются более медленными взаимными перемещениями самих цепей, остаточной деформацией, в результате чего эластическое тело становится пластическим.

Таким образом, сходство студней с твердым телом обусловлено наличием сетчатой структуры, после исчезновения которой появляется необратимое перемещение макромолекул и течение.

Явление гистерезиса выражается не только в оставании вязкости, осмотического давления, оптического вращения и т. д., от изменения температуры, но также и в процессе *синерезиса* — самопроизвольного расслоения студня. При снижении растворимости полимера (например, за счет охлаждения) раньше, чем успеет осуществиться расслоение, может образоваться студень. Так как состояние равновесия соответствует расслоению и уже произошло застудневание, процесс разделения фаз (*синерезис*) продолжается в самом геле. Точно так же возникновение межцепных связей может отставать от падения температуры; этим, по-видимому, объясняется, почему чрезмерно быстрое охлаждение растворов полимеров не ускоряет, а, наоборот, тормозит процесс застудневания (в результате снижения температуры падает скорость образования межцепных связей, которые «не успели» возникнуть при более высоких температурах).

Несмотря на потерю текучести и «захват» огромных количеств растворителя, у студней сохраняются некоторые свойства обычной жидкости. Свободная диффузия низкомолекулярных частиц (ионы, молекулы) в студнях принципиально не отличается от аналогичного процесса в соответствующем чистом жидком растворителе, но скорость диффузии несколько ниже и тем меньше, чем больше концентрация студня. Это связано с удлинением пути прохождения частиц вследствие наличия «каркасной» структуры, а также с уменьшением скорости собственной диффузии в уплотненном сольватном слое. Все сказанное относится и к свободной диффузии в электрическом поле, т. е. к электропроводности студней, содержащих электролиты. Отсутствие конвекционных токов в студнях позволяет использовать их для изучения диффузионных процессов в чистом, несложном побочными явлениями в виде.

Большой практический интерес представляет несвободная диффузия в студнях и гелях, сопровождающаяся адсорбцией, химическими реакциями или тем и другим. Сюда относятся процессы крашения полимеров, дубления кожи, процессы ионообмена, пропитка наполнителей (древесина, ткани и др.), гидролиз и химические реакции полимеров и даже сам процесс синтеза их*.

Важную роль в производстве и применении клеев, прядильных растворов играют концентрированные растворы полимеров, обладающие текучестью, но переходящие в студень при нагревании с последующим охлаждением. Для получения их сначала готовят разбавленный раствор, концентрация которого настолько низка, что практически исключено образование межцепных связей. Если, однако, в макромолекуле находятся способные сильно взаимодействовать друг с другом группы, то может возникать довольно прочная связь между отдельными сегментами одной и той же цепи; происходит своеобразное «внутримолекулярное застывание», скручивание макромолекулы в глобулы. Удаляя часть растворителя, можно без разрушения глобул приготовить высококонцентрированный раствор, обладающий необычно низкой вязкостью; если затем нагревать его до температуры плавления студня и снова охлаждать, глобулы «раскроются» и потом соединятся между собой в единый «каркас», вследствие чего получится нормальный нетекучий студень.

В заключение следует отметить, что студни можно получать также при набухании высокомолекулярных тел в растворителях.

Формование полимерных изделий из растворов и латексов [4, 5]. Наиболее простой и экономически выгодный метод формования полимеров состоит в предварительном переводе их в вяз-

* По сравнению со сплошными полимерами функциональные группы студней более доступны для химических превращений. Это обстоятельство и способность студней сохранять форму наряду с их относительно высокой сопротивляемостью механическим воздействиям, несомненно, сыграли важную роль в процессе возникновения живых организмов на Земле, для которых характерен интенсивный обмен с окружающей средой при сохранении внешней формы.

котекучее (или высокоэластическое) состояние нагреванием с последующей фиксацией формы изделия за счет охлаждения или сшивания, в случае олигомеров необходимая фиксация обеспечивается реакциями полимеризации или поликонденсации. Однако такие методы трудно осуществимы, когда требуются материалы со сквозными порами (искусственная кожа, ультрафильтры, полупроницаемые мембраны), и вовсе неприемлемы для высокомолекулярных соединений, разрушающихся до достижения температур текучести или стеклования. В таких случаях переводят полимер в вязкотекучее состояние, растворяя его, или пользуются латексами и фиксируют форму образца путем испарения растворителя, добавления нерастворителя (разбавителя) или охлаждением. Применение этих методов в основном ограничено производством пленок и волокон, где вследствие очень небольшой толщины перерабатываемого слоя или струи раствора диффузия и удаление растворителя происходят сравнительно быстро с минимальным искажением формы изделия.

Пленкообразование из растворов, протекающее за счет испарения растворителя, является сложным многостадийным процессом, который можно схематически представить следующим образом. Сначала в результате возрастания содержания полимера в слое раствора, прилегающем к поверхности испарения («воздушный» слой), в нем возникают конвекционные токи, стремящиеся выравнять концентрацию. В дальнейшем, по мере снижения доли растворителя и увеличения вязкости системы, интенсивность этих токов падает и при достижении определенной концентрации полимера происходит застудневание «воздушного» слоя, которое постепенно распространяется в глубь жидкой пленки. На второй стадии вследствие диффузии растворителя через слой студня с последующим испарением его возрастает число контактов между структурными элементами полимера, что сопровождается сокращением объема системы и уменьшением толщины пленки — *контракция*.

На последнем этапе пленкообразования важную роль играет адгезия пленки к подложке, приводящая при все усиливающейся контракции к растягиванию пленки, ориентации структурных элементов полимера и возникновению в ней внутренних напряжений (рис. 151, а, б, в). Кроме того, полученная пленка характеризуется неоднородной слоевой структурой (рис. 151, г), где можно выделить три различных слоя. Самой плотной упаковкой обладает «воздушный» слой, так как в нем наиболее полно прошли релаксационные процессы; этому способствует диффузия растворителя из глубины пленки на поверхность. «Зеркальный» слой, непосредственно соприкасающийся с подложкой, имеет нестабильную плоскоотно-ориентированную структуру, а средний глубинный слой является сравнительно изотропным полимером с неплотной упаковкой структурных элементов, содержащим некоторое остаточное количество растворителя. При надобности для повышения устойчивости структуры и уменьшения возможной дальнейшей усадки пленку подвергают термообработке.

Использование водных растворов полимеров (такие полимеры содержат гидрофильные группы, например COOH , OH , амино-группа) в качестве лакокрасочных материалов и формирование пленки из них отличаются рядом особенностей, связанных с частичной или полной заменой органического растворителя водой, которая имеет более высокую теплоту парообразования и поверхностное

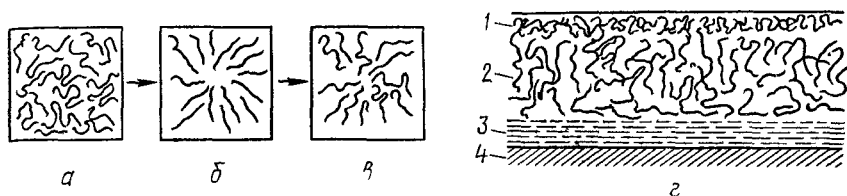


Рис. 151. Микроструктура полимерных пленок, полученных из раствора при испарении растворителя (изображена ориентация макромолекул и их частей: в действительности ориентируются еще надмолекулярные образования):

a — изотропная пленка (отсутствует контракция); *b* — ориентированная в плоскости (после отжига), *г* — слоевая структура пленки; 1 — «воздушный» слой, 2 — глубинный слой; 3 — «зеркальный» слой; 4 — подложка

натяжение. Кроме того, нанесенные покрытия для сообщения им нерастворимости подвергаются в дальнейшем сшиванию за счет взаимодействия различных функциональных групп, находящихся в соседних макромолекулах или введенных с водорастворимыми отвердителями в исходный раствор. Высокая диэлектрическая постоянная воды и наличие в полимере ионогенных групп позволяют использовать для нанесения покрытия метод электроосаждения [6] (электроотложение, электрофорез), при котором окрашиваемое металлическое изделие выполняет роль одного из электродов (обычно анод). Этот метод дает ровные покрытия на трудно окрашиваемых изделиях (детали сложной конфигурации, с малыми отверстиями и т. д.) и допускает полную автоматизацию производственного процесса.

Для образования монолитной пленки из латексов полимер должен, как правило, находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, т. е. выше называемой минимальной температуры пленкообразования (МТП), которая близка к $T_{ст}$. При этом в результате испарения воды наблюдаются три стадии (рис. 152):

1. Возрастание объемного содержания полимера в слое латекса и концентрация веществ в межглобулярной жидкости, сближение частиц полимера до соприкосновения и укладки в определенном порядке, зависящем от условий процесса. На этой стадии глобулы еще окружены адсорбционно-гидратационными оболочками, включающими эмульгатор и воду.

2. Дальнейшее удаление воды и разрушение этих оболочек, деформация глобул и усиление контакта между ними, без чего невозможно полное исчезновение межфазной границы. При этом положительный эффект могут оказывать коалесцирующие добавки

(совместимые с водой органические жидкости, такие, как моноэтиловый или моноэтиловый эфир этиленгликоля), внесенные в исходную систему и играющие роль временных пластификаторов; они обеспечивают снижение $T_{ст}$ в процессе формирования пленки, а затем улетучиваются.

3. Эмульгатор либо растворяется в полимере, либо образует локализованные агрегаты, что сопровождается оголением латекс-

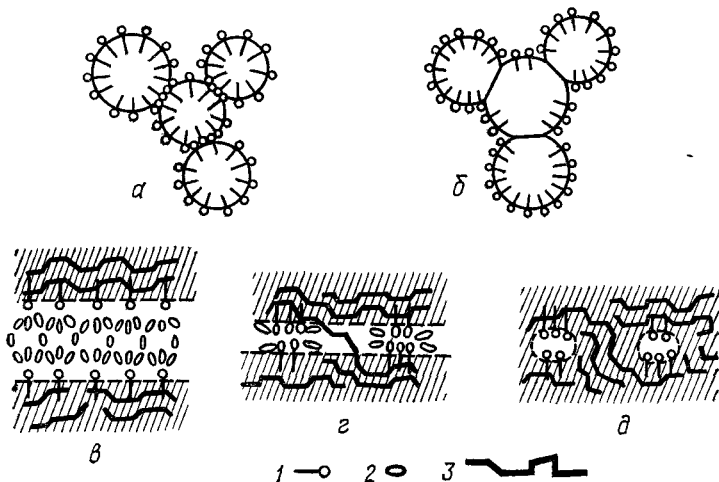


Рис. 152. Схема структурных превращений при образовании пленки из латекса

a и *б* — образование коагуляционных контактов, *б* — конденсационные контакты глобул, *а* — переход коагуляционных контактов в конденсационные (начало «обращения фаз»), *в* — исчезновение межфазной поверхности (незастрихованные участки — агрегаты молекул эмульгатора), 1 — молекула эмульгатора, 2 — молекула воды, 3 — макромолекула

ных частиц (рис. 152, *а*). В результате происходит их слипание, возникают коагуляционные, а затем конденсационные контакты с вытеснением воды из межглобулярного пространства, начинается и все больше усиливается диффузия макромолекулярных отрезков через поверхность раздела частиц, образуется монолитная пленка. При этом большое значение имеют капиллярные силы (при достаточном обезвоживании латексная пленка представляет собой капиллярную систему), сжимающие стенки капилляра и выталкивающие воду из них в поверхности испарения, и, вероятно, еще осмотическое уплотнение, обусловленное проникновением паров воды через полимерные частицы.

Можно получить латексные пленки методом электроосаждения за счет движения заряженных мицелл латекса к покрываемому изделию, несущему противоположный заряд. Для производства пустотелых изделий (перчатки, метеорологические шары и т. д.) наносят на форму слой фиксатора (например, раствор $CaCl_2$, загущенный каолином, который дестабилизирует латекс), а затем по-

гружают ее в латекс до образования слоя требуемой толщины (метод ионного отложения). Аналогичными приемами получают губчатые резины и резиновые нити

Получение пористых материалов из сополиамидов основано на взаимодействии водно-спиртовых растворов их с водой. При этом в определенных условиях происходит дестабилизация системы с образованием вакуолей (капли раствора низкой концентрации), диспергированных в сплошной концентрированной фазе. Вследствие их слияния при дальнейшей желатинизации в затвердевающей полимерной фазе возникают сквозные каналы. Образуются структуры с высокой паро- и воздухопроницаемостью.

До сих пор мы в основном рассматривали получение пленок из растворов полимеров и латексов. При формировании волокон происходят аналогичные процессы, но вследствие отсутствия подложки не возникает так называемый «зеркальный» слой.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ И ПЛАСТИФИКАЦИЯ [7, 8]

При производстве полимерных изделий необходимо временно ослаблять действие межмолекулярных сил, предоставлять макромолекулам возможность перемещаться относительно друг друга, сообщать полимеру текучесть. Обычно это достигается путем нагрева полимера до температуры, превышающей $T_{тек}$, которая может находиться выше температуры разложения полимера. Кроме того, многие широко применяемые в технике полимеры, такие, как поливинилхлорид, нитроцеллюлоза и полистирол, слишком хрупки для некоторых назначений. Встречаются эластомеры (каучукоподобные материалы), которые мягки, гибки и прочны при комнатной температуре, но становятся хрупкими и ломкими при сильном охлаждении, т. е. обладают низкой морозостойкостью. Для успешного формирования изделий из таких полимеров необходимо искусственно снизить теплоту активации вязкого течения и $T_{тек}$, а для расширения температурной области их эксплуатации — увеличить интервал $T_{тек} - T_{ст}$, т. е. область высокоэластической деформации, или хотя бы снизить температуру стеклования. Эта цель достигается при помощи *пластификации*, под которой обычно понимают повышение высокоэластических и вязкотекучих свойств с одновременным уменьшением хрупкости.

Пластификация чаще всего осуществляется введением в полимер *пластификаторов* — низкомолекулярных веществ, которые способны частично или неограниченно смешиваться (совмещаться) с полимером. В этом отношении пластификаторы ничем не отличаются от обычных растворителей. Однако в технике, чтобы во время переработки и эксплуатации полимера не утрачивались свойства, приобретенные при пластификации, применяют только нелетучие высококипящие вещества. Пластификаторы должны хорошо совмещаться с полимером, образуя с ним истинный раствор, прочно и длительное время удерживаться в полимерной композиции, не отслаиваться (не «выпотевать») даже при очень низких температурах.

Для эффективной пластификации необходимо, чтобы плотность энергии когезии или параметры растворимости δ_i (см. с. 28) полимера и пластификатора были приблизительно равны. Для соблюдения этого условия нередко применяют смеси пластификаторов, подбирая соотношение их таким образом, чтобы $\delta_p = \delta_{s_1} \Phi_1 + \delta_{s_2} \Phi_2$, где индексы p , s_1 и s_2 относятся соответственно к полимеру и пластификаторам, а Φ_1 и Φ_2 — объемные доли пластификаторов.

Для введения пластификатора пользуются в производстве вальцами или различными смесителями; при этом полимер, растворяя пластификатор, набухает. Количество пластификатора, которое может быть добавлено к полимеру, ограничивается взаимной растворимостью этих веществ. Если эта растворимость слишком мала или если пластификатор вообще не совмещается с полимером, то образуется эмульсия, которая постепенно расслаивается («выпотевание» пластификатора). При этом необходимо учитывать совместимость не только при температуре смешения (обычно повышенной), но во всем температурном интервале эксплуатации изделия.

Во время набухания полимера в пластификаторе сравнительно небольшие молекулы последнего, диффундируя в полимер, раздвигают макромолекулы, окружают их мономолекулярным слоем и экранируют полярные группы. Взаимодействие между звеньями различных макромолекул заменяется взаимодействием этих звеньев с молекулами пластификатора. В результате появления промежуточного слоя пластификатора в значительной степени прекращается непосредственное соприкосновение макромолекул между собой; вместо этого наблюдается соприкосновение между молекулами пластификатора, легче передвигающимися относительно друг друга. Именно поэтому пластификатор всегда увеличивает пластичность и текучесть полимера (снижает $T_{тек}$) *.

С другой стороны, пластификатор, обволакивая те или иные группы полимера, не может не оказать влияния на внутримолекулярное взаимодействие звеньев макромолекулы, на их потенциальные барьеры вращения. Если барьер при этом уменьшается, то цепи полимера становятся более гибкими, чем в отсутствие пластификатора. Кроме того, снижается порог температуры, при которой еще возможна высокоэластическая деформация, — $T_{ст}$.

В связи с тем, что пластификатор снижает $T_{тек}$ и $T_{ст}$, введение его в полимер приводит к сдвигу всей термомеханической кривой и области высокоэластической деформации к более низким температурам (рис. 153), к возрастанию морозостойкости материала.

При таком смешении может суживаться или расширяться величина самого интервала $T_{тек} - T_{ст}$. Если молекулы пластификатора сравнительно большие и прочно связываются с полимерной цепью,

* При введении в аморфный поливинилхлорид диоктилфталата в количествах, недостаточных для разрушения надмолекулярных структур (например, пачки), увеличивается, по-видимому, подвижность пачек, что способствует улучшению укладки и повышению степени упорядоченности их; в результате уменьшается деформируемость и возрастает прочность полимера.

то они затрудняют поворот звеньев, одновременно удаляя сами макромолекулы друг от друга. Это вызывает повышение $T_{ст}$, падение $T_{тек}$ и сужение интервала $T_{тек} - T_{ст}$. Пластификаторы с относительно небольшими молекулами, слабо связывающимися с макромолекулой, действуют в противоположном направлении, снижая $T_{ст}$ и оказывая меньше влияния на $T_{тек}$ (расширение интервала). Когда энергия взаимодействия пластификатора со звеньями полимерной цепи такая же, как между самими звеньями (ΔH смещения равна нулю), пластификация не изменит потенциального барьера и $T_{ст}$, хотя снизит $T_{тек}$. Подобный эффект может также наблюдаться у сильно полярных полимеров, где барьеры настолько велики, что пластификатор не в состоянии существенно изменить их (см рис 153, кривые 3 и 4); в таких случаях роль пластификатора состоит только в раздвижении цепей макромолекул.

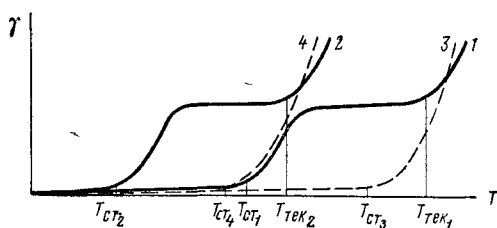


Рис. 153. Влияние пластификатора на термомеханическую кривую полимера

- 1 — непластифицированный полимер, гибкая цепь,
- 2 — пластифицированный полимер, гибкая цепь,
- 3 — непластифицированный полимер, жесткая цепь;
- 4 — пластифицированный полимер жесткая цепь

Вся же очень часто добавление пластификатора приводит к значительному снижению $T_{ст}$, что позволяет придать полимеру гибкость и мягкость при очень низких температурах, т. е. повышает его морозостойкость. Например, при введении 40% трикрезилфосфата в нитроцеллюлозу $T_{ст}$ снижается от $+40$ до -30°C , а в ацетилцеллюлозу — от $+60$ до -30°C . Пластификация кристаллических полимеров, снижая $T_{ст}$ в большей степени, чем $T_{пл}$, позволяет расширить интервал $T_{пл} - T_{ст}$; сравнительно небольшое падение температуры плавления объясняется тем, что при этом изменяется состав окружающего кристаллы вещества, но не структура кристаллических областей.

При увеличении количества введенного в полимер пластификатора наблюдается совместное снижение $T_{ст}$ и $T_{тек}$. После достижения определенной концентрации пластификатора $T_{ст}$ начинает уменьшаться медленнее, чем $T_{тек}$, что приводит к сужению интервала высокоэластической деформации. Когда $T_{тек} - T_{ст}$ упадет до нуля, а $T_{тек}$ до комнатной температуры, получится продукт, обладающий вязким течением при обыкновенной температуре. Например, пленки эфиров целлюлозы, содержащие до 40% трикрезилфосфата, отличаются хорошей эластичностью, но при дальнейшем увеличении количества пластификатора все отчетливее вырисовываются пластические свойства (остаточная деформация).

В производстве принято делить пластификаторы на ложные, которые, повышая пластичность, не увеличивают эластичность и морозостойкость, и истинные, усиливающие эти свойства. Например,

парафин является ложным пластификатором для натурального каучука, а трикрезилфосфат — истинным пластификатором эфиров целлюлозы.

Для гибких, мягких и высокоэластических тел роль пластификаторов заключается в усилении или сохранении этих свойств при

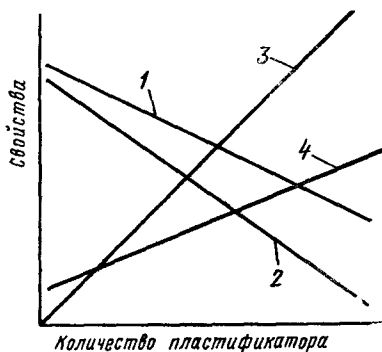


Рис. 154. Зависимость механических свойств полимеров от содержания пластификатора:

1 — прочность на разрыв; 2 — прочность на сжатие; 3 — прочность на удар; 4 — удлинение

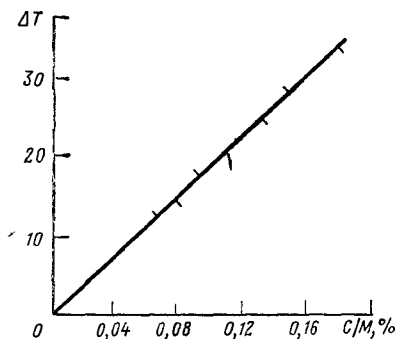


Рис. 155. Правило молярных долей Журкова

низких температурах. В случае применения пластических масс, являющихся жесткими материалами в условиях эксплуатации, назначение пластификатора состоит прежде всего в снижении хрупкости и времени релаксации, а также в том, чтобы задерживать развитие микротрещин за счет рассасывания перенапряжения в их вершинах. Введение пластификатора, снижая потенциальные барьеры внутреннего вращения и облегчая взаимное перемещение макромолекул, уменьшает энергию активации E перегруппировок и, следовательно, время релаксации τ в соответствии с формулой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E - a\sigma - bC}{RT}}$$

где a , b и τ_0 — константы для данной системы; σ — напряжение; C — концентрация пластификатора в полимерном материале.

Хотя основная цель добавления пластификатора заключается в снижении $T_{ст}$ и хрупкости полимера, существенное значение имеет изменение и некоторых других свойств. На рис. 154 в схематическом виде показана зависимость ряда механических свойств полимеров от содержания в них пластификатора. Кроме того, пластификаторы обычно ухудшают диэлектрические показатели полимеров.

Многое в механизме пластификации в настоящее время неясно. С. Н. Журков, изучая системы, состоящие из полярных растворителей (т. е. летучих пластификаторов) и полярных полимеров, нашел линейную зависимость (рис. 155) между снижением температуры

стеклования $\Delta T_{ст}$ и числом сорбированных молекул растворителя — правило молярных долей:

$$\Delta T_{ст} = K \frac{C}{M} K' n,$$

где C — концентрация растворителя в системе; M — его молекулярная масса, n — число молекул растворителя.

Так как на рис. 155 точки для различных растворителей (пластификаторов) ложатся на одну прямую, константа K не зависит от природы растворителя. Хотя процесс стеклования не является фазовым переходом, полученное Журковым уравнение по форме совпадает с выражением для депрессии температуры замерзания (закон Рауля):

$$\Delta T_{зам} = K' n.$$

Процесс стеклования сводится к скреплению соседних макромолекул между собой в пространственную сетку, в узлах которой находятся полярные группы. Сила притяжения между полярными группами значительно больше, чем между остальными участками цепей. При увеличении температуры узлы распадаются, чтобы снова возникнуть при охлаждении. Непосредственное подтверждение этого механизма стеклования было получено Журковым при изучении инфракрасных спектров полимеров, содержащих группу ОН (поливиниловый спирт, фенолоформальдегидная смола), где узлы сетки образуются за счет водородных связей. Ниже $T_{ст}$ нагревание не вызывает заметных изменений в спектре, выше $T_{ст}$ закономерно падает интенсивность полосы, отвечающей водородным мостикам (связям), и одновременно возрастает интенсивность полосы, соответствующей «свободным» гидроксильным группам.

Роль пластификатора заключается в том, что молекулы его «блокируют» полярные группы соседних макромолекул, тем самым ослабляя взаимное притяжение этих групп и разрушая узлы пространственной решетки; следствием такой «блокировки» является снижение $T_{ст}$. Так как каждая полярная группа способна связать только одну молекулу пластификатора (с. 492), количество «блокированных» групп совпадает с числом молекул пластификатора. Именно поэтому $\Delta T_{ст}$ определяется только количеством молекул пластификатора. Независимость действия пластификатора от формы и величины его молекул объясняется тем, что при этом играют существенную роль только полярные группы пластификатора, взаимодействующие с полярными группами полимера.

Как было установлено в ряде исследований, правило Журкова трактует роль пластификатора упрощенно. На самом деле, молекулы практически важных пластификаторов содержат до 30 атомов и более и имеют длину до 50 Å. Маловероятно, чтобы молекулы таких размеров только экранировали полярные группы, не оказывая никакого влияния на остальные участки макромолекулы.

Каргин и Малинский, изучая влияние ряда пластификаторов на $T_{сг}$ полярного поливинилхлорида, нашли, что снижение темпе-

ратуры стеклования неодинаково для различных пластификаторов при одной и той же концентрации их в пластифицированной системе. Кроме того, не соблюдалась линейная зависимость $T_{ст}$ от молярной доли пластификатора (правило Журкова). Вместе с тем Каргин и Малинский нашли, что существует прямая пропорциональность между $T_{ст}$ и объемной долей пластификатора ϕ в смеси полимера с пластификатором. Точки, отвечающие пластификаторам различного строения и молекулярной массы, хорошо укладываются на прямой, соответствующей уравнению $\Delta T_{ст} = K\phi$. Это выражение тождественно по форме с правилом молярных долей, но отличается от него тем, что молярная доля заменена объемной долей. В этой пропорциональности между $\Delta T_{ст}$ и объемной долей пластификатора заключается суть правила объемных долей.

Таким образом, для стеклования пластифицированного полимера достаточно большой молекулярной массы решающее значение, по мнению Каргина и Малинского, имеет не молярная, а объемная концентрация полимера.

Существенную роль при пластификации играет температура стеклования самого пластификатора, которая должна быть по возможности меньше, особенно при применении больших его количеств. Отклонение от правила объемных долей смеси полистирола с диоктил- или диметилфталатом, содержащей выше 35% (по объему) пластификатора, связано с тем, что при столь большой концентрации пластификатора решающее влияние на вязкость и $T_{ст}$ полимерной системы начинают оказывать свойства самого пластификатора. По мере уменьшения количества полимера в высокопластифицированных смесях температура стеклования их приближается к $T_{ст}$ самого пластификатора, так как после достижения определенного соотношения компонентов, когда полимер «насытится» пластификатором, все возрастающую роль играют связи между молекулами последнего. Следовательно, в подобных смесях нижним пределом температуры стеклования становится $T_{ст}$ самого пластификатора.

Как правило молярных долей, так и правило объемных долей имеют свои ограничения, в некоторых случаях соблюдается первое, а в других — второе. По всей вероятности правило Журкова лучше всего отражает поведение полярных полимеров, у которых определяющее значение при пластификации имеет ослабление действия межмолекулярных сил макромолекул. У неполярных или слабо полярных полимеров, у которых межмолекулярное взаимодействие невелико, основную роль должны играть возрастание гибкости цепи и пространственный фактор. Большее или меньшее отклонение от каждого из упомянутых правил, вероятно, связано с наложением двух различных механизмов пластификации друг на друга.

В тех случаях когда пластификатор очень ограниченно или совсем не совмещается с полимером, молекулы пластификатора размещаются не между отдельными макромолекулами, а между пачками, которые в процессе пластификации не разрушаются: при этом увеличиваются подвижность и гибкость пачек.

В соответствии с этим П. В. Козлов делит процессы пластификации на молекулярные (внутрипачечные) и структурные (межпачечные)*. На практике, особенно при применении смеси пластификаторов, вероятно, сочетаются в том или другом соотношении оба вида пластификации.

Характерная особенность межпачечной пластификации (например, пластификация нитроцеллюлозы касторовым маслом) состоит в том, что введение в полимер незначительного количества (меньше 0,1%) пластификатора резко снижает температуру стеклования полимера, которая при дальнейшем добавлении пластификатора не меняется.

Введение пластификаторов в кристаллические полимеры снижает их температуру стеклования и иногда способствует росту кристаллических структур, что ухудшает механические свойства полимеров. Это обстоятельство ограничивает применение пластификаторов для модификации кристаллических полимеров. Следует отметить, однако, что в случае натурального каучука добавление некоторых пластификаторов не только снижает скорость кристаллизации, но практически устраняет ее, что имеет существенное значение для длительного хранения каучука.

Наряду с пластификаторами известны вещества, оказывающие противоположное действие и названные У. Джексоном и И. Колдуэллом *антипластификаторами*. Например, введение в полимер добавок таких веществ, как хлорированный дифенил, вызывает возрастание модуля упругости и разрывной прочности, а также падение разрывного удлинения пленок, приготовленных из некоторых поликарбонатов.

Взаимная растворимость полимеров [9]. Все более широкое применение в промышленности находят в настоящее время смеси полимеров, которые могут обладать свойствами, отсутствующими у отдельных компонентов. Особый интерес представляет сочетание жестких высокомолекулярных веществ (полистирол, поливинилхлорид, нитроцеллюлоза) с мягкими каучукоподобными (например, сополимер бутадиена с акрилонитрилом, различные другие эластомеры), выполняющими роль своеобразных пластификаторов и свободными от таких недостатков низкомолекулярных пластификаторов, как резкое снижение прочности полимерной композиции, способность мигрировать на поверхность изделий, летучесть и т. д.

При рассмотрении вопроса о смешении обычных высокомолекулярных полимеров необходимо сначала хотя бы кратко остановиться на поведении олигомеров, а также на мономерах, из остатков которых построена макромолекула. В то время как мономеры обычно неограниченно смешиваются друг с другом, взаимная растворимость соответствующих им полимеров, особенно высокомолекулярных, как правило, значительно меньше; кроме того, возрастание степени полимеризации сопровождается падением раство-

* Приближенные расчеты С. П. Папкина приводят к выводу, что структурные процессы пластификации связаны с действием пластификатора не на пачки, а на более крупные образования.

римости полимеров в тех или иных растворителях. Следовательно, способность высокомолекулярных веществ смешиваться друг с другом должна зависеть от их молекулярной массы.

Как показали соответствующие экспериментальные исследования, для каждого полимера существует некоторая критическая молекулярная масса $M_{кр}$, при которой он еще может неограниченно растворяться в другом и выше которой эта способность утрачивается (рис. 156). Замечательно, что значение $M_{кр}$ близко к величине кинетического сегмента макромолекулы, а иногда даже совпадает с ней.

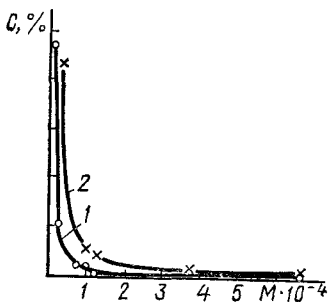


Рис. 156. Изменение растворимости полистирола (в граммах на 100 г второго полимера) в полннзопрене (1) и полиметилметакрилате (2) в зависимости от его молекулярной массы

В результате смешения полимеров обычно не возникает никаких новых конформаций макромолекул, так как при этом не появляется маловязкая прослойка («свободный» объем) между цепями и, следовательно, не устраняются пространственные препятствия. Поэтому отпадает слагаемое энтропии, обусловленное изменением гибкости цепи при растворении полимеров в низкомолекулярных пластификаторах. Молярная энтропия смешения высокомолекулярных соединений близка к идеальной и не зависит от величины макромолекулы. Удельная же энтропия смешения, отнесенная к 1 г смеси полимеров, непрерывно убывает с ростом степени полимеризации и для огромных макромолекул становится очень малой величиной. В то же время тепловой эффект смешения на 1 г полимерной смеси практически тот же, что и для низкомолекулярных жидкостей того же состава и строения, поскольку в единице массы вещества в том и другом случае примерно одно и то же количество групп, обуславливающих межмолекулярное взаимодействие.

Из изложенного следует, что взаимная растворимость полимеров* при смешении определяется главным образом изменением энтальпии системы. Если тепловой эффект положителен, полимеры растворимы, в противном случае — нерастворимы. Хотя в большинстве случаев взаимное растворение полимеров требует поглощения тепла (отрицательный тепловой эффект), все же удается получить, например путем вальцевания, однородные на первый взгляд системы, состоящие из двух высокомолекулярных веществ. Несмотря на то что такая смесь неравновесная и должна разделиться на две макроскопические фазы, это не происходит вследствие трудности перемещения целых макромолекул в высоковязкой

* Растворимость большинства полимеров друг в друге обычно не превышает доли процента, а теоретически рассчитанная $T_{кр}$ для системы полннзопрен — высокомолекулярный полистирол больше 1000°C , что гораздо выше температуры разложения этих полимеров.

системе. Кроме того, необходимо учесть, что сегменты одного полимера могут в принципе неограниченно растворять сегменты второго, так как они обладают известной кинетической самостоятельностью и размерами, близкими к $M_{кр}$. По мнению В. Н. Кулезнева, несмотря на неспособность к смешению самих полимеров и сохранение двухфазности системы возможно *сегментальное растворение* за счет взаимного проникновения отдельных участков макромолекул из одной фазы в другую. При этом уменьшение межмолекулярного взаимодействия (отрицательный тепловой эффект растворения) в результате замены одинаковых макромолекул разнородными компенсируется в известной мере энтропией смешения сегментов.

Но, поскольку взаимное сродство у однородных сегментов больше, чем у разнородных, могут появляться микрообласти, где сегменты первого полимера группируются между собой так, чтобы «освободиться» от второго полимера. Все же, несмотря на это, происходит существенное размывание межфазной границы и резкое снижение поверхностного натяжения на ней с возникновением переходного слоя, существование которого подтверждается электронной микроскопией и результатами исследований адгезии (рис. 157). В соответствии с изложенным представлением смешивание полимеров при температурах, превышающих $T_{ст}$, когда резко усиливается сегментальная подвижность, приводит к утолщению переходного слоя и возрастанию прочности полимерной смеси.

По современным воззрениям смесь двух полимеров обычно представляет собой коллоидную систему, в которой один является дисперсной фазой, а второй — дисперсной средой. Как и в случае некоторых других коллоидных систем, изученных П. А. Ребиндером, низкое межфазное натяжение, а также высокая вязкость компонентов смеси обеспечивают устойчивость такой смеси полимеров, несмотря на ее двухфазность. Для некоторых смесей, по-видимому, характерна специфическая двухслойная структура, в которой обе фазы непрерывны, при этом образуется «волокистое переплетение» типа сетки в сетке, например смеси поливинилхлорида с бутадиеннитрильным каучуком, отличающиеся прочностью и высоким сопротивлением к удару.

При наличии дисперсной фазы размеры частиц и равномерность их распределения зависят от соотношения вязкости смешиваемых компонентов и условий смешивания — вальцевание смеси, смешение латексов с последующей совместной коагуляцией, смешение их с растворами полимеров и дальнейшие сушка и прессование и т. д. В случае системы поливиниловый спирт — карбоксилатный каучук латексное смешение дает композицию с более высокими

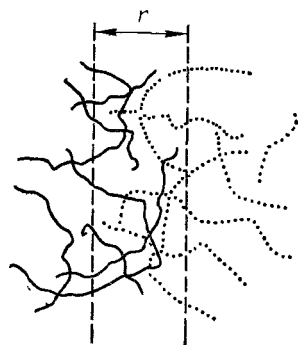


Рис. 157. Схематическое изображение переходного слоя в смеси двух полимеров (толщина слоя r).

При наличии дисперсной фазы размеры частиц и равномерность их распределения зависят от соотношения вязкости смешиваемых компонентов и условий смешивания — вальцевание смеси, смешение латексов с последующей совместной коагуляцией, смешение их с растворами полимеров и дальнейшие сушка и прессование и т. д. В случае системы поливиниловый спирт — карбоксилатный каучук латексное смешение дает композицию с более высокими

механическими показателями, чем смешение на вальцах, что объясняется более равномерным распределением цепей поливинилового спирта между глобулами каучука

Механические свойства полимерных смесей также зависят от объемной доли дисперсной фазы, прочности связи на межфазной границе и механических параметров компонентов композиции.

Известны случаи самопроизвольного растворения полимеров друг в друге (система поливинилхлорид — СКН-40) с образованием однофазных смесей, которое может сопровождаться выделением тепла (система нитрат целлюлозы — поливинилацетат). Как показало сопоставление однофазных и двухфазных смесей, приготовленных из одинаковых компонентов, сопротивление разрыву первых ниже, чем вторых. Это согласуется с высокой прочностью наполненных сажей резин, которые представляют собой гетерогенные системы. Вполне возможно, что в некоторых полимерных смесях стеклообразное составляющее играет роль наполнителя по отношению к второму компоненту.

Кристаллические полимеры не могут растворяться ни в аморфном, ни в кристаллическом полимере, так как для разрушения кристаллической решетки необходимо значительное поглощение теплоты. Исключением может быть случай, когда по какой-либо причине имеет место дополнительный процесс, сопровождающийся выделением теплоты.

В заключение необходимо подчеркнуть, что термодинамическая неравновесность полимерных смесей практически не проявляется в ухудшении свойств при переработке, хранении и эксплуатации их, т. е. эти смеси отличаются хорошей эксплуатационной совместимостью.

Вопрос взаимной растворимости полимеров тесно связан с явлением *автоадгезии*, играющей важную роль в процессах их склеивания, и со сваркой полимерных материалов. Во время склеивания адгезив наносят в виде раствора (почти все склеивающие вещества [10] представляют собой растворы высокомолекулярных веществ), и так как полимерные субстраты способны набухать или растворяться в клеевом растворе, происходит взаимная диффузия макромолекул из одной фазы в другую. В результате исчезает граница между фазами с образованием прочного шва. В этой взаимной диффузии макромолекул и заключается суть автоадгезии, которая также проявляется в процессе сварки полимеров. Важная роль диффузионного механизма при этом подтверждается тем, что иногда можно добиться прочного связывания субстратов друг с другом при помощи одних растворителей (например, склеивание органического стекла дихлорэтаном).

Сварка — один из наиболее простых и распространенных способов соединения пленок и пластмасс; она состоит в том, что приведенные в соприкосновение детали нагреваются до появления у материала в зоне контакта пластичности и образования прочного шва* [11], [12]. Иногда сварка происходит не только в резуль-

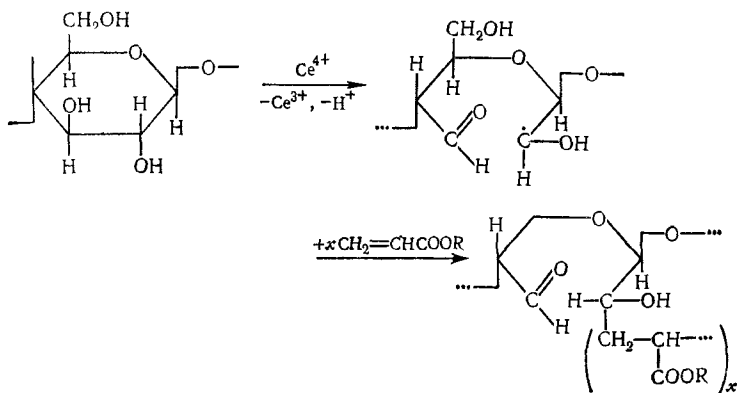
* Можно заменять нагревание действием ультразвука.

тате диффузионных процессов, но и за счет химических реакций (химическая сварка) с участием остаточных активных функциональных групп, не прореагировавших во время отверждения полимера и находящихся на поверхности соединяемых деталей

Внутренняя пластификация. При внутренней пластификации изменение потенциального барьера вращения и ослабление притяжения между макромолекулами достигаются путем изменения химического строения самого полимера. С этой целью замещают активные группы макромолекулы менее активными (например, устраняют водородные связи путем этерификации карбоксильных групп или алкилирования гидроксильных и аминогрупп) или меняют строение полимера в самом процессе его получения. В то время как хлопковая целлюлоза имеет удлинение 8—9% и не может быть расплавлена без разложения, трипропионат ее обладает удлинением до 15% и температурой плавления 239°С. В результате замещения атомов водорода при азоте метильными группами в продукте поликонденсации декаметилендиамина с себациновой кислотой температура плавления снижается от 196 до 63°С. Введение боковых групп, препятствующих кристаллизации, оказывает аналогичное действие. Если заменить часть атомов водорода полиэтилена группами SO_2Cl , то жесткий полимер становится каучукоподобным.

При сополимеризации внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие ослабевает вследствие нарушения регулярности расположения полярных групп в макромолекуле, что снижает вероятность их сближения. Это же нарушение симметрии макромолекулы затрудняет кристаллизацию и, следовательно, благоприятствует гибкости цепи. Подобные эффекты достигаются при помощи блок- и привитой сополимеризации.

Например, прививая полиакрилаты к несовместимой с ними гидратцеллюлозе, получают сополимер, который в отличие от исходной гидратцеллюлозы ($T_{\text{ст}}$ выше ее температуры разложения) способен существовать в вязкотекучем и высокоэластическом состоянии:



Интерес к разбавленным растворам высокомолекулярных соединений обусловлен прежде всего тем, что растворение полимеров в достаточно большом количестве растворителя является единственным способом диспергирования их до молекулярного уровня. Только в разбавленных растворах, когда расстояние между макромолекулами сравнительно велико, появляется возможность определения так называемых макромолекулярных характеристик полимера (размеры и форма макромолекулы, способность ее изменить свою форму и т. д.).

При исследовании разбавленных растворов (и растворов вообще) большое значение имеет «качество» растворителя, которое принято оценивать по термодинамическому сродству растворителя к полимеру, т. е. по величине свободной энергии смешения их при постоянных давлении и температуре (ΔF). Растворители делят на «хорошие», характеризующиеся большими абсолютными величинами $\Delta\mu_1$, сильным понижением давления пара над раствором, большими значениями осмотического давления и второго вириального коэффициента, и «плохие», где, наоборот, значение $\Delta\mu_1$, понижение давления пара и величины осмотического давления малы, а второй вириальный коэффициент меньше нуля. «Качество» растворителя проявляется также в существенном его влиянии на высоту барьера внутреннего вращения и, следовательно, на степень свернутости макромолекулы. Если потенциальный барьер невелик, а цепь длинна и гибка, она может принимать в растворе различные конформации; но если барьер высок, цепь коротка и жестка, число конформаций ее ограничено и цепь имеет более или менее вытянутую форму (о числе конформаций можно судить по величине энтропии растворения полимера).

Предельно гибкие цепи, хорошо взаимодействующие с растворителем (большие абсолютные значения $|\Delta F|$), равномерно и беспорядочно распределяются в нем, принимая всевозможные конформации; при малых $|\Delta F|$ (слабое взаимодействие с растворителем) будет наблюдаться в основном взаимодействие звеньев одной и той же цепи, которая свернется в клубок.

Если в случае концентрированных растворов, где участки тех или иных макромолекул переплетены между собой, можно считать концентрацию макромолекул и их звеньев одинаковой по всему объему раствора, то при переходе к разбавленным растворам картина меняется. В разбавленных растворах, когда макромолекулы не соприкасаются друг с другом (условие разбавленности) и расстояние между ними превышает их собственные размеры, можно различить области, состоящие из одного растворителя (концентрация сегментов полимера равна нулю), и такие, в которых находятся более или менее набухшие макромолекулярные клубки. Кроме того, концентрация сегментов внутри клубка совершенно не зависит от концентрации полимера в растворе и будет для данных условий постоянной величиной, зависящей от температуры

и «качества» растворителя. При случайном столкновении клубков сегменты одной из макромолекул будут препятствовать проникновению в область, занятую ею, сегментов второй макромолекулы. Обе они будут стремиться прежде всего занять свободные объемы, а не области, в которых размещались другие частицы. Для учета этого эффекта вводят понятие исключенного объема как объема, из которого данная макромолекула вытесняет все другие.

При рассмотрении разбавленных растворов часто пользуются представлением о координационной сфере, представляющей собой

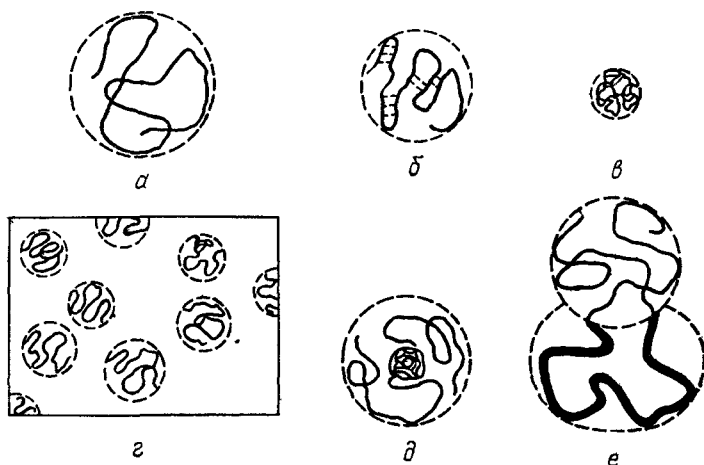


Рис 158. Координационные сферы макромолекул в разбавленных растворах.

a — обычный статистический клубок; *б* — статистический клубок, частично сшитый водородными связями (точечные линии); *в* — глобула, *г* — структура разбавленного раствора; *д* — структура клубка блок-сополимера, у которого один из блоков свернут в плотную глобулу (молекулярная мицелла), *е* — тот же блок сополимер, но с развернутыми блоками (сеи регированная структура)

область той или иной формы и размера, занятую звеньями макромолекул. В разбавленных растворах координационные сферы не соприкасаются (рис. 158). Среди этих форм чаще всего встречается статистический клубок, возникающий в качестве наиболее вероятной формы в результате внутримолекулярного движения у многих полимеров. В так называемом θ -растворителе объемная концентрация полимера в статистическом клубке не превышает 3%, а в «хороших» растворителях она может быть на порядок ниже. В глобулах концентрация гораздо больше и плотность их может приближаться к «сухой» плотности соответствующих полимеров.

До тех пор, пока макромолекулярная цепь не слишком длинна, статистический клубок будет довольно рыхлым, по мере роста молекулярной массы и увеличения числа изгиба макромолекулы он так уплотняется, что становится непроницаемым для растворителя, который обтекает его, подобно тому как он обтекал бы сплошную

твердую частицу эквивалентной формы. При предельно жестких цепях и больших $|\Delta F|$ наблюдается равномерное и беспорядочное распределение вытянутых макромолекул в растворителе (при условии, что жесткость существенно не меняется в результате растворения). В тех случаях когда значение $|\Delta F|$ мало, цепи жестки и растворы достаточно разбавлены, почти несгибающиеся цепи, взаимодействуя друг с другом по всей длине макромолекулы (нет экранирующего действия растворителя), образуют, по всей вероятности, высокоориентированные ассоциаты, длина которых равна длине самой макромолекулы.

Значительный интерес представляет изучение растворов высокомолекулярных соединений при повышенных температурах [13], что связано с отсутствием растворимости на холоду у многих кристаллических полимеров; кроме того, при повышенных температурах устраняется ряд затруднений, обусловленных образованием агрегатов между макромолекулами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тагер А. А. Физико-химия полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
- 2 Маклаков А. И., Деринский В. С.— Усп. хим., 1979, 48, вып. 4, 749.
3. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров — М — Л. Химия, 1974.
4. Верхоланцев В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров.— М — Л: Химия, 1968.
- 5 Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е.— М — Л.: Химия, 1976.
6. Крылова И. А., Котлярский Л. М. и др. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий.— М — Л: Химия, 1974.
7. Тиниус К. Пластификаторы.— М — Л.: Химия, 1964.
- 8 Воскресенский В. А. и др.— Усп. хим., 1971, 40, вып. 1, 142.
- 9 Кулезнев В. Н.— В кн: Многокомпонентные полимерные системы — М.— Л.: Химия, 1974, с. 10.
10. Кардашев Д. А. Синтетические клеи.— М — Л.: Химия, 1976.
11. Комаров Г. В. Способы соединения деталей из пластических масс.— М.— Л.: Химия, 1979, гл. 5.
12. Волков С. С. и др. Сварка пластмасс ультразвуком — М · Химия, 1974.
13. Чанг Р.— В кн: Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б.— М.: Мир, 1966, с. 379.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [1, 2]

Так как ряд методов определения молекулярной массы полимеров тесно связан с экспериментальным изучением термодинамики разбавленных растворов высокомолекулярных соединений и исследованием их коллигативных свойств, мы сначала кратко остановимся на некоторых аспектах этих вопросов.

Коллигативными называются такие свойства растворов, которые могут быть охарактеризованы экспериментально определяемыми величинами (понижение давления пара растворителя, депрессия температуры плавления, осмотическое давление и т. д.) и являются мерой химического потенциала растворителя. Эти величины часто используются для вычисления молекулярной массы полимеров при условии, что раствор подчиняется законам идеальных систем (закон Рауля, закон Вант-Гоффа и т. д.).

На рис. 159 видно, что хотя типичные растворы высокомолекулярных соединений дают отрицательное отклонение от закона

Рауля $\left(\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} < n_2 \right)$, все же в области предельных разбавлений,

когда $n_2 \rightarrow 0$, растворы становятся как бы «идеальными»; следовательно, в этих условиях можно пренебречь отклонением и рассчитать молекулярную массу по законам идеальных растворов. Как как величины коллигативных свойств пропорциональны друг другу, этот вывод справедлив и для тех случаев, когда рассматриваются другие закономерности идеальных растворов.

Даже у предельно разбавленных растворов полимеров не соблюдается условие идеальности, согласно которому $\Delta H_{см} = H_{см. ид}$ и $\Delta S_{см} = \Delta S_{см. ид}$. Кажущуюся идеальность можно, по-видимому, объяснить взаимной компенсацией отклонений значений $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ от идеальных. Неидеальность растворов высокомолекулярных соединений в значительной мере обусловлена двойственной природой макромолекул, тем, что сегменты их ведут себя до некоторой степени как независимые единицы, способные обмениваться местами с молекулами растворителя. Этим можно воспользоваться для вычисления величины *термодинамического сегмента* (кажущейся молекулярной массы M_2^*) по экспериментальным данным с помощью формулы

$$\frac{P_1}{P_1^0} = n_1^* = \frac{g_1/M_1}{g_1/M_1 + g_2/M_2^*},$$

где n_1^* и M_1 — эффективная молярная доля и молекулярная масса растворителя, а g_1 и g_2 — соответственно навески растворителя и полимера. Таким образом,

при расчете M_2^* условно считают раствор идеальным, а полученную величину — эквивалентной молекулярной массе вещества, которое давало бы с данным растворителем идеальный раствор.

Некоторые важные методы определения молекулярной массы основаны на изучении гидродинамических свойств макромолекул, проявляющихся при их движении в среде растворителя под действием сил трения и очень сильно зависящих от размеров полимерных частиц и формы, которые они принимают в растворе. На гидродинамические свойства, так же как на термодинамические, большое влияние оказывает степень разбавления раствора, поэтому для получения требуемых характеристик макромолекул необходимо после определения соответствующих величин в некотором интервале концентрации (достаточно низких) экстраполировать их к $C=0$.

Для экспериментального определения молекулярной массы полимеров применяются различные методы, причем одни дают среднечисловые значения (осмометрический, метод концевых групп), а другие — среднemasовые (метод светорассеяния), средневязкостные (вискозиметрический метод), среднедиффузионные (диффузионный метод) или среднеседиментационные (метод ультрацентрифуги).

Осмометрический метод. Этот метод основан на законе Вант-Гоффа, согласно которому зависимость между осмотическим давлением p , объемом V , абсолютной температурой T и числом грамм-молекул n вещества в разбавленном растворе выражается уравнением, совпадающим по форме с уравнением идеального газа:

$$pV = nRT = \frac{g}{M} RT,$$

где g — масса растворенного вещества; M — его молекулярная масса.

Преобразуя это выражение и учитывая, что $g/V = C$, где C — концентрация раствора, получаем

$$M = \frac{g}{V} \frac{RT}{p} = \frac{RTC}{p}.$$

В соответствии с этим уравнением

$$\frac{p}{C} = \frac{RT}{M} \quad (\text{XII.1})$$

и величина p/C не должна зависеть от концентрации (рис. 160, б). Вместе с тем экспериментальное изучение даже весьма разбавленных растворов полимеров показало, что отношение p/C возрастает с увеличением концентрации.

Отклонения растворов высокомолекулярных соединений от закона Вант-Гоффа связаны с тем, что эти растворы не идеальны, а также с тем, что макромолекулы взаимодействуют между собой, образуя ассоциаты, величина которых зависит от концентрации раствора. Значительные отклонения обусловлены также гибкостью полимерных

цепей и тем, что сегменты их ведут себя до некоторой степени как отдельные молекулы, и так как молекулярная масса обратно пропорциональна осмотическому давлению, это давление оказывается зависящим. Кроме того, гибкость макромолекул, зависящая от характера взаимодействия их с растворителем, приводит к аномально высокой энтропии растворения. Это, в свою очередь, отражается на свободной энергии растворения, связанной с осмотическим давлением соотношением $\Delta F = -pV$.

Перечисленные дополнительные факторы были учтены Флори и Хаггинсом в их статистической теории разбавленных растворов полимеров, согласно которой существует степенная зависимость между p/C и C :

$$\frac{p}{C} = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots), \quad (XII.2)$$

где A_1, A_2, A_3 — так называемые *вириальные коэффициенты* осмотического давления.

Аналогичные коэффициенты встречаются в выражениях для определения вязкости и светорассеяния растворов полимеров.

По теории Флори — Хаггинса первый вириальный коэффициент

$$A_1 = \frac{1}{M_2},$$

второй

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

а третий

$$A_3 = \frac{\rho_1}{3M_1 \rho_2^3},$$

где M_1 и ρ_1 — молекулярная масса и плотность растворителя, M_2 и ρ_2 — молекулярная масса и плотность полимера; χ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса.

Пренебрегая в уравнении (XII.2) членами содержащими C^2, C^3 и т. д., которые очень малы из-за сильной разбавленности раствора, и, подставляя значения A_1 и A_2 , получаем уравнение

$$\frac{p}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C, \quad (XII.3)$$

представляющее собой уравнение прямой в координатах $\frac{p}{C} - C$.

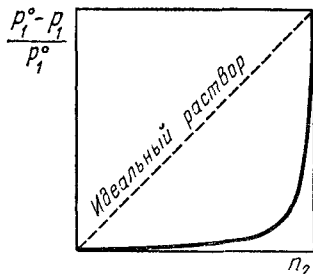


Рис. 159. Зависимость относительного понижения упругости пара растворителя (p_1^0 и p_1 — давление пара растворителя над чистым растворителем и раствором) от молярной доли n_2 полимера в растворе

В «хороших» растворителях ($\Delta F_{см} < \Delta F_{см,ид}$) величина $A_2 > 0$, а в «плохих», когда $\Delta F_{см} > \Delta F_{см,ид}$, $A_2 < 0$. При θ -температуре, где $\chi = 1/2$, а также при $C \rightarrow 0$, уравнение (XII.3) превращается в уравнение Вант-Гоффа. $\frac{p}{C} = \frac{RT}{M_2}$.

На рис. 160 представлены результаты типичных осмотических измерений, проведенных при достаточно низких концентрациях.

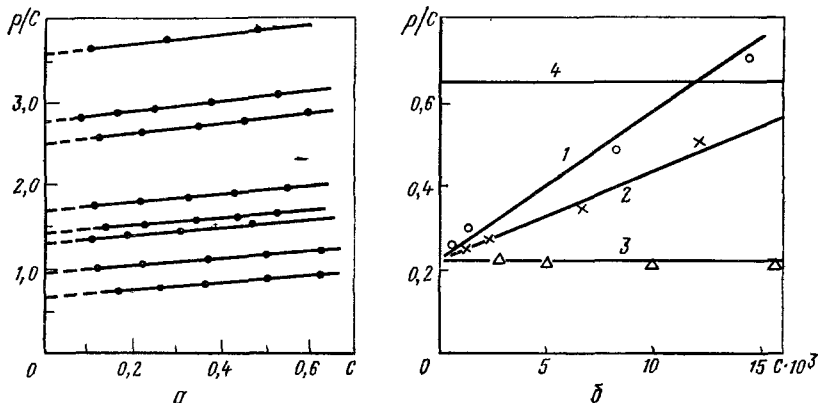


Рис. 160. Зависимость соотношения p/C от C для различных растворов: a — растворы различных фракций ацетата целлюлозы в ацетоне, b — растворы нитроцеллюлозы в ацетоне (1), метаноле (2) нитробензоле (3) и идеальный раствор, отвечающий уравнению Вант Гоффа (4)

Наличие прямолинейной зависимости p/C от C показывает, что действительно можно пренебречь в уравнении (XII.2) членом, содержащим C^2 . Точка пересечения прямых с осью p/C , найденная путем экстраполяции до $C=0$, дает величину p/C , по которой вычисляется молекулярная масса полимера; наклон кривой, равный $\frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$, используется для определения коэффициента χ .

Тот факт, что прямые, относящиеся к одному и тому же полимеру в разных растворителях, сходятся в точке пересечения этих линий с осью p/C , свидетельствует о независимости предельного значения p/C и найденной величины M_2 от природы растворителя (рис. 160, б). Параллельность прямых, отвечающих различным полимергомологам одного и того же высокомолекулярного соединения в одном и том же растворителе, указывает на довольно малую зависимость коэффициента χ от молекулярной массы (рис. 160, а); на него оказывает значительно большее влияние природа растворителя и полимера.

Так, для раствора нитроцеллюлозы в циклогексаноне $\chi=0,1$, а в ацетоне $\chi=0,30$; для растворов полистирола в бензоле и в толуоле χ соответственно равен 0,2 и 0,44.

Не всегда можно пренебречь третьим членом в уравнении (XII.2), особенно когда растворитель сильно взаимодействует с полимером

и концентрация раствора недостаточно низка; в этих случаях экспериментально полученная графическая зависимость p/C от C имеет некоторую кривизну.

Коэффициент χ отражает не только энергию, но и энтропию взаимодействия растворителя с полимером. Следовательно, на χ также влияет гибкость макромолекул. Только влиянием энтропийного члена можно объяснить некоторое изменение этого коэффициента с молекулярной массой при одинаковых теплотах разбавления. Константа χ , кроме того, играет важную роль в теории дробного осаждения, величина ее изменяется с составом смеси растворителя и осадителя во время фракционирования (с. 549). Полимер начинает выпадать только после достижения $\chi_{кр}$, значение которого зависит от молекулярной массы осаждаемого полимера (для линейных гибких полимеров $\chi_{кр}$ не может быть ниже 0,5).

Техника определения молекулярной массы осмометрическим методом заключается в измерении осмотического давления ряда разбавленных растворов полимера в одном и том же растворителе (концентрация 0,5 г на 100 мл раствора и меньше) с последующей экстраполяцией зависимости p/C от C до $C=0$. Определения производятся при помощи специальных осмометров, в которых раствор полимера отделен от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, изготовляемой обычно из целлофана. Вследствие большой чувствительности осмометрических измерений к температурным колебаниям осмометры должны быть тщательно термостатированы.

В статических осмометрах осмотическое давление раствора* уравнивается гидростатическим давлением столба жидкости, возникшего в результате проникновения растворителя через мембрану в раствор (рис. 161). Отсчет производится после достижения постоянного уровня (равновесия) в капилляре 3. При динамическом методе определяют по движению мениска в капилляре скорость прохождения растворителя через мембрану при наложении различных противодавлений на раствор. Очевидно, что мениск остановится при противодавлении, равном осмотическому. Обычно строят графическую зависимость скорости v движения

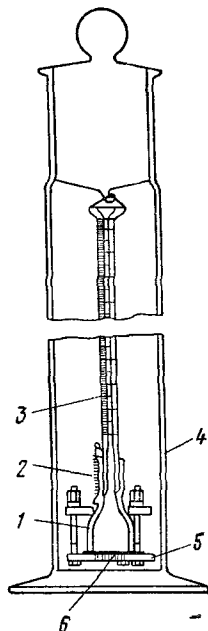


Рис. 161. Осмометр Вагнера

1 — ячейка с раствором, 2 — пружина; 3 — капилляр, 4 — цилиндр с растворителем, 5 — перфорированная пластинка; 6 — мембрана

* Осмотическое давление в отличие от газового не обусловлено ударами молекул растворенного вещества о стенку сосуда. Приводя формулу $\Delta\mu_1 = -p\bar{V}$ к виду $p = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}}$, видим, что осмотическое давление определяется термодинамическим средством между компонентами раствора, отнесенным к единице объема растворителя.

мениска от величины противодействия p и путем экстраполяции до $v=0$ находят осмотическое давление (рис 162)

Статические методы не требуют сложных приборов. Благодаря тому, что для установления равновесия нужно 5—8 ч, низкомолекулярные примеси, способные диффундировать через мембрану, успевают равномерно распределиться по обеим сторонам ее и не оказывают поэтому влияния на результаты измерения. Вместе с тем вследствие длительного контакта раствора с мембраной часть полимера может быть адсорбирована ею, что снижает точность определения. Время достижения равновесия значительно сокращается, если увеличить поверхность мембраны и уменьшить объем раствора. Например, в осмометрах Х. Хельфрица [1, с. 166] с двумя вертикально расположенными мембранами, получивших наиболее широкое распространение, равновесие устанавливается за 2—3 ч.

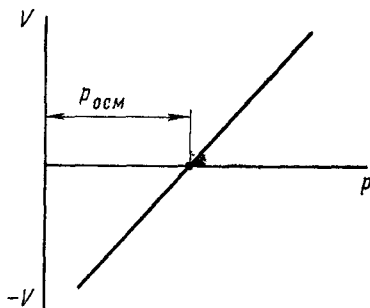


Рис. 162. Зависимость скорости движения мениска в капилляре от величины противодействия p

При динамическом методе уменьшаются ошибки за счет адсорбции полимера мембраной или неустойчивости полимера в растворенном состоянии, так как измерения производятся быстро. Однако этот метод требует более сложной аппаратуры, чем статический, и точность его меньше, если раствор содержит низкомолекулярные примеси.

Осмометрические определения должны проводиться с тщательно фракционированными препаратами. При работе с полимерами значительной полидисперсности более высокий столб, отвечающий низкомолекулярной части полимера, маскирует столб, соответствующий высокомолекулярной доле, что приводит к заниженным молекулярным массам.

Осмометрический метод пригоден для определения молекулярных масс в диапазоне 3000—200 000. При более низких значениях возникает опасность частичной диффузии молекул полимера через мембрану, а при более высоких значениях высота столба настолько мала (меньше 0,1 мм), что точное измерение ее невозможно. Однако если заменить определение высоты столба жидкости взвешиванием осмотической ячейки, точность метода возрастает в 100 раз. Этот принцип был использован в осмометрических весах Джуляндера и Сведберга, которые с достаточной точностью определили молекулярную массу величиной 1 200 000 (нитроцеллюлоза).

В методе эластоосмометрии [3] измеряют вместо осмотического давления величину деформации набухшего полимера (обычно в форме волокна или ленты), можно также определить растягивающее усилие при постоянном удлинении.

Осмометрический метод пригоден для определения молекулярных масс в диапазоне 3000—200 000. При более низких значениях возникает опасность частичной диффузии молекул полимера через мембрану, а при более высоких значениях высота столба настолько мала (меньше 0,1 мм), что точное измерение ее невозможно. Однако если заменить определение высоты столба жидкости взвешиванием осмотической ячейки, точность метода возрастает в 100 раз. Этот принцип был использован в осмометрических весах Джуляндера и Сведберга, которые с достаточной точностью определили молекулярную массу величиной 1 200 000 (нитроцеллюлоза).

В методе эластоосмометрии [3] измеряют вместо осмотического давления величину деформации набухшего полимера (обычно в форме волокна или ленты), можно также определить растягивающее усилие при постоянном удлинении.

Метод основан на том, что система набухший полимер — раствор полимера ведет себя как своеобразная осмотическая ячейка. Если в обычном варианте осмотическое давление компенсируется, например, гидростатическим давлением столба жидкости, то в случае эластоосмометрии компенсация происходит за счет изменения напряжения в эластичной макромолекулярной сетке. При этом между растягивающим усилием (или удлинением) и молекулярной массой устанавливается зависимость, напоминающая уравнение (XII 2). Метод прост и позволяет определить молекулярную массу в диапазоне 5000—100 000. Недостаток его состоит в том, что как и вискозиметрический метод, он не дает непосредственно абсолютного значения молекулярной массы.

В результате осмометрических определений получают среднечисловую молекулярную массу, что можно доказать, исходя из следующих соображений. Осмотическое давление смеси веществ равняется сумме осмотических давлений, обусловленных каждым из компонентов этой смеси, т. е. $p = \sum_i p_i$. Так как

$$p = \frac{RTC}{C \rightarrow 0} \text{ и } p_i = \frac{RT}{C \rightarrow 0} \frac{C_i}{M_i} C_i,$$

где C_i и M_i относятся к i -той фракции

$$p = \frac{RT}{M} C = \sum_i p_i = RT \left(\frac{C_1}{M_1} + \frac{C_2}{M_2} + \dots \right),$$

откуда

$$\bar{M} = \frac{1}{\frac{C_1}{C} \frac{1}{M} + \frac{C_2}{C} \frac{1}{M_2} + \dots}$$

Учитывая, что концентрация пропорциональна массе растворенных полимеров и, следовательно,

$$\frac{C_1}{C} = f_1; \quad \frac{C_2}{C} = f_2 \quad \text{и т. д.},$$

можно записать

$$\bar{M} = \frac{1}{\frac{f_1}{M_1} + \frac{f_2}{M_2} + \dots} = \frac{1}{\sum_i^x \frac{f_i}{M_i}},$$

что совпадает с выражением среднечисловой молекулярной массы (с. 31).

В заключение необходимо заметить, что большое практическое значение имеет явление *обратного осмоса*, основанное на том, что при приложении давления, превышающего осмотическое, к раствору растворитель, проходя через полупроницаемую мембрану в противоположном направлении по сравнению с обычным осмосом, освобождается от растворенного вещества — метод *ультрафильтрации* [4]. Такие методы очистки, которые требуются

ют значительно меньше энергетических затрат, чем обычно применяемые, весьма эффективны для опреснения и биологической очистки воды (в том числе — сточной) концентрирования фруктовых и овощных соков (без потери витаминов), разделения газов, освобождения воздуха от CO_2 (в космических кораблях), выделения гелия из природного газа и т. д.

✓ **Вискозиметрическое определение молекулярной массы.** Допустив, что линейные макромолекулы в растворе ведут себя как жесткие палочки, Штаудингер предложил следующую формулу для определения молекулярной массы (M):

$$\eta_{уд} = K_m C M, \quad (\text{XII.4})$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость* раствора, K_m — константа; C — концентрация полимера в растворе.

Из уравнения, предложенного Штаудингером, следует, что удельная вязкость раствора полимера пропорциональна концентрации и молекулярной массе его и что

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = K_m M.$$

Следовательно, $\eta_{уд}/C$ не должно меняться с концентрацией, и графическая зависимость $\eta_{уд}/C$ от C должна представлять собой прямую, параллельную оси C . На самом деле $\eta_{уд}/C$ («приведенная вязкость») зависит от концентрации, и только в случае небольших молекулярных масс соблюдается уравнение (XII.4) (рис. 163). Поэтому на практике определяют вязкость для нескольких концентраций и, экстраполируя к $C=0$, находят «характеристическую вязкость» (число вязкости):

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} = K_m M,$$

которая используется для вычисления молекулярной массы. Несмотря на то что для жестких цепей допущение Штаудингера о том, что полимерные молекулы ведут себя как несгибаемые вытянутые палочки, в известной мере оправдано, оно совсем неверно для гибких макромолекул, которые в бесконечно разбавленных растворах стремятся принять форму свернутого клубка. Вместе с тем внутреннее трение зависит не только от величины молекул, но также от их формы. Поэтому даже замена в уравнении Штаудингера приведенной вязкости характеристической (что равносильно переходу к весьма разбавленным растворам, где практически отсутствует взаимодействие между макромолекулами) не дает точного уравнения

* Удельная вязкость представляет собой возрастание вязкости, вызванное растворенным веществом и отнесенное к вязкости растворителя $\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, где η — вязкость раствора; η_0 — вязкость растворителя; $\eta_{отн}$ — относительная вязкость.

для вычисления молекулярной массы любого полимера. Кроме того, величина $[\eta]$ зависит от «качества» растворителя («хороший» или «плохой»).

М. Хаггинс получил более точное выражение для зависимости вязкости от концентрации:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C,$$

где K' — константа Хаггинса, которая характеризует взаимодействие полимера с растворителем и постоянна для данной системы; она зависит от природы растворителя, но не от молекулярной массы полимера.

Это выражение представляет собой уравнение прямой в координатах $\frac{\eta_{уд}}{C}$ — C . Наклон прямой, отсекающей отрезок $[\eta]$ на оси $\frac{\eta_{уд}}{C}$, равняется $[K'\eta]^2$ и зависит, следовательно, от молекулярной массы, что подтверждается экспериментом.

Следует отметить, что уравнение Хаггинса по форме совпадает с зависимостью осмотического давления от концентрации*:

$$\frac{\pi_{уд}}{C} = [\pi] + K' [\pi]^2 C;$$

$$\frac{p}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M} \frac{\rho_1}{\rho_2^2} (1 - \chi) C,$$

или в общем виде

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = A + BC; \quad \frac{p}{C} = A' + B'C.$$

В обоих случаях первый член правой части равенства представляет собой постоянную величину, непосредственно связанную с молекулярной массой полимера, второй же член содержит в том и другом случае концентрацию раствора и величину, учитывающую взаимодействие макромолекул с растворителем.

Были предложены многочисленные другие формулы, главным образом эмпирические, авторы которых также пытались устранить

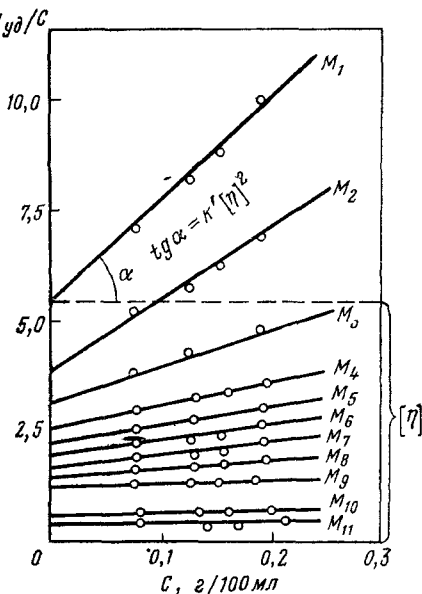


Рис. 163. Зависимость приведенной вязкости от концентрации для ацетоновых растворов различных фракций нитроцеллюлозы ($M_1 > M_2 > \dots > M_{11}$)

* Уравнение Эйнштейна $\eta_{отн} = \frac{1 + 0,5\varphi}{(1 - \varphi)^2}$ также может быть записано в виде степенного ряда $\eta_{отн} = 1 + K\varphi + K'\varphi^2$, где φ — отношение объема диспергированной фазы к общему объему системы.

недостатки уравнения Штаудингера. Наиболее широкое применение нашло так называемое *обобщенное уравнение Штаудингера* (уравнение Марка—Куна—Хувинка):

$$[\eta] = KM^a, \quad (\text{XII.5})$$

в котором a представляет собой величину, учитывающую степень свернутости макромолекул в растворе (гибкость цепи), K — константа, характерная для каждого полимергомологического ряда и заданного растворителя. У жестких макромолекул $a \approx 1$, для гибких полимерных молекул, приближающихся по форме к сфере*, $a \approx 0,5$, а у сильно заряженных молекул полиэлектролитов $a \approx 2$.

Вязкость η разбавленных растворов полимеров чаще всего определяется в капиллярных вискозиметрах по времени t ламинарного истечения заданного объема V жидкости под действием самого столба жидкости (вискозиметр Оствальда) или определенного давления p , приложенного к одному из колен прибора (вискозиметр Убеллоде). При этом, согласно закону Пуазейля для ламинарного течения в капиллярах,

$$\eta = \frac{\pi r^4 p l}{8 V l}, \quad \updownarrow$$

где r и l — радиус и длина капилляра.

Относительная вязкость рассчитывается по уравнению

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{t_1 \rho_1}{t_0 \rho_0},$$

где t_1 и ρ_1 — время истечения и плотность раствора; t_0 и ρ_0 — те же показатели для растворителя.

Путем экстраполяции зависимости $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C}$ к $C=0$ находят $[\eta]$. Ввиду резкого изменения вязкости с температурой вискозиметры должны быть тщательно термостатированы (колебания температуры $\pm 0,02$ °C).

В настоящее время еще невозможно определить молекулярную массу полимера на основе одних вискозиметрических данных, так как для расчета по обобщенному уравнению Штаудингера необходимо знать кроме $[\eta]$ еще K и a . Эти величины обычно устанавливаются один раз для определенных полимергомологических рядов и растворителей путем параллельного измерения молекулярной массы вторым, независимым методом, например осмометрическим. Если при этом пользоваться тщательно фракционированными образцами полимера, то молекулярная масса, найденная вискозиметрически, практически совпадает с \bar{M}_w , определенной осмометрическим методом (для монодисперсных полимеров все виды средних молекулярных масс одинаковы).

* $a=0,5$ в том случае, когда применяются так называемые θ -растворители.

Найденная вискозиметрическим методом молекулярная масса отличается как от \bar{M}_m , так и от \bar{M}_q . Для бесконечно разбавленных растворов

$$\eta_{уд} = K \bar{M}^a C;$$

$$[\eta_{уд}]_i = K M_i^a C_i;$$

так как удельная вязкость полимера складывается из удельных вязкостей отдельных фракций

$$\eta_{уд} = \sum_i [\eta_{уд}]_i,$$

то

$$K \bar{M}^a C = K (M_1^a C_1 + M_2^a C_2 + \dots)$$

или

$$\bar{M}^a = \frac{C_1}{C} M_1^a + \frac{C_2}{C} M_2^a + \dots = f_1 M_1^a + f_2 M_2^a + \dots$$

Так как

$$\frac{C_1}{C_0} = f_1; \quad \frac{C_2}{C_0} = f_2; \quad \dots -$$

(см. с. 529) Отсюда

$$\bar{M}^a = \sum_i f_i M_i^a.$$

Следовательно,

$$\bar{M} = [\sum_i f_i M_i^a]^{1/a}$$

Средневискозиметрическая молекулярная масса \bar{M}_η располагается между \bar{M}_q и \bar{M}_m , но ближе к \bar{M}_m ; она отличается от \bar{M}_m практически не более чем на 20% и совпадает с ней при $a=1$:

$$\bar{M}_m = \sum_i f_i M_i.$$

Логарифмирование обобщенного уравнения Штаудингера приводит к выражению

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg [M],$$

представляющему собой математическое выражение прямой в координатах $\lg [\eta] - \lg [M]$. K вычисляется по отрезку, отсекаемому на оси $\lg [\eta]$, а a — по наклону прямой. По найденному таким образом значениям K и a можно в дальнейшем определить молекулярную массу для данной системы по одним вискозиметрическим измерениям.

З результатом подобных исследований было получено для гибких макромолекул каучукоподобных полимеров $a=0,64 - 0,67$, а для жестких молекул целлюлозы $a \approx 0,81$. Еще более жестки цепи нитроцеллюлозы, у ацетоновых растворов которой $a \approx 1,0$. По мере снижения молекулярной массы уменьшается способность макромолекулы сворачиваться в клубок, вследствие чего значение a постепенно приближается к единице. Константа K имеет величину порядка 10^{-1} . Таким образом, вискозиметрические измерения позволяют судить о степени свернутости и форме макромолекулы.

Закон вязкости, рассмотренный выше, справедлив только для линейных полимеров.

Флори и Фокс, совмещая уравнение

$$\ln \eta = \ln A' + \frac{E_a}{RT}$$

(с. 402) с найденной ими зависимостью

$$\ln A' = \lambda + \mu \sqrt{\bar{M}_m}$$

где λ и μ — константы, получили следующую формулу для расчета молекулярной массы по вязкости расплавленного полимера (η):

$$\ln \eta = \lambda + \mu \sqrt{\bar{M}_m} + \frac{E_a}{RT}$$

Как показала экспериментальная проверка, прямолинейная зависимость между $\ln \eta$ и $\sqrt{\bar{M}_m}$ соблюдается только для некоторых полиэфиров. Впоследствии была найдена более общая закономерность

$$\ln \eta = 3,4 \ln \bar{M}_m + C + \frac{E_a}{RT}$$

справедливая для многих полярных, неполярных, линейных и разветвленных полимеров (C — константа).

Определение молекулярной массы по светорассеянию [5]. При падении луча света на частицу, линейные размеры которой составляют около 0,1 длины световой волны, наблюдается наряду с отражением дифракционное рассеяние света.

Причина светорассеяния состоит в том, что переменное электрическое поле световой волны вызывает колебание электронов частиц, постоянное уменьшение и увеличение расстояния между зарядами (индуцирование диполей), что обуславливает возникновение вторичного излучения, распространяющегося по всем направлениям. Чем крупнее частица, тем больше в ней появляется подобных диполей, а чем менее прочно электроны связаны с атомными ядрами, т. е. чем выше поляризуемость (деформируемость) электронных оболочек, тем легче происходит индуцирование диполей. Поэтому с возрастанием числа и размеров частиц с увеличением коэффициента рефракции, зависящего от поляризуемости, увеличивается интенсивность рассеянного света

Вместе с тем, когда частицы (молекулы) расположены близко друг к другу, как в жидкостях или твердых телах, свет, рассеянный от одних частиц, может интерферировать со светом, рассеянным от других; если молекулы образуют совершенно правильные ряды (идеальный кристалл при абсолютном нуле температуры), то такая интерференция полностью уничтожает светорассеяние.

В растворе полимеров или других веществ происходит случайное образование сгустков молекул (флуктуация), непрерывное изменение концентрации в данном малом объеме, хотя средняя концентрация в этом объеме за длительный промежуток времени будет такой же, как во всем растворе. Эти флуктуации, препят-

ствующие полному взаимному гашению при интерференции, определяют наблюдаемое рассеяние света.

Флуктуация концентрации сопровождается изменением свободной энергии, которое может быть рассмотрено как работа осмотического давления, необходимая для изменения концентрации в данном небольшом объеме. Следовательно, интенсивность светорассеяния должна быть связана также с осмотическим давлением

Дебай, исходя из разработанной Эйнштейном теории флуктуационного рассеяния света, доказал, что разбавленные растворы полимеров подчиняются следующей зависимости:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dp}{dC} \right), \quad (\text{XII.6})$$

где

$$H = \frac{32\pi}{3} \frac{n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2$$

C — концентрация; τ — мутность раствора*, n_0 и n — коэффициенты преломления растворителя и раствора; N_A — постоянная Авогадро; λ — длина волны применяемого света; p — осмотическое давление. Так как в интервале практически используемых концентраций величина $(n - n_0)$ обычно пропорциональна концентрации, градиент dn/dC может быть заменен выражением $(n - n_0)/C$.

Ограничиваясь первыми двумя членами ряда в выражении для осмотического давления, получаем при дифференцировании

$$\frac{\partial p}{\partial C} = \frac{d \left(\frac{RTC}{M} + RTA_2C^2 \right)}{dC} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2C \right),$$

что дает после подстановки в уравнение (XII.6)

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2C \right) = \frac{1}{M} + 2A_2C. \quad (\text{XII.7})$$

Для экспериментального определения молекулярной массы экстраполируют графическую зависимость HC/τ от C до $C=0$ и находят $\frac{HC}{\tau} \underset{C \rightarrow 0}{\rightarrow} \frac{1}{M}$. К сожалению, это уравнение может быть использовано только для вычисления молекулярной массы сравнительно небольших частиц с размерами, не превышающими $\lambda/20$ (λ — длина волны падающего света), которые могут быть рассмотрены как центры вторичного излучения, причем у всех рассеиваемых волн колебания происходят практически в одной фазе.

* Определяется из отношения интенсивности рассеянного света к интенсивности первичного луча. Для растворов типичных полимеров τ составляет величину порядка 10^{-3} .

Если величина макромолекулы выше $0,05\lambda - 0,1\lambda$, то она ведет себя как совокупность центров, несколько удаленных друг от друга и рассеивающих свет с некоторой разностью фаз, которая тем больше, чем больше угол светорассеяния θ . При этом вследствие внутримолекулярной интерференции интенсивность рассеянного света будет неодинакова для различных значений θ и, следовательно, неодинаковой будет найденная величина \bar{M} . Эту угловую зависимость можно учесть при помощи соответствующих функций $P(\theta)$ и определять молекулярную массу по формуле

$$\frac{HC}{\tau} P(\theta) = \frac{1}{\bar{M}}$$

Хотя приведенная функция имеет очень сложный вид, во всех случаях $P(\theta) = 1$ при $\theta = 0$ (вследствие того, что в направлении первичного светового луча нет разности фаз и поэтому не наблюдается ни интерференции, ни ослабления рассеяния). Это, в свою очередь, позволяет обойти сложную задачу нахождения вида зависимости $P(\theta)$ и вычислить \bar{M} с помощью метода Б. Зимма, сводящегося к тому, что экстраполируют $\frac{HC}{\tau}$ и к $C = 0$ и к $\theta = 0$ (двойная экстраполяция). Для этого сначала строят семейство кривых $\frac{HC}{\tau} = f(C)$, каждая из которых отвечает одному постоянному значению θ , а затем соединяют все точки, соответствующие $C = 0$, но разным углам, общей огибающей $\frac{HC}{\tau} = f(\theta)$ с последующей экстраполяцией к $\theta = 0$ (рис. 164). Таким образом по отрезку, отсекаемому огибающей на оси ординат, где θ и $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ равны нулю, определяют величину $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{\substack{C=0 \\ \theta=0}} = \frac{1}{\bar{M}}$, а из нее — искомое значение молекулярной массы.

Мутность обычно измеряется с помощью фотоэлектрических нефелометров (рис. 165) исходя из интенсивности света, рассеянного под различными углами (для сравнительно небольших частиц — под углом 90°) к падающему лучу, для разбавленных растворов нескольких концентраций. В качестве источника света применяется ртутная лампа*, снабженная светофильтром, пропускающим только зеленую линию ртутного спектра; такой свет не поглощается раствором.

Коэффициенты рефракции определяются при той же волне, что и светорассеяние, при помощи дифференциальных рефрактометров, позволяющих определить $\frac{n - n_0}{n_0}$ с точностью до 1%.

* Если пользоваться прибором, у которого источником света служит лазер непрерывного действия, то можно проводить измерения рассеянного света начиная от углов порядка 1° , что существенно для точности получаемых результатов.

Метод светорассеяния выгодно отличается от других способов определения молекулярной массы тем, что измерения могут проводиться практически мгновенно, а это позволяет использовать его для изучения процессов, связанных с быстрым изменением величины растворенных частиц (например, при исследовании белков).

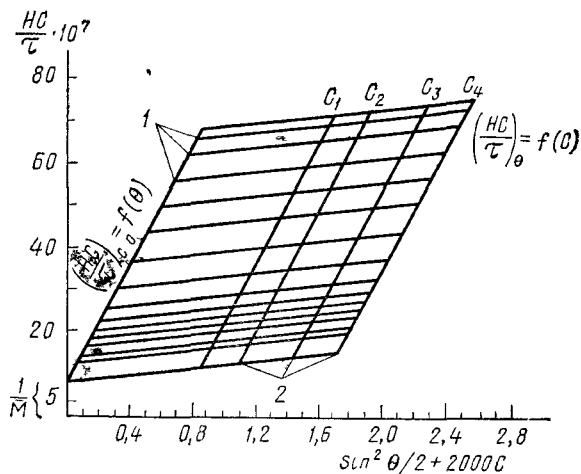


Рис. 164. Диаграмма Зимма для экстраполяции данных по рассеянию света (раствор нитрата целлюлозы в ацетоне, исследованный П. Доти и сотр.); множитель 2000 при C введен для упрощения построения чертежа:

1 — результаты экстраполяции к $C=0$ при постоянных θ ;
2 — результаты экстраполяции к $\theta=0$ при постоянных C

Метод светорассеяния дает среднемассовую молекулярную массу; это вытекает из того, что общая мутность равняется сумме мутностей, обусловленных отдельными фракциями.

$$\tau = \sum_i \tau_i,$$

где $\tau = H\bar{C}\bar{M}$ и $\tau_i = H C_i M_i$ (H имеет одинаковое значение для всех фракций)

Подставляя значение τ и τ_i , имеем

$$H\bar{C}\bar{M} = H(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots + C_i M_i)$$

или

$$\bar{M} = \frac{C_1}{C} M_1 + \frac{C_2}{C} M_2 + \dots + \frac{C_i}{C} M_i = f_1 M_1 + f_2 M_2 + \dots + f_i M_i = \sum f_i M_i = \bar{M}_m.$$

Диффузионный метод определения молекулярной массы. Диффузия макромолекул в растворе тесно связана с их размерами и формой; по коэффициенту диффузии D и плотности ρ полимера можно вычислить его молекулярную массу.

При практическом определении D обычно пользуются специальной термостатированной ячейкой, разделенной до опыта на две половины при помощи тонкой выдвигной, хорошо отшлифованной заслонки. В точно определенный момент при выдвигании заслонки раствор и растворитель вступают в соприкосновение, начинается их взаимная диффузия. Величину D находят при помощи формулы

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4t \ln C_2/C_1},$$

вытекающей из второго закона диффузии:

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2},$$

где C_1 и C_2 — концентрации полимера на расстояниях x_1 и x_2 вдоль диффузионного столба*, а t — время от начала диффузии.

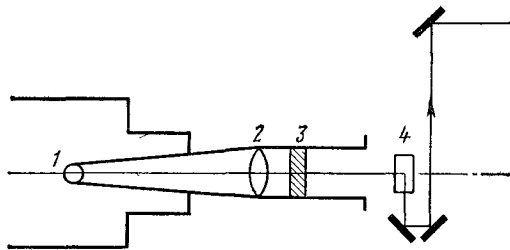


Рис. 165. Схема работы нефелометра:
1 — лампа; 2 — линза; 3 — светофильтр; 4 — ячейка для раствора

Об изменении концентрации обычно судят по какому-нибудь показателю, пропорциональному ей, например по коэффициенту рефракции.

Вычисление молекулярной массы (M) производится по известной зависимости Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

которая после преобразования с учетом формы макромолекулы приобретает вид

$$\bar{M} = \frac{K' \rho}{D^3 (f/f_0)^3},$$

где

$$K' = \frac{R^3 T^3}{162\pi^2 \eta^3 N_A^2}$$

* Вычисления обычно производятся не по самим концентрациям, а по градиенту $\frac{dC}{dx}$.

Γ — абсолютная температура; η — вязкость среды; r — радиус шарообразной диффундирующей частицы; N_A — постоянная Авогадро; $a/f_0 = D_0/D$ — фактор диссимметрии, характеризующий форму макромолекулы с коэффициентом диффузии D (D_0 — коэффициент диффузии шарообразной частицы такой же величины, как молекулы исследуемого полимера), он рассчитывается на основе теории вязкости разбавленных суспензий асимметрических частиц.

Так же как в других методах определения молекулярной массы, используется вириальный ряд с последующей экстраполяцией до нулевой концентрации, а получаемое при этом выражение $[D]_{C=0} = K_D M^{-b}$ напоминает обобщенное уравнение Штаудингера. Полученное диффузионным методом значение молекулярной массы представляет собой среднедиффузионную молекулярную массу, которая определяется уравнением

$$\bar{M}_D = \left(\frac{\sum_i^x N_i M_i^{1-b}}{\sum_i^x N_i M_i} \right)^{-1/b}.$$

причем $\bar{M}_D > \bar{M}_w$; параметр b , обычно меньше a в выражении для $[\eta]$, а в θ -точке Флори $a = b = 0,5$.

Достоинство диффузионного метода в том, что он дает возможность исследовать макромолекулу в «естественном», невозмущенном состоянии, не нарушенном действием внешних сил. Вместе с тем этот метод очень трудоемок и сложен в аппаратурном оформлении, поэтому он не нашел широкого применения для определения молекулярной массы полимеров.

Метод ультрацентрифуги [6]. При длительном стоянии суспензии твердого вещества, помещенной в высокий цилиндр, твердые частицы, преодолевая сопротивление среды, постепенно оседают на дно сосуда. Скорость седиментации (оседания) зависит от размеров и формы частиц, от разности плотностей взвешенного вещества ρ и среды ρ_0 и от вязкости среды η . Согласно закону Стокса, скорость оседания сферических частиц

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta},$$

где x — расстояние, пройденное падающими частицами за время t ; g — ускорение силы тяжести.

В соответствии с этим уравнением dx/dt быстро снижается с уменьшением радиуса частиц r . Если в суспензиях скорость оседания достаточно велика и легко измеряется, то при переходе к более мелким частицам она становится настолько незначительной, что практическое определение ее весьма затруднительно. Частицам, обладающим размерами макромолекул, на такое оседание потребовались бы годы, что практически исключает определение молекулярной массы по скорости седиментации. Тем не менее, если сопротивление среды является единственным фактором, препятствующим оседанию, даже самые мелкие частицы окажутся в конце концов на дне сосуда. Обычно этого не происходит, так как по мере

уменьшения размеров частиц резко возрастает роль броуновского движения (диффузии), стремящегося распределить частицы равномерно по всей дисперсионной системе.

Для ускорения оседания полимерных молекул применяют специальные ультрацентрифуги (Думанского, Сведберга), в которых центробежная сила благодаря огромной скорости вращения ротора до 10^6 раз превышает силу земного тяготения (рис 166)

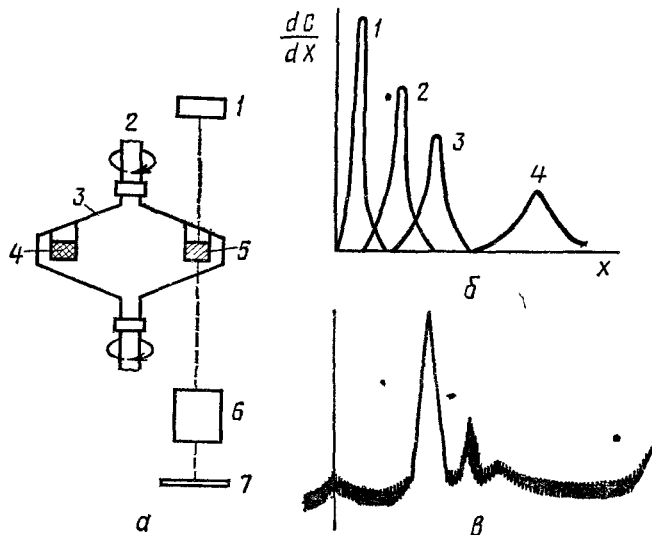


Рис. 166. Седиментация макромолекул в ультрацентрифуге: *a* — схема ультрацентрифуги (1 — источник света; 2 — вал ротора, 3 — ротор; 4 — противовес, 5 — кювета с образцом, 6 — оптическая система, 7 — фотографическая пластинка), *б* — смещение кривой $\frac{dC}{dx}$ (монодисперсный образец) в направлении *x* обусловлено оседанием макромолекул под действием центробежных сил 1, 2, 3, 4 — кривые, полученные через определенные промежутки времени ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$), *б* — вид записи ширрей методом (полидисперсный образец)

Прозрачные кюветы 5, содержащие 0,5 мл раствора исследуемого полимера, устанавливаются в роторе 3, приводимом в движение при помощи масляной или воздушной турбины или электромотора. По мере оседания макромолекул изменяется коэффициент преломления *n* (или светопоглощение) раствора по высоте кюветы *x*, находящейся на пути луча света

Изменения градиента концентрации $\frac{dC}{dx}$ в направлении *x* (он пропорционален $\frac{dn}{dx}$, так как $\frac{dn}{dx} = \frac{dn}{dC} \frac{dC}{dx}$ и $\frac{dn}{dC}$ обычно являются постоянными величинами), фиксированные на фотопластинке с помощью особого оптического устройства *б* (ширрей-метод) или на специальном экране, дают возможность наблюдать и измерять седиментацию частиц во время вращения ротора. Для получения точных резуль-

татов требуется высокое постоянство числа оборотов и температуры ($\Delta T = \pm 0,02^\circ\text{C}$). Ротор вращается в вакууме или в атмосфере водорода, отводящего избыточную теплоту.

Наглядные результаты получаются при использовании способности раствора и растворителя по-разному поглощать свет; в этом случае удастся непосредственно фотографировать перемещение границы (мениска) между раствором и растворителем (рис. 167).

У полидисперсных полимеров седиментационная граница и мениск менее четки, так как макромолекулы различной величины

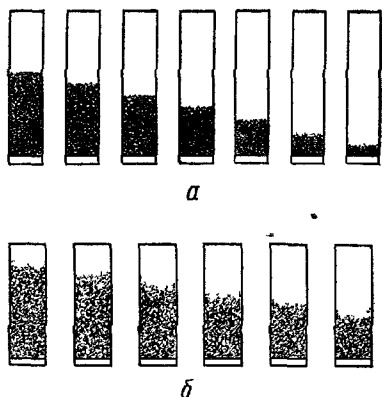


Рис. 167. Седиментация белков (время между снимками — 5 мин)
а — монодисперсный полимер, б — полидисперсный полимер

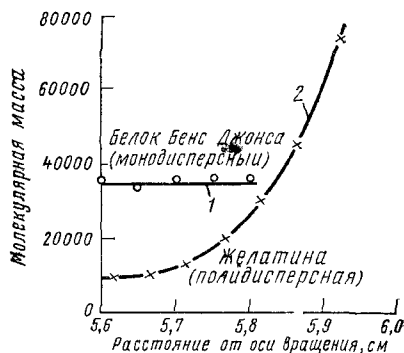


Рис. 168. Зависимость молекулярной массы от расстояния до оси вращения ротора

оседают с неодинаковой скоростью. Применяя центробежные поля той или иной интенсивности, можно собрать более крупные молекулы в нижней части раствора, а более мелкие — в верхней и тем самым установить распределение молекулярных масс*. При этом молекулярная масса меняется с расстоянием точки измерения от оси вращения ротора. У монодисперсных полимеров графическая зависимость молекулярной массы от x представляет собой горизонтальную прямую (рис. 168).

Для нахождения скорости седиментации сферических частиц при центрифугировании необходимо заменить g в уравнении Стокса центробежным ускорением $\omega^2 x$ (ω — угловая скорость вращения ротора, x — расстояние от оси вращения), которое в отличие от g зависит от x . Следовательно, скорость седиментации макромолекул будет возрастать по мере их оседания:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2}{9} r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 x}{\eta} = \frac{2}{9} \frac{r^2 \rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x}{\eta}$$

* Для этой цели в последнее время стали применять метод центрифугирования в градиенте плотности, дающий сведения о распределении полимеров не только по молекулярной массе, но и по химическому составу (см. ниже).

Заменяя η величиной $f_0/6\pi r$ (по закону Стокса для сферических частиц коэффициент трения $f_0 = 6\pi\eta r$), умножая и деля полученное выражение на число Авогадро, находим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2}{9} 6\pi r^3 \rho N_A \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x}{f_0 N_A} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x}{f_0 N_A} = \frac{M \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x}{f_0 N_A},$$

так как $M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$.

При переходе от сферических частиц к эквивалентным им частям любой формы и равной массы, для которых

$$f = \frac{KT}{D} = \frac{RT}{N_A D},$$

(здесь D — коэффициент диффузии) или

$$f N_A = \frac{RT}{D},$$

можно записать

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MD \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x}{RT}. \quad (\text{XII.8})$$

Если в первом приближении принять $\rho = \frac{1}{\bar{V}}$, где \bar{V} — парциальный удельный объем, и обозначить $\frac{dx/dt}{\omega^2 x}$ через S , получим после преобразования

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{V}\rho_0)}.$$

Величина S , экстраполированная к нулевой концентрации, называется константой седиментации и является характеристикой макромолекулы в растворе. Она представляет собой скорость оседания, отнесенную к единице силового поля, и колеблется от 2 ($M = 10\,000$) до 200 ($M = 10\,000\,000$). Зависимость S от молекулярной массы может быть представлена в виде уравнения $S = K_S M^{1-b}$, где K_S — константа, а b имеет тот же смысл, что в аналогичном уравнении определения \bar{M} по коэффициенту диффузии. Описанный седиментационный метод дает среднеседиментационную молекулярную массу:

$$\bar{M}_S = \left[\frac{\sum N_i M_i^{(2-b)}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/1-b}$$

Молекулярная масса в ультрацентрифуге может быть определена не только по скорости седиментации, но также путем исследования распределения концентраций после установления равновесия между оседанием частиц и обратным процессом диффузии (седиментационное равновесие). Если при первом методе роль диффузионных процессов сравнительно невелика, то при седиментационном равновесии благодаря применению сравнительно слабых центробежных полей * скорости седиментации и диффузионного переноса вещества близки. При равновесии эти скорости становятся равными, и перенос растворенного полимера прекращается.

За время dt через поперечное сечение A ячейки путем седиментации проходит количество полимера $CdxA$ (C — концентрация), находящегося в бесконечно малом объеме $dV = Adx$. Следовательно, скорость переноса полимера этим путем будет $CA \frac{dx}{dt}$. Согласно закону Фика, скорость диффузии полимера в обратном направлении равняется $-DA \frac{dC}{dx}$. Фактическая скорость переноса полимера

$$\frac{dm}{dt} = A \left(C \frac{dx}{dt} - D \frac{dC}{dx} \right),$$

где m — масса полимера.

Подставляя значение dx/dt из уравнения (XII.8) и учитывая, что $\bar{V} = 1/\rho$ и при равновесии $\frac{dm}{dt} = 0$, можно записать

$$A \left[\frac{CMD(1 - \bar{V}\rho_0) \omega^2 x}{RT} - D \frac{dC}{dx} \right] = 0.$$

После интегрирования и преобразования приходим к следующему окончательному уравнению для расчета молекулярной массы:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2 (1 - \bar{V}\rho_0) (x_2^2 - x_1^2)}.$$

В полученном выражении отсутствует коэффициент диффузии, поэтому не требуется никаких поправок на форму частиц, и, кроме того, на получаемые результаты мало влияет сольватация. Для экспериментального определения молекулярной массы этим методом измеряют концентрации C_1 и C_2 на расстояниях x_1 и x_2 от оси вращения ротора после установления равновесия (при современных методах исследования оно достигается в течение 1 ч).

Метод седиментационного равновесия * дает так называемую Z -среднюю молекулярную массу.

Все определения на ультрацентрифуге должны проводиться с очень разбавленными растворами (концентрации порядка 0,02—

* Число оборотов в 1 мин. не превышает 20 000, в то время как в методе, основанном на определении скорости седиментации, оно может достигнуть значительно большей величины (60 000).

0.1%). Это особенно важно для растворов целлюлозы и других линейных полимеров, где опасность ассоциации сильно вытянутых макромолекул велика. Рекомендуется применять предельно «плотной» растворитель и температуры, близкие к критической температуре смешения, когда полимер находится на грани выпадения из раствора, а макромолекулы наиболее свернуты.

Жесткость требований, предъявляемых к системам, изучаемым на ультрацентрифуге (различие в коэффициентах преломления и плотностях растворителя и полимера, низкая вязкость растворителя и т. д.), в ряде случаев ограничивает применение этого метода.

Метод ультрацентрифугирования позволяет определять молекулярную массу в пределах от 50 до $5 \cdot 10^7$ с точностью до 5%.

Важной разновидностью седиментационного метода, получившей широкое применение при исследовании природных полимеров, является центрифугирование в градиенте плотности [3, с. 418]. В центрифужной пробирке создают градиент плотности (например, смешивая при помощи автоматически действующих насосов водный раствор сахарозы с водой в постепенно уменьшающихся соотношениях), а затем наплаивают поверх него исследуемый раствор полимера в легком растворителе (рис. 169).

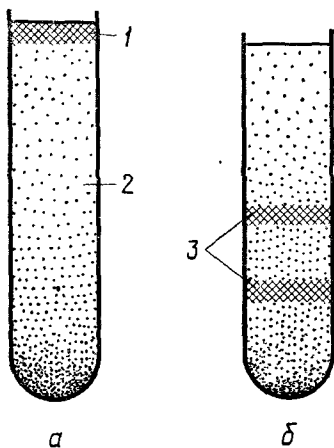


Рис. 169. Центрифугирование в градиенте плотности:

1 — исходный раствор полимера;
2 — градиент; 3 — положение
полос отдельных фракций высоко-
молекулярного соединения;
а — начальное состояние; б — че-
рез время t

Положение полос устанавливается оптическими методами. Несомненный интерес представляет возможность использования для этой цели радиоактивных меток в сочетании с регистрирующим устройством типа счетчика Гейгера. Константу седиментации находят по положению полосы в градиенте с помощью «свидетелей» (полимеры с известной константой седиментации).

Химические методы установления молекулярной массы. Эти методы основаны на определении доли концевых групп в макромолекуле путем химического анализа (метод концевых групп). Например, полиамид, полученный из двухосновной кислоты и диамина, содержит на концах цепи свободные аминогруппы или группы $-\text{COOH}$, которые можно титровать кислотой или щелочью. Определение молекулярной массы в этом случае сводится к нахождению эквивалента. Если карбоксильная группа находится только на одном конце цепи и на титрование навески A г расходуется B г NaOH , то $M = 40 \frac{A}{B}$.

Предварительно метилируя концевые гидроксильные или карбоксильные группы, можно определить степень полимеризации по числу метоксильных групп. Пригодны также методы, основанные на ацилировании гидроксильных групп. Если ацильный остаток содержит галоген, азот или другой элемент, отсутствующий в самом полимере, определение молекулярной массы полимера сводится к элементарному анализу. Эти «меченые» концевые группы могут быть введены в макромолекулу во время самого синтеза полимера (полимеризация в присутствии галогензамещенных перекисей, передача цепи при полимеризации в присутствии CCl_4 , $CHCl_3$ и т. д.). Во всех случаях необходимо пользоваться такими реакциями, в которых участвуют только концевые группы. Нельзя,

Таблица 17

Процент замещенных концевых групп в полиэфирах и необходимые количества реагентов для определения этих групп при различных молекулярных массах полимера и навеске 50 мг

Молекулярная масса	Расход 0,01 н. NaOH при титровании (на 1 мл), мл	CH_2CO_2 , %	Расход 0,02 н. $Na_2S_2O_3$ при определении OCH_3 , мл	OCH_3 , %	При обработке концевых гидроксильных групп нитрофенилдицианатом N, %
1 000	5,0	4,3	15,0	3,1	4,4
10 000	0,5	0,43	1,5	0,31	0,5
25 000	0,2	0,172	0,6	0,124	0,22
50 000	0,1	0,086	0,30	0,062	0,11

например, определять молекулярную массу целлюлозных препаратов по числу гидроксильных групп, так как они находятся и на конце цепи и в каждом остатке глюкозы; в этом случае следует применять реакции концевых альдегидных групп с каким-нибудь окислителем (нахождение медных чисел и т. д.).

По мере возрастания молекулярной массы доля концевых групп уменьшается и в конце концов становится столь незначительной, что ее нельзя определить с достаточной точностью (см. табл. 17).

Поэтому химические методы обычно непригодны при молекулярных массах, превышающих 25 000.

Чувствительность метода концевых групп повышается, если ввести в макромолекулу при реакции замещения радиоактивные изотопы или группы с новыми спектральными частотами. Например, Г. Каммерер [7] применял инициаторы, содержащие 4-бензолазобензильную группу, с высоким коэффициентом экстинкции, что позволило обнаружить эту группу в полимерах с молекулярной массой до 10^6 (близко к чувствительности радиохимических методов). Химические методы замечательны еще тем, что при применении их возможны определение молекулярной массы твердых пленок полимеров и непосредственный расчет количества цепей в навеске полимера, что очень важно для нерастворимых продуктов

Путем сопоставления молекулярных масс, найденных химическими и другими методами, можно судить о степени разветвленности макромолекул, так как при разветвлении возрастает количество концевых групп. Химические методы дают среднечисловую молекулярную массу.

Другие методы определения молекулярных масс полимеров. В своем обычном виде *эбулиоскопический* и *криоскопический* методы непригодны для определения молекулярной массы полимеров, так как повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ и снижение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}}$ настолько незначительны, что не могут быть измерены с достаточной точностью ($\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ обратно пропорциональны молекулярной массе). Уже при $M=5000$ $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ составляют для 1%-ных бензольных растворов величину порядка 0,005—0,01°. Между тем даже при концентрации меньше 1% растворы высокомолекулярных соединений дают заметные отклонения от идеальных, что вызывает необходимость в экстраполяции до $C=0$ и работе с еще более разбавленными растворами, когда величины $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ еще меньше.

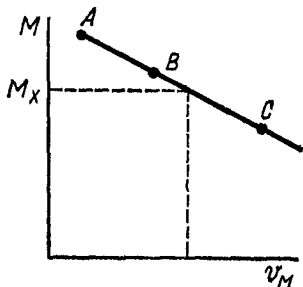


Рис. 170. Определение молекулярной массы неизвестного объекта, M_x , по зависимости молекулярной массы от максимума на кривых элюирования, v_M ; A , B и C — полимеры с известной молекулярной массой

В современных эбулиометрах и криоскопических ячейках $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ определяют при помощи чувствительных термомпар или термисторов, когда чувствительность измерения достигает величины порядка 10^{-4} — 10^{-5} градуса. Это позволяет определять молекулярные массы до 50 000.

Эбулиоскопический метод дает возможность быстро и легко проводить измерения и учитывать присутствие даже самых маленьких полимерных молекул; кроме того, он не требует такого тщательного термостатирования, как другие методы.

Криоскопический метод привлекает внимание простотой аппаратного оформления и возможностью работать при столь низких температурах, что полностью предотвращает разложение термически неустойчивых полимеров.

В *методе гельфильтрации на сефадексе* (декстраны, сшитые эпихлоргидрином) молекулярную массу биополимеров (белки, гормоны, ферменты) с формой макромолекулы, близкой к сферической, находят из зависимости положения пиков на кривых элюирования от молекулярной массы [8] (рис. 170). Метод дает ошибку, не превышающую 10%, не требует сложного оборудования и допускает автоматизацию.

Для определения молекулярной массы можно использовать также и другие физические свойства, зависящие от длины макромолекулы (температура текучести, время релаксации, скорость звука в полимере и др.) и т. д.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ
И КРИВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАССАМ [9]

Макромолекулы, входящие в состав несшитого полимерного образца и не несущие заряда, могут отличаться друг от друга по степени разветвленности основной цепи, химическому составу (композиционная неоднородность сополимеров), по содержанию звеньев различных типов (соединенных в положении 1,2 или 1,4, имеющих *цис*- или *транс*-строение), характеру чередования тех или иных конфигураций (микротактичность) и их размещения по цепи (статистическое или регулярное распределение), по конформациям и по размерам (полидисперсность, полимолекулярность). В настоящем разделе мы остановимся только на вопросе о распределении по молекулярным массам, т. е. молекулярномассовом распределении полимера (ММР), которое устанавливается экспериментально с помощью различных методов фракционирования.

Фракционированием полимеров, представляющих собой, как правило, полимергомологические смеси, называется обычно процесс разделения их на более однородные по молекулярной массе части или фракции.

Выяснение характера распределения молекулярных масс (полидисперсность), разделение полимера на отдельные фракции имеет большое практическое значение, так как от вида этого распределения зависят многие физические и механические свойства полимерных материалов. Кроме того, при решении некоторых теоретических вопросов: выяснение структуры, определение K и a в уравнении (XII. 5) — необходимо работать с тщательно фракционированными продуктами, по возможности более однородными по молекулярной массе.

Числовая доля макромолекул (относительное число их) со степенью полимеризации между x и $x+dx$ может быть представлена следующим образом:

$$dN = \frac{dn}{n_0} = f_n(x) dx \quad \text{или} \quad \frac{dN}{dx} = f_n(x),$$

где n и n_0 — соответственно число макромолекул со степенью полимеризации, равной x , и общее количество всех макромолекул, а $f_n(x)$ — так называемая числовая функция распределения по молекулярным массам. Аналогично числовая доля макромолекул с молекулярной массой между M и $M+dM$ равна

$$dN = f_n(M) dM \quad \text{или} \quad f_n(M) = \frac{dN}{dM}$$

и так как $dM = M_0 dx$ (M_0 — молекулярная масса мономера), то

$$f_n(M) = \frac{dN}{dx} \frac{1}{M_0} = f_n(x) \frac{1}{M_0}.$$

При массовом распределении вводят соответствующие массовые функции

$$dw = f_w(M) dM \text{ или } f_w(M) = \frac{dw}{dM}.$$

Вид рассмотренных функций зависит от механизма реакции образования полимера, в случае «наиболее вероятного распределения» по Флори, например

$$f_n(x) = (1-p)e^{-(1-p)x},$$

где p — вероятность роста цепи

В представленной форме $f_n(x)$, $f_n(M)$ и $f_w(M)$ являются непрерывными функциями, у которых x и M могут принимать любые значения. В действительности же эти функции должны быть дискретными (x и M могут быть только целыми числами). Тем не менее часто условно рассматривают их как непрерывные, учитывая удобство для математического преобразования и то, что x и M много больше единицы. Интегрировав функции $f_n(M)$ и $f_w(M)$, которые отражают дифференциальное распределение, получают выражения $\int_0^M f_n(M) dM$ и $\int_0^M f_w(M) dM$ соответственно для числовой и массовой доли всех частиц с молекулярной массой, равной или меньшей M (интегральное распределение).

Если теперь перейти от непрерывных функций к более правильным дискретным и описать распределение по степеням полимеризации с помощью массовых долей ω_x , можно написать в качестве примеров следующие уравнения, выведенные на основе того или иного представления о механизме реакции

1) $\omega_x = x/2(1-p)^3(x-1)p^{x-2}$ — радикальная полимеризация при отсутствии передачи цепи и обрыве путем рекомбинации;

2) $\omega_x = Ax(1-p)^2 + x/2(1-A)(1-p)^3 p^{x-2}$ — радикальная полимеризация при различных реакциях обрыва и наличии передачи цепи, где A — доля макромолекул, образующихся в результате диспропорционирования и передачи цепи,

3) $\omega_x = xp^{x-1}(1-p)^2$ — «наиболее вероятное распределение» по Флори, когда происходят только рост и обрыв цепи

Согласие предложенного уравнения с результатами экспериментального изучения фракционирования соответствующего полимера считается важным доводом в пользу выдвинутого механизма

Аналогичными методами удалось решить вопрос об одновременности вступления в реакцию иницирования всех активных центров при синтезе «живущих» полимеров, установить наличие центров различной активности в случае стереорегулярной полимеризации на гетерогенных катализаторах, отличить деструкцию по закону случая от деполимеризации (с 622), выявить соотношения сшивания и разветвления при действии различных агентов на полимер и т. д.

Многие методы фракционирования основаны на уменьшении растворимости полимеров с возрастанием молекулярной массы.

Охлаждение раствора аморфного полимера в растворителе, ограниченно смешивающимся с ним, до верхней критической температуры смешения приводит к расслоению системы на две фазы (осаждение полимера), которая в этих условиях ведет себя как квазибинарная. При этом в первую очередь осаждаются менее растворимая, но более высокомолекулярная часть. Учитывая близкую химическую природу полимергомологов, входящих в состав полимера, и допуская, что параметр χ не зависит от степени полимеризации, можно по аналогии с уравнением (XI 6) записать для такой системы

$$\Delta F_{см} = RT [n_p \ln \Phi_p + \chi n_p \sum \Phi_x + \sum n_x \ln \Phi_x],$$

где индекс « p » относится к растворителю, а индекс « x » — к полимеру со степенью полимеризации x . Дифференцируя это выражение по n_x (при постоянных температуре, давлении, n_p и n_i , где $i \neq x$), можно привести полученное выражение к виду

$$\Delta \mu_x = RT [1 + \ln \Phi_x + A_x - x],$$

где A — параметр, включающий χ и зависящий от состава раствора, но не от x .

Две фазы с химическими потенциалами $\Delta \mu'_x$ и $\Delta \mu_x$, образующиеся при охлаждении раствора, сосуществуют в равновесии и, следовательно,

$$\Delta \mu'_x = RT [1 + \ln \Phi'_x + A'x - x] = \Delta \mu_x = RT [1 + \ln \Phi_x + Ax - x],$$

где Φ'_x — объемная доля x -мера в концентрированной фазе (осадок), а Φ_x — доля того же полимера в разбавленной фазе.

Из полученного равенства вытекает, что

$$\ln \Phi'_x + A'x = \ln \Phi_x + Ax,$$

откуда

$$\ln \Phi'_x - \ln \Phi_x = A'x - Ax = x(A' - A) = \sigma x$$

или

$$\frac{\Phi'_x}{\Phi_x} = e^{\sigma x}.$$

Если $\sigma > 0$ и $\Phi_x < \Phi_{x,кр}$, то относительное содержание x -мера в концентрированной фазе (Φ'_x) будет уменьшаться с ростом x , в первую очередь выпадет из раствора более высокомолекулярная фракция, а затем фракции с последовательно снижающейся полимеризации. Этим и определяется возможность фракционирования. В критической точке σ обращается в нуль и $\Phi_x = \Phi_x$.

Допустим, что исходный полимер состоит всего из двух полимергомологов со степенями полимеризации x и y , причем $y = 10x$ и

$$\frac{\Phi'_x}{\Phi_x} = e^{\sigma x} = 2$$

Тогда для второго полимера $\frac{\Phi'_y}{\Phi_y} = e^{\sigma y} = e^{\sigma x 10} = 2^{10} = 1024$

Таким образом, хотя концентрация низкомолекулярного компонента в осадке всего в два раза больше его концентрации в разбавленной фазе (жидком растворе), для высокомолекулярного компонента это соотношение концентраций превышает 1 тыс. Следовательно, если объем осадка намного меньше объема жидкого раствора, то главная часть низкомолекулярного полимергомолога останется в растворе, обладающем значительно большим объемом. Другими словами, осажженный полимер будет богаче высокомолекулярным компонентом, чем исходный полимер, и тем богаче, чем больше объем разбавленной фазы. Отсюда вытекает, что эффективность фракционирования повышается с уменьшением концентрации раствора полимера. В справедливости этого вывода легко убедиться, рассматривая рис. 143, чем левее находится точка K , тем более разбавлен исходный раствор, тем более концентрированной окажется новая фаза (точка L'').

Если через V' и V обозначить объемы осадка и фазы разбавленного раствора и через $R = \frac{V'}{V}$ их соотношение, то доля макромолекул со степенью полимеризации x , остающихся в растворе, будет

$$f_x = \frac{V\Phi_x}{V\Phi_x + V'\Phi'_x} = \frac{1}{1 + \frac{V'}{V} \frac{\Phi'_x}{\Phi_x}} = \frac{1}{1 + Re^{\sigma x}}$$

Переходя от f_x к массовой доле ω_x полимера и построив графическую зависимость ω_x от x для различных значений R (рис. 171), видим, что по мере разбавления, падения R сужается диапазон молекулярных масс полимера в разбавленной фазе в сторону меньших степеней полимеризации, следовательно, увеличиваются доля более крупных молекул в осадке и эффективность фракционирования.

При разделении на большее число фракций путем постепенно регулируемого охлаждения полидисперсность каждой из них будет меньше, но все же достаточно большой. Даже в случае применения самых совершенных методов фракционирования кривые распределения молекулярных масс фракций перекрывают друг друга, т. е. в различных фракциях находятся макромолекулы одной и той же степени полимеризации, и разделение на монодисперсные полимеры оказывается практически неосуществимым.

Метод фракционирования высокомолекулярных соединений путем охлаждения их растворов не получил широкого распространения, так как во многих случаях одно снижение температуры недостаточно для эффективного фракционирования их. Значительно лучшие результаты достигаются при осаждении фракций вследствие добавления к раствору полимера постепенно возрастающих количеств жидкости, не растворяющей его (разбавитель, нерастворитель).

Картина фракционирования несколько меняется при переходе к гибким цепям, когда растворимость падает с ростом молекуляр-

ной массы только до тех пор, пока не достигнута молекулярная масса термодинамического сегмента. Это следует из самого определения сегмента как участка полимерной цепи, ведущего в известной мере подобно независимой кинетической частице. Если размеры гибкой макромолекулы больше величины сегмента, возможность фракционирования обуславливается не различием в растворимости полимергомологов, а различием в скорости растворения и осаждения.

Описаны многочисленные колоночные и хроматографические методы фракционирования [9, гл. 4], позволяющие осуществить

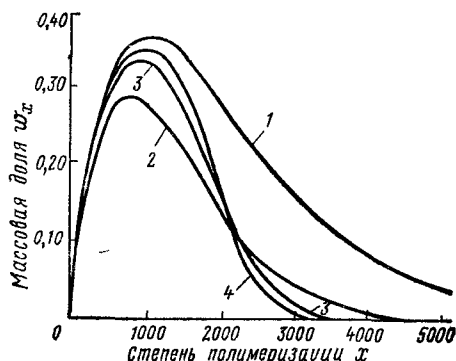


Рис. 171. Зависимость ширины фракции от соотношения $R = V_1/V$.

1 — исходный полимер ($\bar{x}_n=1000$), 2, 3, 4 — молекулярно-массовое распределение в разбавленной фазе для R соответственно 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} .

разделение не только по молекулярным массам, но также по степени разветвленности макромолекулы, химическому составу и структуре. При применении таких методов, которые могут быть частично автоматизированы, можно проводить фракционирование с большой скоростью и небольшими количествами полимера.

При экстрагировании полимерного образца жидкостью с постепенно возрастающей растворяющей способностью в первую очередь растворяются более низкомолекулярные части, а потом остальные. Улучшение растворяющей способности достигается путем изменения температуры или состава экстрагирующей жидкости. Особенно хорошие результаты получаются при применении колонны с градиентом концентрации и температуры, когда происходит многократное растворение и осаждение полимера.

Метод гель-хроматографии [9, гл. 5], [10] (гельфилтрации) основан на том, что макромолекулы в зависимости от их размеров и формы обладают различной способностью диффундировать из раствора в микропоры сшитого геля (сефадекс, сшитые сополимеры акриламида, стирола и т. д.), находящегося в колонне. При этом макромолекулы, проникшие в гель, задерживаются в колонне

дольше и элюируются позже; выход фракции регистрируется по изменению коэффициента рефракции Δn , спектральных частот и т. д. (рис 172)

Результаты экспериментального определения полидисперсности приводятся в виде кривых зависимости массовой доли или процента полимера от молекулярной массы, радиуса частицы или степени полимеризации. При этом различают интегральные и дифференциальные кривые. В первом случае по оси абсцисс откладывают молекулярную массу или величину, пропорциональную ей, а по оси ординат — суммарную долю (процент) полимера, включающую

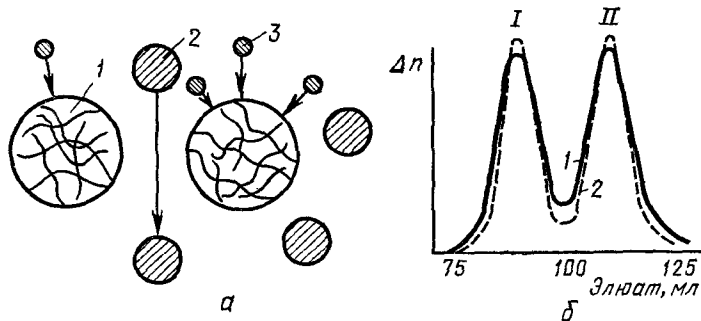


Рис. 172. Метод гель-хроматографии

a — схема разделения (сравнительно небольшие макромолекулы 1, проникая внутрь гранул набухшего геля 1, задерживаются в них, более крупные частицы 2, не способные проникать в гранулы, проходят между ними), *б* — фракционирование полистирола (фракция I, $M_M = 267\ 000$, $M_M/M_C = 1,08$, фракция II $M_M = 82\ 000$, $M_M/M_C = 1,05$); 1 — скорость элюирования 26,4 мл/ч; 2 — скорость элюирования 12,4 мл/ч

макромолекулы с молекулярной массой, равной или меньшей значения, отложенного на оси абсцисс. Дифференциальная кривая дает зависимость доли полимера с определенной молекулярной массой от этой же молекулярной массы и может быть получена путем графического дифференцирования интегральной кривой (строится кривая зависимости наклона касательных к интегральной кривой в различных точках ее от молекулярной массы). На рис. 173, *a* представлены типичные интегральные и дифференциальные кривые, а на рис 173, *б* показано примерное расположение различных средних молекулярных масс.

Некоторые методы фракционирования, такие, как турбидиметрическое титрование, ультрацентрифугирование и др., не требуют выделения фракций. В таких случаях результаты выражаются только в виде соответствующих кривых распределения по молекулярным массам. При определении молекулярной массы полидисперсного полимера методами диффузии или ультрацентрифуги можно эти кривые получить [9, гл. 8, 9] непосредственно во время опыта (рис 173, *в*).

Иногда на дифференциальной кривой встречается не один максимум — унимодальное распределение, а два или больше — би- или

мультимодальное распределение (рис 174). Это указывает на неоднородность условий получения или химических превращений полимера (происходит как бы наложение нескольких унимодальных кривых). В качестве примеров можно привести гетерофазную полимеризацию (с. 103), когда образование высокомолекулярного

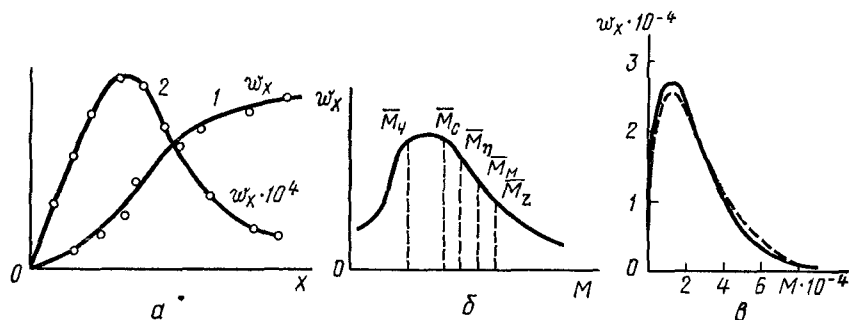


Рис. 173. Кривые распределения

a — зависимость w_x — x для полиметилметакрилата (1 — интегральная кривая, 2 — дифференциальная кривая), *б* — обычное взаимное расположение средних молекулярных масс; как видно, \bar{M}_n в большей мере характеризует сравнительно низкомолекулярную часть полимера \bar{M}_z — высокомолекулярную, *в* — дифференциальные кривые для полистирола — полученная методом седиментационного равновесия, — — — теоретическая

соединения происходит в двух или больше фазах, одновременное протекание реакции по нескольким механизмам, наличие больше одного типа реакционного центра или способа обрыва цепи и т. д.

На практике нередко пользуются упрощенными способами фракционирования, не требующими большой затраты времени и сложного оборудования. В одном из таких методов, например, судят о количестве фракции по объему набухших осадков, а о молекулярной массе — по расходу осадителя на осаждение. При турбидиметрическом титровании применяется тот же принцип с тем отличием, что измерение объема заменяется определением мутности, обусловленной осаждением полимера, по падению интенсивности прошедшего через систему лучка света. Хотя кривые распределения, полученные таким путем, не похожи на обычные и не могут служить источником надежных количественных данных, они все же являются ценной качественной характеристикой полимера.

В тех случаях когда неоднородность высокомолекулярных соединений обусловлена не только различием в степени полимеризации молекул, но и другими причинами (см выше), экспериментальное и теоретическое изучение молекулярномассового распределения и фракционирования сильно осложняются, так как растворимость и другие свойства отдельных фракций определяются не только размерами макромолекул, но и их строением.

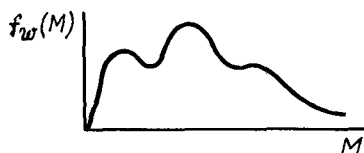


Рис. 174. Молекулярномассовое распределение полиакрилонитрила, полученного в результате гетерофазной полимеризации

Можно резко повысить эффективность и селективность хроматографического разделения полимерных смесей (например, смесей белков), если предварительно химически связывать с частицами набухшего геля сефадекса (за счет групп ОН или каких-либо других достаточно активных функциональных групп) молекулы, обладающие большим родством к отдельным компонентам смеси — *специфическая*, или *аффинная, хроматография* [11, 12] При этом химически связанные с сефадексом молекулы выступают в роли «ловушек», избирательно извлекая из белковой смеси один определенный белок.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМЫ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Форма макромолекулы зависит от ее степени свернутости, обусловленной внутримолекулярным кинетическим движением, внешними воздействиями (механические, электрические), структурой самой молекулы (разветвления, межцепные мостики) и рядом других причин. Размеры более или менее свернутого (гауссова) клубка можно характеризовать средним квадратом гидродинамического радиуса \bar{r}^2 или средним квадратом расстояния между концами беспорядочно изогнутой макромолекулы \bar{h}^2 (рис. 175).

Между этими двумя величинами существует связь:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{n} \sum_i^n r_i^2 = \frac{\bar{h}^2}{6},$$

где n — число звеньев в макромолекуле

На гибкость цепи и, следовательно, на форму клубка оказывает существенное влияние взаимодействие его с растворителем, но если проводить измерения вблизи критической температуры смещения θ (θ -температура Флори и Фокса), когда полимер находится на грани выпадения из раствора, в предельно «плохом» растворителе*, макромолекулы будут находиться как бы в «изолированном» или «невозмущенном» состоянии.

При этом «исключается» действие растворителя, и вандерваальсовы силы между удаленными по цепи звеньями вызывают скручивание макромолекулы в максимально плотную глобулу, форма которой в случае линейных полимеров близка к сферической. Следовательно, при θ -температуре

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0.5}, \quad (\text{XII } 9)$$

где K_{θ} можно рассматривать как характеристику «невозмущенных» размеров макромолекулы.

* Такой растворитель, находящийся при θ -температуре, называется θ -растворителем. В случае смеси растворителей находят соотношение их, отвечающее θ -растворителю, построив зависимость a (показатель степени в уравнении $[\eta] = K_{\theta} M^a$) от этого соотношения и установив состав, при котором $a = 1/2$.

С другой стороны, форма частиц в растворах тесно связана с их гидродинамическими и гидромеханическими свойствами. Для выявления этой связи с целью установления формы макромолекулы широко используются различными моделями, такими, как плотные глобулы (глобулярные белки), недеформируемые стержни (эфир целлюлозы), деформируемые эллипсоиды вращения (жесткоцепные полимеры линейного и лестничного строения), эквивалентные сферы (статистический клубок гибких макромолекул) и т. д. Особый интерес представляет последняя из названных моделей, которая охватывает большинство типов молекул синтетических полимеров.

Исходя из уравнения Эйнштейна $\eta_{отн} = 1 + k\phi$ для шарообразных частиц (с 433) с объемом $\frac{4}{3} \pi R^3$,

принимая $k = 2,5$ и $R = \left(\frac{\bar{h}^2}{6}\right)^{1/2}$,

можно получить следующее выражение для характеристической вязкости раствора при θ -температуре:

$$[\eta]_0 = \frac{2,5 \cdot 4\pi R^3 N_A}{3 \cdot 100M} = 4,2 \cdot 10^{21} \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M}$$

(XII 10)

где N_A — постоянная Авогадро, а M — молекулярная масса. Это уравнение, выведенное с помощью сферической модели, согласуется с экспериментом, но только качественно. Значительно лучшее соответствие с результатами опыта было достигнуто П. Флори и Т. Фоксом при использовании модели свободносочлененных сегментов, представляющих собой гибкие «субцепи», у которых расстояние между концами подчиняется закону Гаусса (рис. 176). Полученное ими уравнение

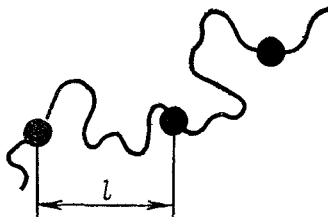


Рис. 176. Модель макромолекулы, состоящей из гибких «субцепей» (l — расстояние между концами «субцепей»)

$$[\eta]_0 = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} = \Phi' \frac{(\bar{r}_0^2)^{3/2}}{M} = K_\theta M^{0,5};$$

$$K_\theta = \Phi' \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M}\right)^{3/2} = \Phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M}\right)^{3/2}$$

отличается от вышеприведенного лишь значением множителя Φ .

Для многих линейных макромолекул с гибкими цепями Φ близко к $2,2 \cdot 10^{21}$, которое рассматривается как наиболее вероятное его значение ($\Phi' = 14,6\Phi$). Таким образом, уравнение Флори и Фокса, выражающее средний статистический размер и форму макромолекулярного клубка через $[\eta]$, носит практически универсальный харак-

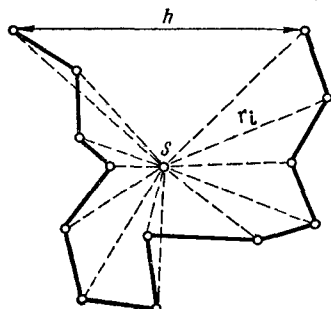


Рис. 175. Схематическое изображение изогнутой макромолекулы

S — центр тяжести макромолекулы, r_i — расстояние от любого звена до S

тер и является одной из важных закономерностей физики макромолекул.

Следует отметить, что на параметры Φ и Φ' известное влияние оказывает «качество» растворителя, но если измерения проводились при « θ -состоянии», то величина \bar{r}_0^2 не зависит от природы растворителя, поскольку влияние его практически исключено. Подставляя значение K_θ в уравнение (XII.9) и преобразуя его, получим уравнение

$$\bar{r}_0^2 = \left(\frac{[\eta]_\theta M}{\Phi'} \right)^{2/3}, \quad (\text{XII } 11)$$

справедливость которого была доказана для растворов ряда полимеров, молекулярная масса которых колеблется в широких пределах (полистирол, полиизобутилен, полидиметилсилоксан и др.)

Когда макромолекулы находятся в растворителе, который взаимодействует со звеньями цепи достаточно сильно, чтобы преодолеть вандерваальсовы силы, происходит своего рода «набухание» клубка, разрыхление его, что приводит к увеличению r ; в этом случае форма макромолекулы уже зависит от природы растворителя. Другими словами, согласно взглядам П. Флори, линейные размеры макромолекулы (\bar{h}^2) в неидеальном растворителе будут отличаться от ее «невозмущенных» размеров на величину коэффициента «набухания» α (в «хороших» растворителях $\alpha > 1$, а в θ -растворителях $\alpha = 1$):

$$\alpha = \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_0^2}, \quad \text{откуда } \bar{h}^2 = \alpha \bar{h}_0^2. \quad (\text{XII } 12)$$

Проводя соответствующую замену в уравнении Флори, получаем

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2} \alpha^3}{M} = K_\theta M^{0,5} \alpha^3. \quad (\text{XII } 13)$$

Чтобы найти α , достаточно экспериментально определить $[\eta]$ и $[\eta]_\theta$, так как

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} = \frac{K_\theta M^{0,5} \alpha^3}{K_\theta M^{0,5}} = \alpha^3.$$

Зная величину α , можно по опытным данным судить о степени асимметрии молекулярного клубка. Для вполне гибкой цепи в «плохом» растворителе отношение \bar{h}^2/\bar{h}_0^2 равно единице. В случае раствора полиизобутилена в циклогексане («хороший» растворитель) эксперимент дает 1,5, а для жестких молекул трибутирата целлюлозы в метилэтилкетоне это отношение равняется 3,5.

Величина α , которая растет с молекулярной массой, тесно связана со вторым вириальным коэффициентом B , часто наблюдается линейная зависимость между B и \bar{h}^2 . В «отсутствие» взаимодействия полимера с растворителем $\alpha=1$ и $B=0$. Этот вывод также вытекает из выведенного Флори и Фоксом уравнения

$$[\eta] = K_0 M^{0,5} \alpha^3;$$

при $B=0$ и $\alpha=1$ оно превращается в уравнение

$$[\eta]_0 = K_0 M^{0,5},$$

отвечающее θ -состоянию.

Выражения (XII.9) и (XII.11) могут также быть использованы для приблизительной оценки разветвленности макромолекул, так как при этом величина \bar{h}^2 больше, чем в случае линейных полимеров с той же молекулярной массой.

Рассматривая молекулярный клубок как эллипсоид вращения с главными осями H и Q , можно судить о форме его по степени асимметрии [3, гл. 14] H/Q (рис. 177). Величину H/Q находят экспериментально путем измерения динамического двойного лучепреломления при течении, появляющегося в результате ориентации асимметрических макромолекул при движении раствора — динамооптического эффекта. Для этой цели пользуются динамооптиметром, помещая раствор между двумя коаксиальными цилиндрами прибора, из которых один вращается, а второй неподвижен.

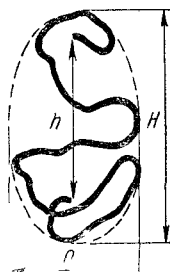


Рис. 177. Схематическое изображение молекулярного клубка в растворе

Значение H/Q для некоторых полимеров по динамооптическим измерениям

Полидиметилсилоксан	1,9
Полиизобутилен	2,4
Полистирол	2,5
Полиметилметакрилат	2,8
Этилцеллюлоза	23
Нитроцеллюлоза	40

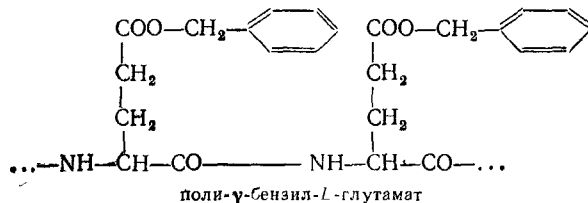
В случае высоких скоростей течения наряду с ориентацией асимметрических частиц происходит еще растяжение их (деформационное или эластическое двойное лучепреломление). Это явление используется для изучения распределения напряжений в образце, а также для исследования гибкости макромолекул, движения и ориентации их сегментов

Результаты измерений показывают, что с увеличением жесткости цепи возрастают как средние размеры молекулярного клубка, так и асимметрия его формы.

Метод динамического двойного лучепреломления также позволяет обнаружить конформационные переходы типа спираль — клу-

бок, вызванные изменением состава или природы растворителя, рН среды, температуры и т. д.

В тех случаях когда полимер обладает оптической деятельностью, часто пользуются в таких исследованиях еще *методом дисперсии оптического вращения* (ДОВ) [3, гл. 3], основанном на изучении с помощью спектрополяриметров зависимости удельного или молекулярного вращения α от длины волны λ падающего света. При этом эталоном сравнения служат такие полипептиды, как поли-*L*-глутаминовая кислота или ее γ -бензильное производное



строение и конформация которых были ранее установлены рядом независимых методов.

Как видно из рис. 178, кривая ДОВ статистического клубка (нормальная дисперсия) не имеет максимума, который появляе-

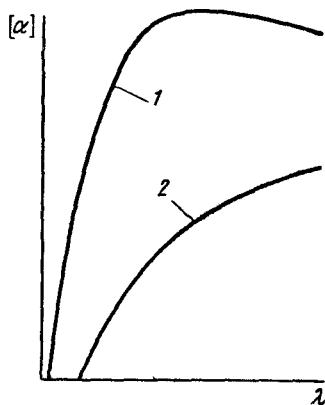


Рис. 178. Кривые ДОВ для поли- γ -бензил-*L*-глутамата (молекулярная масса 130 000):
1 — спираль; 2 — клубок

ся при переходе к спиральной конформации (аномальная дисперсия). Так как подобная картина наблюдается у других оптически активных полимеров, это явление позволяет судить о наличии у них макромолекул той или иной конформации.

Зная характер кривых дисперсии спиральной конформации (рН 4,7) и статистического клубка (рН 6,6) для поли-*L*-глутаминовой кислоты, можно построить соответствующий калибровочный график и с его помощью найти соотношение этих структур у других полимеров, оценить их *степень спиральности* (табл. 18).

В настоящее время метод дисперсии оптического вращения находит все более широкое применение для исследования синтетических полимеров и аналогов природных высокомолекулярных соединений.

Степень асимметрии полимерных частиц может также быть определена по отношению интенсивностей светорассеяния под углами 45 и 135°, по зависимости интенсивности флуоресценции от направления наблюдения (для полимеров, способных образовывать соединения с флуоресцирующими красителями) и по результатам измерения дипольных моментов.

Степень спиральности (СС) некоторых нативных белков в водных растворах

Белок	СС	Белок	СС
Гемоглобин	0,75—0,80	Инсулин	0,38
Миоглобин	0,70—0,80	Яичный альбумин	0,31
Сывороточный альбумин	0,46	Рибонуклеаза (фермент)	0,16

Все рассмотренные до сих пор методы установления формы макромолекулы косвенны. Разработанная за последние годы техника электронной микроскопии позволяет решать этот вопрос путем непосредственного наблюдения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. С., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Шатенштейн А. И. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров.— М.— Л.: Химия, 1964.
3. Херманс Дж.— В кн: Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б.— М.: Мир, 1966, гл. 15.
4. Перепечкин Я. П.— В кн: Полимерные пленочные материалы.— М.— Л.: Химия, 1976, с. 110.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров.— М.: Наука, 1973.
6. Физические методы исследования белков и нуклеиновых кислот / Под ред. Лазуркина Ю. С.— М.: Наука, 1967, с. 238.
7. Kammerer H., Grover P. Makromol. Chem. 1966, 99, 49.
8. Болотина Т. Т.— Усп. биол. хим., 1968, 9, 141.
9. Фракционирование полимеров / Под ред. Кантова М.— М.: Мир, 1971.
10. Детерман Г. Гель-хроматография — М.: Мир, 1970.
11. Туркова Я. Аффинная хроматография — М.: Мир, 1980.
12. Бреслер С. Е. Молекулярная биология.— М.: Наука, 1973, с. 121.

Полимеры по своим электрическим свойствам делятся на три группы: диэлектрики, полупроводники и полиэлектrolиты, которые рассматриваются нами раздельно ввиду резкого различия в их электрических и других свойствах

ПОЛИМЕРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ [1]

Как уже говорилось, между полимерами и жидкостями много сходных черт. Такое сходство наблюдается и у электрических свойств этих веществ. В частности, полимеры, содержащие примеси электролитов, ведут себя по отношению к постоянному току как обычный раствор, давая характерную для жидкости экспоненциальную зависимость электропроводности от температуры. Так как жидкие диэлектрики — более простые системы и лучше изучены, мы сначала остановимся на них. Кроме того, многие закономерности, найденные для жидких диэлектриков, справедливы в первом приближении и для полимеров.

Жидкий низкомолекулярный диэлектрик, помещенный между двумя электродами, к которым приложена электродвижущая сила, ведет себя как обычный конденсатор. Под влиянием зарядов на электродах происходит поляризация диэлектрика (см. рис. 137), состоящая в том, что внутренние заряды молекул раздвигаются и в диэлектрике индуцируются электрические диполи. У полярного диэлектрика, имеющего постоянные диполи, возникает дополнительная поляризация, обусловленная ориентацией их по направлению электрического поля. При изменении направления тока заряды на электродах приобретают противоположный знак и соответственно этому изменяется направление поляризации, т. е. направление смещения электронов атомных ядер, а также ориентация постоянных диполей. При переменном токе это изменение будет происходить многократно в зависимости от частоты тока. Чем выше поляризуемость молекулы, т. е. чем менее прочно связаны ее электроны с ядрами и чем больше величина постоянных диполей, тем сильнее будет поляризоваться диэлектрик под влиянием внешнего поля.

Смещение электронов (электронная поляризация) и атомных ядер (атомная поляризация), приводящее к образованию индуцированных диполей, происходит настолько быстро, что оно успевает проявиться при любых частотах переменного тока; эти процессы протекают синхронно с изменением направления поля. В случае ориентационной поляризации, когда изменение направления тока (поля) вызывает поворот сравнительно больших дипольных моле-

кул, встречающихся при этом сопротивление соседних частиц, поляризация происходит не мгновенно, а через какой-то, хотя и небольшой, но конечный промежуток времени

Поляризация диэлектрика находится в непосредственной связи с величиной диэлектрической постоянной. Из закона Кулона следует, что чем больше диэлектрическая постоянная среды, тем в большей степени ослабляется притяжение между телами с разноименными зарядами. Около каждого из заряженных тел, находящихся в диэлектрической среде, возникают вследствие поляризации диэлектрика заряды, противоположные знаку заряда тел, что и приводит к ослаблению взаимного притяжения этих тел. Между суммарной поляризацией Π в электрическом поле и диэлектрической постоянной ϵ существует зависимость (Клаузиус и Мосотти):

$$\Pi = \frac{(\epsilon - 1) M}{(\epsilon + 2) \rho}, \quad (\text{XIII.1})$$

где M — молекулярная масса жидкости; ρ — ее плотность.

Благодаря отсутствию в диэлектриках свободных ионов и слабо связанных с атомными ядрами электронов, способных перемещаться под влиянием электрического поля, диэлектрики не проводят постоянного тока. Для прохождения переменного тока не требуется переноса заряженных частиц, для этого вполне достаточно небольших колебаний зарядов вокруг неподвижных точек. Смещение электронов и атомных ядер и повороты постоянных диполей в диэлектрике под влиянием электрического поля и представляють собой подобные колебания зарядов, которые создают так называемые *токи смещения*, замыкающие электрическую цепь. Вот почему вещества, являющиеся хорошими диэлектриками для постоянного тока, способны в известной степени проводить переменный ток. О способности диэлектрика проводить переменный ток обычно судят по величине его диэлектрической постоянной, так как последняя тесно связана с поляризацией, от которой зависит проводимость. Поэтому диэлектрическую постоянную часто называют еще диэлектрической проницаемостью, тем самым рассматривая ее как меру проницаемости диэлектрика для переменного тока.

Знание значения диэлектрической постоянной полярных веществ позволяет делать выводы о свободе колебания дипольных молекул, о сопротивлении среды этому движению и о некоторых механических свойствах тел, связанных с этим. Электрические методы особенно удобны для изучения поведения веществ при различных скоростях приложения нагрузки и дают возможность охватывать огромный диапазон частот и времени воздействия нагрузки (от 10^{-3} до 10^{10} колебаний в секунду), что практически невозможно при чисто механических испытаниях.

Потенциальная энергия диполя, как показывает расчет, составляет небольшую долю от его средней кинетической энергии. Поэтому ориентация диполей никогда не бывает полной. При внезапном снятии поля броуновское движение уничтожает ориентацию, и молекулы возвращаются к исходному состоянию, отвечающему

равномерному распределению. Скорость дезориентации определяется временем релаксации, зависящим от температуры сопротивления (вязкости) среды и связанной с ним величины молекул. Поэтому эти факторы влияют на значение диэлектрической постоянной.

Пока время релаксации мало по сравнению с периодом поля, пока невелика частота переменного тока и высока температура, диполи будут «следовать» за изменением поля, находясь все время в равновесии с ним, и диэлектрическая постоянная будет иметь максимальное значение, отвечающее величине статической ди-

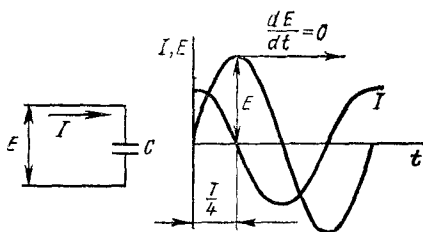


Рис. 179. Отставание напряжения от силы тока в идеальном диэлектрике

электрической постоянной. При очень высоких частотах и низких температурах, когда период мал по сравнению с временем релаксации, поле изменяет свое направление на противоположное раньше, чем диполи успевают повернуться. В этих условиях ориентационная поляризация совершенно исчезает и диэлектрическая постоянная имеет минимальное значение. Электронная и атомная поляризация вследствие очень малой инерции электронов и атомных ядер имеют такую же величину, как при низких частотах и высоких температурах. При промежуточных частотах и температурах, когда период обращения поля того же порядка, что и время релаксации, ориентация отстает от поля.

Когда диполи поворачиваются в фазе с полем, сила тока в идеальном диэлектрике достигает максимального значения при нулевом напряжении. Это объясняется тем, что она определяется скоростью смещения зарядов, зависящей не от абсолютной величины напряжения, а от скорости изменения его. В случае синусоидального переменного тока напряжение меняется быстрее всего при нулевом напряжении; когда через четверть периода напряжение достигает своего максимума и меняется медленнее всего, сила тока равняется нулю. Как видно из рис. 179, напряжение доходит до максимума на четверть периода (90°) позже, чем сила тока, иначе говоря, они различаются по фазе на 90°.

В справедливости этого утверждения нетрудно убедиться при помощи следующих простых рассуждений. По-прежнему рассматривая диэлектрик, помещенный в цепь переменного тока, как конденсатор, мы видим, что заряд * Q последнего в любой момент пропорционален напряжению (разности потенциалов), которое меняется по закону синусоиды:

$$Q = CE = CE_0 \sin \omega t,$$

* Этот заряд возникает в результате поляризации диэлектрика, и скорость его изменения отражает скорость смещения внутренних зарядов, т. е. силу тока в диэлектрике.

где E — напряжение в любой момент; E_0 — максимальное значение напряжения за весь цикл; ω — частота тока f , умноженная на 2π , т. е. $\omega = 2\pi f$. В связи с тем что сила тока I определяется скоростью изменения величины заряда,

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CE_0 \sin \omega t)}{dt} = CE_0 \omega \cos \omega t.$$

Кроме того, поскольку

$$\cos \omega t = \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right),$$

$$I = CE_0 \omega \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right).$$

Таким образом, когда напряжение находится в фазе ωt , ток оказывается в фазе $\omega t + \frac{\pi}{2}$, т. е. ток опережает напряжение по фазе на 90° .

Этот сдвиг фаз между напряжением и силой тока удобно изображать схематически при помощи векторных диаграмм, в которых длина векторов пропорциональна величинам тока и напряжения, а угол между векторами представляет собой сдвиг фаз (рис. 180).

В идеальном диэлектрике (конденсаторе), где угол сдвига фаз составляет 90° , нет потери энергии, потому что при заряде конденсатора-диэлектрика расходуется столько же энергии, сколько возвращается в цепь при разрядке его вследствие изменения направ-

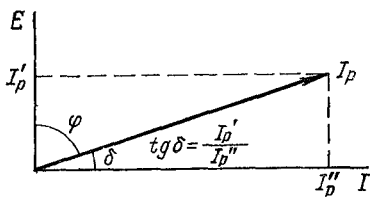


Рис. 180. Сдвиг фаз между напряжением и силой тока

ления тока. Поэтому мощность, потребляемая таким диэлектриком, равна нулю. В реальном диэлектрике вследствие отставания ориентации от поля по фазе и наличия конечного периода релаксации диэлектрик не успевает полностью отдавать обратно в цепь энергию, приобретенную в первую половину периода тока. Благодаря тому, что на смещение зарядов (поворот диполей) нужно время, максимальная сила тока устанавливается несколько позже, чем в случае идеального диэлектрика, и ток опережает напряжение не на 90° , а на меньшую величину (см. рис. 180). Угол δ , дополняющий фактический угол сдвига фаз φ до 90° , называется углом диэлектрических потерь. Экспериментально обычно определяют не величину самого угла, а его тангенс — $\text{tg } \delta$, представляющий собой отношение проекции I_p на осях E и $I_{\text{ид}}$, или, точнее, отношение коэффициента потерь (рассеянная в диэлектрике энергия, отнесенная к единице объема) к диэлектрической постоянной. Слагающая

общего тока * I'_p совпадает по фазе с напряжением и поэтому расходуется в диэлектрике энергию, выделяющуюся в виде тепла. Как известно, такое же выделение тепла наблюдается и у проводников, в которых весь ток находится в той же фазе, что и напряжение.

Диэлектрические потери, имеющие место у неполярных диэлектриков, обусловлены не свойствами самого диэлектрика, а наличием полярных примесей в нем

Теория диэлектрических потерь Дебая дает следующее соотношение между диэлектрической проницаемостью и коэффициентом потерь $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$ для раствора полярной жидкости в неполярной:

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\frac{1}{\omega \tau} + \omega \tau}, \quad (\text{XIII.2})$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — диэлектрические проницаемости соответственно для частот $\omega = 0$ и $\omega = \infty$, τ — время релаксации.

При очень больших частотах $\omega \tau \rightarrow \infty$, а при очень малых — $\omega \tau \rightarrow 0$, в том и другом случае $\epsilon'' = 0$. Этот вывод вполне соответствует вышеизложенным представлениям об отставании ориентационной поляризации от поля (с 562). Максимальное отставание и соответствующие ему максимальные потери имеют место, по Дебаю, при $\omega \tau = 1$, когда уравнение (XIII.2) обращается в

$$\epsilon''_{\text{макс}} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}. \quad (\text{XIII.3})$$

Таким образом, максимальный коэффициент потерь равен половине разности между диэлектрическими проницаемостями соответственно для $\omega = 0$ и $\omega = \infty$

При переходе от жидких полярных диэлектриков к полярным полимерным наблюдаются известные отклонения от простых закономерностей, характерных для жидкостей. Чтобы уяснить себе причину подобных отклонений, сравним поведение мономерного винилхлорида с поведением его полимера. Как в мономере, так и в полимере появление дипольного момента связано с наличием в молекуле связи C—Cl. Но каждая молекула мономера содержит только один диполь, и между диполями не существует никакой связи, кроме обычных межмолекулярных сил. При ориентации каждая частица, расталкивая своих «соседей», преодолевает только внутреннее трение, вязкость среды, независимо от их местонахождения поведение всех молекул примерно одинаковое и может быть описано при помощи только одного времени релаксации

Во время полимеризации винилхлорида мономерные дипольные

* У идеального диэлектрика проекция I_p на ось E равняется нулю, так как $\varphi = 90^\circ$ и $I'_p = I_p \cos 90^\circ = I_p \cdot 0 = 0$. С возрастанием электропроводности реального диэлектрика по отношению к постоянному току увеличивается I'_p , а следовательно, и $\tan \delta$.

молекулы соединяются между собой химически, становятся частью единой макромолекулы. Теперь перемещение какого-нибудь диполя затрагивает соседние диполи, химически связанные с первым, исчезает полная кинетическая независимость, наблюдающаяся у мономера. Реакция такого полярного полимера на ток сильно зависит от гибкости цепи и от ее конформации, непрерывно меняющейся в результате молекулярно-кинетического движения. При этом различные участки цепи макромолекулы оказываются в неодинаковых условиях, диполи более выгодно расположены звеньев сумеют ориентироваться быстрее, чем другие, находящиеся в менее благоприятных условиях. Полимерная молекула ведет себя подобно смеси различных молекул меньшего размера, каждая из которых имеет свое собственное время релаксации, поэтому в данном случае требуется целый спектр времени релаксации*. Все же, если нужна только сравнительная характеристика полимера, можно в первом приближении удовлетвориться одним, наиболее вероятным временем релаксации, которое определяется по частоте, отвечающей максимуму диэлектрических потерь при помощи уравнения

$$\omega_{\text{макс}}\tau = 1.$$

Из вышеизложенного следует, что поведение полярного полимера в переменном электрическом поле тесно связано с гибкостью и конформацией макромолекул, зависящими, в свою очередь, от взаимной ориентации частиц, от физической и химической структуры высокомолекулярного тела. Особо ценные сведения могут быть получены при изучении зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от температуры и частоты тока.

На рис. 181 показана графическая зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры для полиметилвинилкетона. В интервале от -70° до $+20^\circ\text{C}$ ϵ остается практически постоянным, а в диапазоне $20-80^\circ\text{C}$ ϵ возрастает почти в 4 раза; в этом же интервале $\text{tg } \delta$ проходит через максимум. Подобный ход кривых связан прежде всего с изменением времени релаксации, которое находится в экспоненциальной зависимости от температуры. При низких температу-

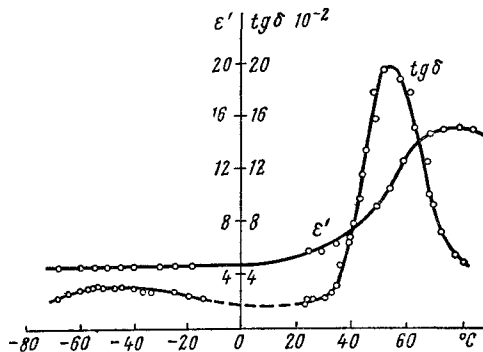


Рис. 181. Изменение ϵ и $\text{tg } \delta$ с температурой для поливинилметилкетона

* Здесь есть далеко идущая аналогия между диэлектрическими и механическими потерями. Время релаксации дипольной ориентации, а также дипольный момент макромолекулы можно определить методом электрического двойного лучепреломления, основанным на ориентации асимметрических полярных молекул под влиянием переменного электрического тока.

рах, когда это время велико и значительно превосходит период поля, диполи макромолекул практически не успевают ориентироваться (мала гибкость цепи). Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к полупериоду поля, ϵ и $\text{tg } \delta$ начинают быстро расти. Возрастание ϵ продолжается до тех пор, пока время релаксации не уменьшится настолько, что диполи макромолекул начнут успевать поворачиваться синхронно с изменением направления поля. До достижения такого

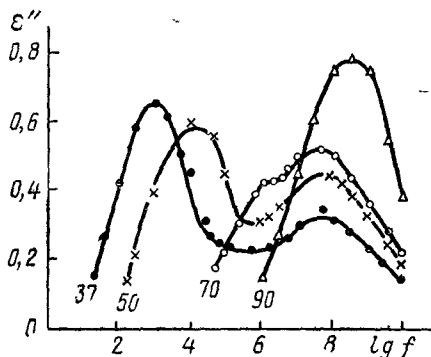


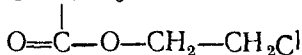
Рис. 182. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon \text{tg } \delta$ от логарифма частоты $\lg f$ для полиметилметакрилата ($f = \omega/2\pi$); цифры на кривых указывают на температуру опыта

состояния, но после начала увеличения ϵ , диполи будут частично поворачиваться в соответствии с направлением поля, но отставая от него. Когда это отставание становится наибольшим, на кривой $\text{tg } \delta - T$ появляется максимум; при дальнейшем снижении времени релаксации вследствие повышения температуры это отставание снова уменьшится, и диэлектрические потери снова падают. Аналогичная картина наблюдается в случае зависимости диэлектрических потерь от частоты с тем отличием, что здесь сближение времени релаксации τ и периода поля достигается путем

уменьшения τ , а не за счет возрастания периода. При этом максимум на кривых $\epsilon'' - \lg f$ смещается с повышением температуры к более высоким частотам (рис. 182). Как показывают кривые $\text{tg } \delta - T$ для поливинилпропаналя, чем больше частота тока, тем к более высоким температурам перемещаются максимумы. Это вполне естественно, так как с возрастанием частоты уменьшается период поля, и тем меньше должно быть время релаксации и соответственно тем выше температура, чтобы диполи реагировали на действие тока.

На этих же кривых (рис. 181) наряду с ярко выраженными максимумами при температурах выше нуля (50—100°C) имеется второй, менее высокий максимум при температурах ниже нуля. В то время как при первом максимуме полимер находится в высокоэластическом состоянии, второй максимум отвечает твердому (жесткому) состоянию. Г. П. Михайлов связывает потери, наблюдающиеся выше $T_{ст}$, с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекулы и называет их дипольно-эластическими или дипольно-сегментальными. Ниже $T_{ст}$, когда такое движение сегментов практически исключено, ориентация происходит благодаря движению боковых групп или радикалов, химически связанных с основной цепью. Михайлов называет потери, обусловленные этим явлением, дипольно-радикальными или дипольно-групповыми.

При наличии в боковой цепи макромолекулы различных полярных групп с неодинаковым временем релаксации, способных ориентироваться в электрическом поле независимо друг от друга, например остатков $C=O$ и CH_2Cl в поли- β -хлорэтилметакрилате $\dots-CH_2-C(CH_3)-\dots$, число максимумов на кривых $tg \delta - T$



и $tg \delta - \omega$ увеличивается. В таких случаях, как и при действии звуковых колебаний на полимеры (с. 390), имеют место α -, β - и γ -релаксационные процессы, связанные соответственно с вращением или колебанием сегментов и более мелких частей макромолекулы.

Как показывает опыт, механическое растягивание полимеров вызывает смещение максимума дипольно-эластических потерь, не влияя на дипольно-радикальные. Ориентация, имеющая место при этом, приводит к механическому стеклованию (с. 465), цепи из-за усиления межмолекулярного действия становятся более жесткими, и затрудняется движение сегментов. Возросшее в результате этих процессов время релаксации находит свое отражение в указанном смещении максимума дипольно-эластических потерь. Так как дипольно-радикальные потери не связаны с сегментальным движением, ориентация не влияет на них (рис. 183).

На характере зависимости $tg \delta - T$ отражаются малейшие изменения в свойствах и строении полимеров. Добавление к полимеру даже небольших количеств пластификатора смещает температуру, отвечающую максимальным потерям, $T_{\text{макс}}$ к более низким значениям вследствие возрастания подвижности сегментов и боковых групп. Даже разветвление боковых групп оказывает заметное влияние на кривые $tg \delta - T$. По этим кривым можно отличить сополимеры от смеси гомополимеров (во втором случае каждый компонент имеет собственный максимум), изотактические полимеры от синдиотактических, кристаллические от аморфных, судить о составе и строении различных типов сополимеров, о количестве введенного в полимер пластификатора и т. д.

Изучение зависимости диэлектрических потерь от частоты тока дает возможность вычислить время релаксации (точнее, наиболее вероятное его значение) по уравнению $\omega_{\text{макс}} \tau = 2\pi f_{\text{макс}} \tau = 1$. Диэлектрическая проницаемость и $tg \delta$ являются ценными техническими характеристиками полимеров, определяющими их при-

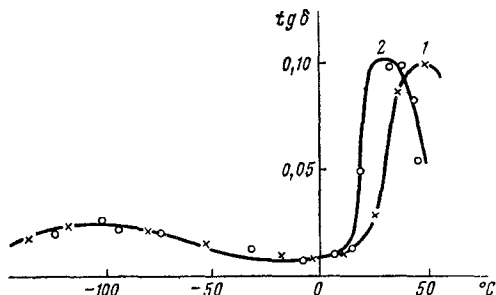


Рис. 183. Влияние растяжения полимера на зависимость $tg \delta$ от температуры (частота 1000 Гц):

1 — растянутый полиметилметакрилат; 2 — нерастянутый полиметилметакрилат

годность в качестве изоляторов. Особое значение имеют эти показатели при радиочастотах, так как рассеиваемая в диэлектрике мощность W зависит не только от величин ϵ и $\operatorname{tg} \delta$, но также от частоты тока ω и напряжения U

$$W = 0,24CU^2\omega\epsilon \operatorname{tg} \delta \quad (\text{XIII } 4)$$

В мощных коротковолновых радиоустановках, работающих при высоких напряжениях и частотах, количество выделяющейся теплоты настолько велико, что могут разрушаться даже такие термостойкие материалы, как стекло и фарфор. Поэтому в современной радиотехнике применяют диэлектрики с очень малым $\operatorname{tg} \delta$ порядка 10^{-4} .

Этим требованиям удовлетворяют такие неполярные полимеры, как полистирол, полиэтилен и др.

Наряду с величинами ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ важными характеристиками полимерных диэлектриков являются *удельное электрическое сопротивление* или обратная ему величина — *удельная электрическая проводимость* и *электрическая прочность* (пробивное напряжение, прочность на пробой).

Собственно макромолекулы в переносе электрических зарядов не участвуют. Электропроводность полимерных диэлектриков в значительной степени определяется присутствием в них низкомолекулярных примесей, особенно электролитов (кислоты, щелочи, соли, вода, остатки эмульгаторов, катализаторов, мономеров и т. д.), являющихся источниками возникновения слабо связанных или свободных ионов.

Величина удельной электропроводности полимера γ зависит не только от концентрации и заряда ионов, но и от их подвижности, которая связана с вязким сопротивлением полимерной среды. Поэтому γ , так же как и вязкость, находится в экспоненциальной зависимости от температуры T :

$$\gamma = Ae^{-E/RT}, \quad (\text{XIII } 5)$$

где A — коэффициент, мало зависящий от температуры, E — энергия активности (высота барьера).

Таким образом, электропроводность полимерного диэлектрика при заданных заряде и количестве ионов определяется подвижностью последних, их способностью преодолевать потенциальные барьеры.

В стеклообразном состоянии γ полимерных диэлектриков колеблется в пределах $10^{-10} - 10^{13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При переходе полимера в высокоэластическое состояние электропроводность повышается вследствие возрастания подвижности мономерных звеньев, облегчающего перемещение ионов. Введение пластификаторов, снижая вязкость полимерной системы, увеличивает γ на 3—5 порядков. Кристаллизация, увеличивая плотность упаковки макромолекул и затрудняя движение ионов-носителей, наоборот, резко снижает удельную электропроводность.

Измеряя электропроводность полимерных систем, можно проследить кинетику трехмерной полимеризации, сшивания и деструкции, изучить взаимодействие макромолекул с растворителем, оп-

ределить молекулярную массу полимера, судить о физических и химических изменениях в нем, вызванных теплообработкой (например, о размере сферолитов), проводить термический анализ и т. д.

При достаточно высокой напряженности электрических полей (начиная от 10^5 — 10^6 В/см и выше) резко увеличиваются электропроводность полимерных диэлектриков и сила тока, проходящего через них. При этом диэлектрик превращается в проводник, что сопровождается его разрушением (пробой диэлектрика). Напряжение, при котором происходит такой пробой, называется электрической прочностью или пробивным напряжением (величина порядка 10^6 — 10^7 В/см).

Если ввести в полимер сажу, приблизительно 30% от массы композиции (можно также применять графит или металлические порошки), частицы ее образуют трехмерную цепочную структуру, в результате чего резко возрастает электропроводность системы. На этих явлениях основано производство электропроводящих полимерных материалов [2], применяющихся для изготовления нагревательных элементов и в ряде других областей. Клеи, изготовленные из эпоксидных полимеров и порошкообразного серебра (или посеребренных порошков других металлов), позволяют добиться хорошего контакта между деталями электрических схем без применения высоких температур, что используется в радиотехнике и производстве телевизоров.

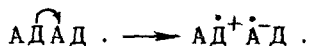
Те же принципы лежат в основе применения *антистатиков* [3], которые вводятся в состав полимерных материалов для снижения статической электризации их, возникающей при трении или в результате нарушения контакта между полимером и проводником или диэлектриком. Тем самым удаляются поверхностные заряды, появляющиеся при переработке полимерных материалов, что дает возможность повысить производительность соответствующих машин и устранить опасность взрывов, воспламенения и т. д.

Полупроводниковые свойства таких полимеров, как поливинилен, полифенилен, продукт термообработки полиакрилонитрила и т. д., объясняются наличием сопряженных двойных связей в макромолекуле [4]. Энергия возбуждения (ΔW) π -электронов и перехода в зону проводимости невелика и падает с удлинением цепи сопряжения (возрастанием молекулярной массы):

$$\Delta W = \frac{h^2}{8ml^2} \frac{N+1}{N^2}, \quad (\text{XIII } 6)$$

где h — постоянная Планка, m и N — масса и число электронов, l — длина одного звена полиметиновой цепи. Ток переносится от одной макромолекулы к другой, по-видимому, за счет активационных перескоков, вероятность которых увеличивается с повышением температуры. Чем более упорядочена структура полимера (ориентация, кристаллизация) и реже нарушения непрерывности сопряжения (она редко бывает полной) в макромолекуле, тем легче происходит перескок и выше электропроводность.

Согласно теории полярных состояний электрические свойства полупроводниковых полимеров, которые всегда полидисперсны, обусловлены образованием комплексов с переносом заряда, состоящих из ион-радикалов с чередующимися знаками зарядов и обладающих сравнительно большой электропроводностью. При этом более длинные цепи, у которых ΔW меньше, выступают в роли доноров (Д), а более короткие ведут себя как акцепторы (А) электронов:

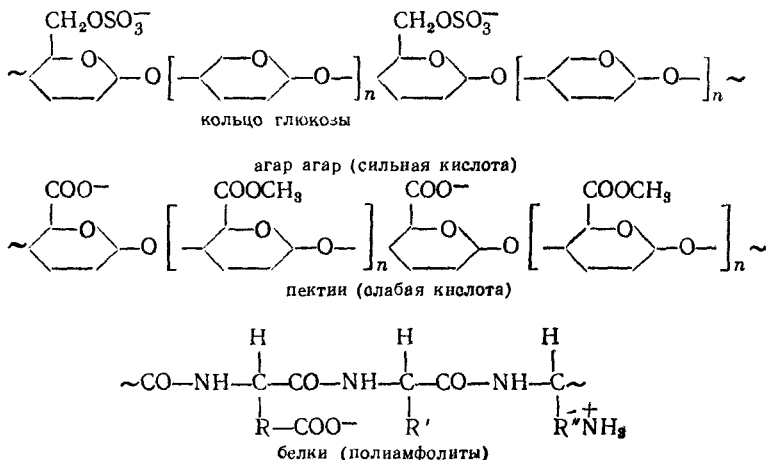


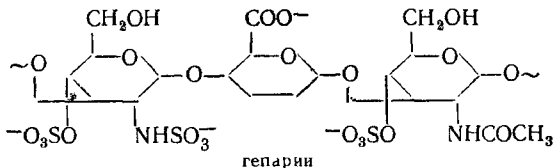
Зависимость электропроводности поливинилена и некоторых других полимеров этого типа от температуры имеет такой же характер, как у диэлектриков, и изображается в виде прямой в координатах $\lg \gamma - \frac{1}{T}$. Однако в этом случае ток переносится не ионами, а электронами.

Вследствие наличия стабилизированных радикалов в полупроводниковых полимерах они отличаются высокой термостойкостью и каталитической активностью, некоторые являются эффективными ингибиторами полимеризации.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ [5]

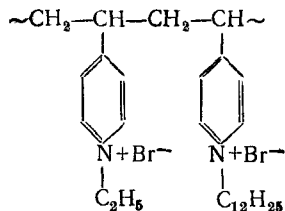
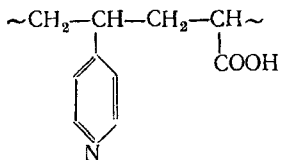
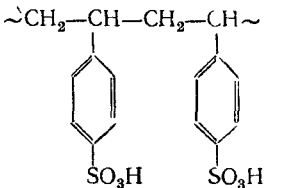
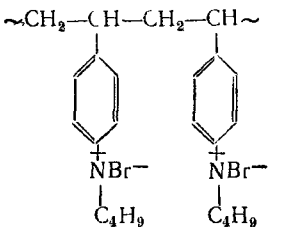
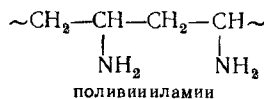
Целый ряд важнейших природных полимеров, имеющих огромное физиологическое значение, отличаются от большинства рассмотренных нами высокомолекулярных соединений тем, что в их состав входят такие ионогенные группы, как остатки фосфорной кислоты и др. К этим полимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, пектин и т. д. Большое практическое значение приобрели ионообменные полимеры, представляющие собой нерастворимые сшитые полимеры, также содержащие ионогенные группы:





Подобные вещества вследствие способности к электролитической диссоциации при растворении или набухании в полярных растворителях получили название *полиэлектролитов* (полимерные электролиты). В зависимости от характера ионогенных групп различают сильные и слабые полимерные кислоты или основания, а также соли. Встречаются полимерные амфотерные электролиты, *поламфолиты*, в цепи которых чередуются кислотные и основные группы.

Ввиду сложности строения и трудности изучения этих природных соединений во многих экспериментальных исследованиях их заменяют синтетическими модельными веществами известного строения, получаемыми путем полимеризации мономеров, содержащих кислотные, основные или солеподобные группы. При сополимеризации таких мономеров удается достичь почти любого желаемого сочетания ионогенных групп. Эти группы легко вводятся в готовые полимеры (с 606), обладающие ароматической природой. Примером подобных полиэлектролитов могут служить следующие соединения:



На примере таких модельных соединений и были разработаны основы теории полимерных электролитов, использованные впоследствии при изучении более сложных природных объектов.

Для того чтобы выявить особенности высокомолекулярных полиэлектролитов, остановимся прежде всего на разбавленных водных растворах слабых низкомолекулярных кислот вида H^+A^- с одной ионогенной группой, у которых степень диссоциации $\alpha = \sqrt{K_a/C}$ (K_a — константа ионизации, а C — концентрация) и где заряды равномерно распределены по всему объему раствора. В таких системах ионная сила раствора слабо влияет на K_a и соответствующие коэффициенты активности близки к единице, поэтому можно записать

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \text{ или } [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} K_a.$$

Логарифмируя, находим $\lg [H^+] = \lg K_a - \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$ или

$$-\lg [H^+] = -\lg K_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \text{ откуда } \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}. \quad (\text{XIII.7})$$

Приняв во внимание, что $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ (в этом легко убедиться путем преобразования выражения для степени диссоциации $\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]}$) и подставив эту величину в уравнение (XIII.7), получаем*

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}. \quad (\text{XIII.8})$$

Картина значительно осложняется при переходе к типичному представителю слабых полимерных электролитов — полиметакриловой кислоте, каждый мономерный остаток которой содержит одну группу COOH . В результате диссоциации этой кислоты в водном растворе образуются высокомолекулярный анион и ионы водорода; степень диссоциации ее $\alpha = z/n$, где n — число ионогенных групп (карбоксильных), равное степени полимеризации; z — общий заряд макроиона. В этом случае α и z фактически являются средними величинами, так как в растворе будут находиться частицы со всеми промежуточными степенями ионизации, начиная от недиссоциированных и кончая полностью ионизированными. Кроме того, на диссоциацию каждой ионогенной группы влияют все остальные (сравните с различием между первой и второй константой ионизации дикарбоновых кислот), и наблюдаемая величина α будет зависеть от большого числа различных констант диссоциации (каждая группа COOH имеет свою собственную константу). Дальше необходимо учесть, что даже в случае сильных полимерных электролитов и очень больших разбавлений заряды распределены по объему раствора неравномерно (рис. 184). В результате появляются участки с повы-

* Аналогично можно доказать, что для слабых оснований $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$.

шенной плотностью зарядов, и у макроиона возникает *электростатический потенциал* ψ , предопределяющий все специфические свойства полиэлектролита. В уравнении (XIII.8) появляется еще один член, $\Delta pK(\alpha)$, учитывающий дополнительную работу диссоциации ионогенной группы против электростатического поля ранее ионизированных групп:

$$pH = pK_0 + \Delta pK(\alpha) + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (\text{XIII.9})$$

где K_0 — характеристическая константа группы COOH , связанная с отщеплением первого протона.

Если известно пространственное распределение зарядов и потенциал ψ , можно вычислить электростатическую составляющую сво-

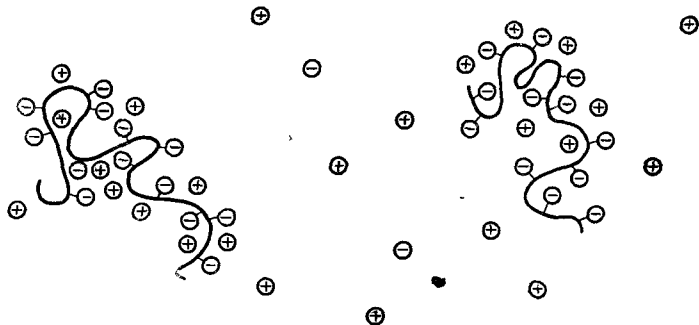


Рис. 184. Схема распределения зарядов и ионов в разбавленных водных растворах соли полимерной кислоты с гибкой цепью при наличии небольшого количества низкомолекулярного электролита, содержащего одну ионогенную группу в молекуле

бодной энергии макроиона $F_{эл}$, обусловленную его зарядом, предсказать поведение этого иона при электрофорезе (см. ниже), константу диссоциации полиэлектролита, форму его частиц и т. д. в равновесных условиях. Для вычисления $F_{эл}$ часто пользуются различными моделями, среди которых сравнительно близкой к действительному полиэлектролиту является гибкая цепь с заданными конформацией и распределением зарядов вдоль нее. Такая модель, позволяющая рассчитать $F_{эл}$ как сумму всех возможных попарных взаимодействий, показывает, что для снижения $F_{эл}$ макроионы должны стремиться к разворачиванию; другими словами, модельное рассмотрение полиэлектролита предсказывает изменение конформации цепи по мере ее заряжения.

И действительно, если к водному раствору полиметакриловой кислоты, которая, будучи карбоновой кислотой, является слабым электролитом, добавить NaOH , получится натриевая соль, у которой степень диссоциации гораздо больше. При этом по мере нейтрализации полимерной кислоты или, что то же самое, по мере роста pH среды степень диссоциации и заряд макроиона будут постепенно увеличиваться. Это изменение α вызывает резкое воз-

как крайне вытянутые частицы и компактные клубки, так и промежуточные состояния макромолекулы. Такая ярко выраженная способность менять форму своих молекул под влиянием среды резко отличает полимерные электролиты от других высокомолекулярных веществ и объясняет многие особые свойства их.

Более точное изучение зависимости $\eta_{уд}/C$ полиметакриловой кислоты от α показало, что возрастание приведенной вязкости происходит главным образом в пределах $\alpha = 0,05 \div 0,4$. Некоторое «запаздывание» начала роста $\eta_{уд}/C$ объясняется тем, что макромолекулам необходимо предварительно сообщить хотя бы небольшой заряд для преодоления сил, стягивающих их в клубок. При $\alpha = 0,4$ макромолекула практически полностью выпрямлена, и дальнейший рост α поэтому не увеличивает вязкости; вязкость даже снова уменьшается, и на кривых $\frac{\eta_{уд}}{C} - \alpha$ появляется максимум. Кроме того,

кривые, отвечающие более высоким концентрациям полиэлектролита, расположены ниже кривых для более разбавленных растворов, т. е. приведенная вязкость падает с ростом концентрации.

Это неожиданное и совершенно непонятное, на первый взгляд, поведение полиэлектролита, резко отличающее его от полимеров-неэлектролитов, получило, однако, объяснение на основе теории электролитов Дебая — Хюккеля, согласно которой каждый ион в растворе окружен ионами противоположного знака. С ростом концентрации полимерного электролита одновременно увеличивается количество подвижных низкомолекулярных ионов (противоионов H^+ , Na^+ или других) в растворе. Притягиваясь к зарядам на поверхности макроиона, противоионы как бы экранируют их, ослабляя тем самым взаимное отталкивание сегментов, несущих эти заряды, и способствуя, следовательно, частичному свертыванию цепи (см. рис. 185). Этим же эффектом объясняется наличие максимумов на кривых $\frac{\eta_{уд}}{C} - \alpha$, так как для создания высоких значений α необходимо

добавить к раствору достаточно большие количества щелочи, т. е. значительно увеличить концентрацию ионов Na^+ , которые, блокируя группы COO^- , уменьшают их взаимное отталкивание*. Частичного свертывания макроионов удастся также достичь, специально вводя в раствор полиэлектролитов ионы натрия, калия и т. д. в виде соответствующих низкомолекулярных солей.

Описанное явление электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи, приводящее к более или менее полному выпрямлению свернутых макромолекул, получило название *полиэлектролитного набухания*. Как мы видели, увеличение ионной силы раствора (добавление низкомолекулярных электролитов) подавляет это набухание.

* Методом меченых атомов было доказано, что значительная часть натрия связана настолько прочно с полиэлектролитом, что не отделяется от него даже под действием электрического тока.

Рассмотренные выше модели, приводящие к правильной в основном качественной картине поведения полиэлектролитов, требуют ряда произвольных допущений и являются лишь известными приближениями к реальным системам. Поэтому большие значения имеют экспериментальные методы исследования реальных систем, например с помощью потенциометрического титрования [6] — изучение зависимости концентрации водородных ионов в растворе от степени ионизации полимерных молекул. Для определения электростатического потенциала ψ используют следующее выражение, которое связывает работу по перенесению заряда на бесконечно большое расстояние $\left(\frac{\partial F_{эл}}{\partial z}\right)$ с $\Delta pK(\alpha)$ и ψ :

$$\Delta pK(\alpha) = \frac{0,434}{kT} \frac{\partial F_{эл}}{\partial z} = \frac{0,434}{kT} e\psi,$$

где e — заряд электрона. Затем уравнение [XIII.9] приводят к виду:

$$pK_0 + \Delta pK(\alpha) = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK$$

и экстраполируют графическую зависимость $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α к $\alpha=0$. В условиях отсутствия электрического поля ионизированных групп [т. е. при $\alpha=0$ и $\Delta pK(\alpha)=0$] $pK = pK_0$. Зная pK_0 , находят

$$\Delta pK(\alpha) = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - pK_0 = \frac{0,434}{kT} e\psi,$$

вычисляют ψ и электростатическую энергию при различных значениях α . В результате подобных расчетов, т. е. эмпирически, установлено, что степень полимеризации при достаточно больших значениях ее не влияет на величину $\Delta pK(\alpha)$, но этот параметр зависит от формы макромолекулы (глобула, рыхлый клубок, спираль), характера пространственного расположения ионогенных групп (микроструктура цепи), наличия в растворе низкомолекулярных электролитов, концентрации полиэлектролита и степени сшивания.

Подобно тому как сообщают цепи полиметакриловой кислоты больший или меньший отрицательный заряд, можно придать полимерному основанию (например, поливинилпиридину) тот или иной положительный заряд. При этом наблюдается такое же взаимное отталкивание положительно заряженных звеньев и такое же выпрямление цепи. Когда речь идет о сополимере винилпиридина и метакриловой кислоты (полнамфолит), полимерная частица в зависимости от pH среды приобретает положительный или отрицательный заряд, вызывающий выпрямление макромолекулы и повышение вязкости раствора (рис. 186). Минимальное значение вязкости достигается в изоэлектрической точке, когда число положительных и отрицательных зарядов одинаково, а суммарный заряд макромолекулы равен нулю. В этой точке макромолекулы находятся в наиболее свернутом состоянии, и $\eta_{уд}/C$ падает почти до нуля.

Изоэлектрическое значение рН водного раствора полиамфолита, которое не зависит от его концентрации, обычно определяется экспериментальными методами, такими, как *электрофорез*, основанный на измерении в электрическом поле скорости перемещения частиц $v = uE$ (u — электрофоретическая подвижность, зависящая от заряда, размеров и формы макроиона, от характера его взаимодействия с окружающими низкомолекулярными ионами и т. д., а E — напряженность поля). При этом, применяя в качестве растворителя буферные растворы, находят значение рН, когда $u = v/E = 0$, что отвечает изоэлектрической точке.

Если в растворе отсутствуют посторонние ионы, которые переносятся вместе с макроионами во время электрофореза, или полиамфолит адсорбирует положительно и отрицательно заряженные низкомолекулярные ионы в одинаковой степени, то рН раствора определяется только диссоциацией ионогенных групп самой макромолекулы; в этом случае состояние, при котором $u = 0$, соответствует изоионной точке. Она в отличие от изоэлектрической точки зависит от содержания полиамфолита в растворе и совпадает с ней лишь при рН 7.

Способность таких полиэлектролитов, как частично гидролизованный полиакриламид, адсорбировать или химически связывать (за счет групп COOH и NH_2) ионы взвешенных частиц и сшивать их друг с другом используется для флокуляции (коагуляции) водных суспензий. Быстро оседающие при этом укрупненные образования легко отделяются от жидкой фазы [7].

Изучение свойств синтетических полиэлектролитов, особенно полиамфолитов, дало возможность глубже проникнуть в природу белков, самого сложного и вместе с тем самого важного для живых организмов класса полимеров.

Поведение белковой макромолекулы управляется главным образом тремя видами сил:

1) электростатическое взаимодействие ионизированных карбоксильных и основных групп, причем количество и знак зарядов определяются степенью их ионизации, зависящей, в свою очередь, от рН среды; на этом взаимодействии также, несомненно, отражается экранирование макроионов различными электролитами, обычно присутствующими в растворе вместе с белком;

2) вандерваальсовы силы сцепления между гидрофобными углеводородными боковыми группами, взаимное «растворение» этих групп и тенденция их сливаться в шарик, подобно тому как молекулы углеводородов в водной среде стремятся образовать каплю с уменьшением поверхностной свободной энергии;

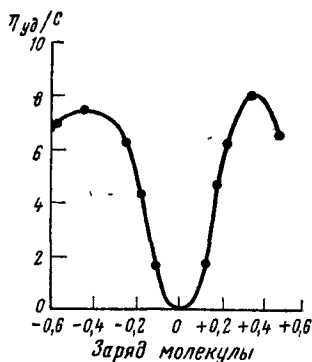


Рис. 186. Зависимость $\eta_{уд}/C$ от заряда молекулы (рН среды) для полиамфолита

существование обеих форм (часть макромолекулы вытянута, а часть свернута), как, например, у волокнообразующих фибриллярных белков. Известную стабилизацию β -формы обеспечивают межмолекулярные силы (вандерваальсовы, водородные и солеобразные связи). При возникновении α -модификации часть этих сил, действуя уже внутримолекулярно, заставляет макромолекулу «складываться» в спираль за счет вращения ковалентных связей цепи (рис. 187). Естественная форма кератина природной шерсти представляет собой α -модификацию, рентгенограмма β -кератина начинает проявляться только при растягивании шерстяного волокна.

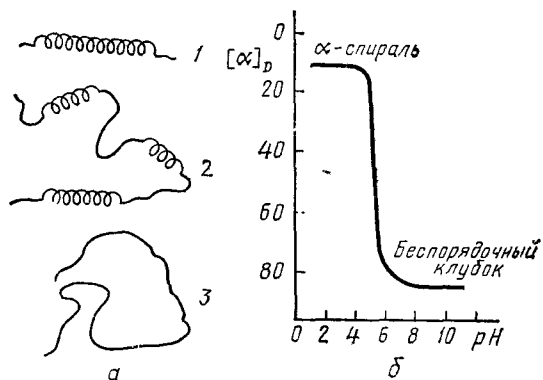


Рис. 188. Переход от α -спирали к беспорядочному статистическому клубку:

a — предельные конформации при переходе (1 — идеальная спираль; 2 — одно из промежуточных состояний, 3 — статистический клубок); *b* — изменение величины оптического вращения $[\alpha]$ при переходе (поли-*L*-глутаминовая кислота)

В ориентированных пленках полипептидов можно методом инфракрасного дихроизма отличить α -структуру от β -структуры: в первом случае водородные связи и соответствующие валентные колебания направлены параллельно оси макромолекулы, а во втором — перпендикулярно ей.

У так называемых глобулярных белков макромолекула свернута в клубок, глобулу, приближающуюся по своей форме к шару. Измеряя светорассеяние, диффузию и вязкость подобных белков в растворе, Сардон показал, что только в изоэлектрической точке образуется шарообразная частица. По обе стороны этой точки макромолекула белка, приобретая заряд того или другого знака, вытягивается в эллипсоид. Одновременно с растягиванием усиливается гидратация макромолекулы, по-видимому, за счет частичного «освобождения» сил, стягивающих цепь в клубок. Эти процессы оказались обратимыми в пределах pH от 3,5 до 10,0. Кроме того, добавление нейтральных солей в раствор белка (повышение ионной силы) подавляет эффект растяжения, как это имеет место у синтетических полиэлектролитов.

Аналогичными исследованиями было доказано, что макромолекула полипептидов также может существовать в виде спирали или клубка, способных к взаимным переходам в зависимости от величины рН среды (рис. 188).

Такие переходы, подобно фазовым превращениям, происходят резко, в узком интервале изменения рН, состава растворителя или температуры, что указывает на их кооперативный характер [8]. Другими словами, макромолекула полипептидов и белков ведет себя как одномерная кооперативная система *, и разрушение одной лишь водородной связи между одной парой мономерных звеньев, не приводящее к реализации дополнительных степеней свободы (возрастающее энтропийное) и выигрышу свободной энергии, не вызывает заметной перестройки конформации макромолекулы: для этого необходимо одновременное расщепление большого числа связей, ограничивающих подвижность каждого витка спиральной «пружины» (как показал расчет, достаточно расщепления шести последовательных водородных связей на каждый виток). Ситуация сходна с той, которая имеет место при дезориентации частиц магнита, когда состояние каждой из них зависит от состояния соседних частиц и поворот произвольно выбранного элементарного магнетика невозможен без поворота ближайших соседей.

Кооперативный характер перехода спираль — клубок еще обусловлен тем, что устойчивость большой однородной спирали с упорядоченной системой водородных связей выше и внутренняя энергия меньше, чем у нескольких более мелких спиральных областей. Кроме того, следует учесть, что обе конформации выгодны. В случае α -спирали это связано с энергетическим фактором (наличие водородных связей), а у статистического клубка — с энтропийным (появление дополнительных степеней свободы). Вследствие стабильности спиральной конформации она может сохраниться в растворе при условии, что растворение не сопровождается разрушением внутримолекулярных водородных связей.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В МЕХАНИЧЕСКУЮ (ХЕМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ) [9]

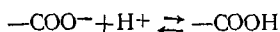
Изучение свойств белков как полиэлектролитов дало возможность лучше и глубже понять суть работы мышц, представляющих собой, по существу, циклически действующую машину, преобразующую химическую энергию некоторых специальных соединений (аденозинтрифосфорная кислота, фосфокаратины) в механическую,

* Кооперативность таких систем может быть охарактеризована параметром кооперативности (он определяется экспериментально, например по величине температурного интервала плавления полимера), близким по физическому смыслу к понятию сегмента. Он отражает ту минимальную последовательность звеньев (связей, витков и т. д.), которая при структурном превращении переходит как целое из упорядоченного состояния (спираль) в неупорядоченное.

минуя стадию превращения этой энергии в тепловую*. Коэффициент полезного действия этого процесса близок к единице.

Еще в 1942 г. В. А. Энгельгардт и М. Н. Любимова показали, что работа мышцы тесно связана со свойствами миозина (белковая часть мышцы) как полиэлектролита, что подтверждается сокращением или удлинением миозиновых нитей при резком изменении кислотности среды или при добавлении к ней таких солей, как KI или KSCN. Эти процессы, так же как это наблюдается у простых синтетических полиэлектролитов, происходят, по-видимому, в результате взаимодействия зарядов макромолекулы белка.

В. Куну удалось приготовить действующую модель мышцы («рН-мускул») на основе сополимера акриловой кислоты и винилового спирта; при нагревании с глицерином тонких нитей, полученных из этого полимера и ориентированных путем вытягивания, они становились нерастворимыми в воде, сохранив, однако, способность к набуханию (вследствие сшивания макромолекул между собой за счет этерификации части групп COOH глицерином). Подкисление раствора, в котором натягивались подобные нити, до pH 4 вызывало их сокращение при одновременном утолщении. При добавлении щелочи равновесие



вследствие связывания ионов водорода ионами OH⁻ с образованием воды смещается в сторону образования заряженных групп —COO⁻, взаимное отталкивание которых вызывает выпрямление макромолекул и удлинение нити. Подкисление, т. е. введение в систему новых ионов водорода, наоборот, сдвигает равновесие в направлении недиссоциированных групп —COOH. Под действием внутримолекулярного теплового движения и водородных связей макромолекулы снова свертываются и нить сокращается. При наличии груза нить, сокращаясь, совершает внешнюю работу $f\Delta l$ (где f — сила и Δl — изменение длины нити), равную приращению свободной энергии полиэлектролита

$$\Delta A = RT \ln K - RT \ln K_0 = RT \ln \frac{K}{K_0} = -f\Delta l,$$

где K представляет собой константу диссоциации при действии силы на нить, а K_0 — константа нерастянутого волокна при отсутствии внешней силы. Знак «минус» перед $f\Delta l$ означает, что при выполнении работы уменьшается свободная энергия ($\Delta F < 0$).

Аналогичные результаты могут быть получены и с пленками. Эта способность полимерных систем, содержащих требуемые функциональные группы, менять свои размеры при изменении ионного состава среды или, наоборот, изменение этого состава при растяже-

* Только полимерные системы способны преобразовать химическую энергию непосредственно в механическую. Как показали приближенные расчеты, количество химической энергии, перерабатываемой в механическую в мышцах всех живых существ на Земле, равно $\sim 8 \cdot 10^{17}$ Дж в год, что примерно в 10 раз превышает всю механическую энергию, произведенную в технике за год.

нии и сокращения полимерной) системы известна под названием *тейнохимического принципа* (от греч. *τελειν* — «тейно» — длинный, удлиненный).

Используя зависимость способности функциональных групп к диссоциации от двух переменных — силы f и рН, можно построить обратимые рабочие циклы (рис. 189). В механохимических (тейнохимических) машинах, работающих по такому циклу, энергия диссоциации и нейтрализации карбоксильных групп превращается непосредственно в механическую работу без заметных потерь. Описана действующая машина, работающая по этому принципу и поднимающая груз в 50 кг на несколько метров.

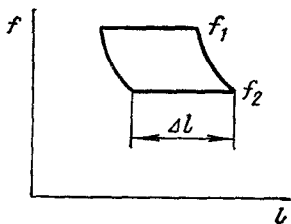


Рис. 189. Рабочий цикл механохимической машины

При рассмотрении указанных синтетических полиэлектролитов удалось сравнительно легко объяснить превращение химической энергии в механическую, связывая его с изменением энтропии, как в случае эластомеров; в процессах сокращения волокон мышечных белков, которые имеют гораздо более сложный характер

[10, 11], энтропийные эффекты не играют заметной роли.

На основе тейнохимического принципа, вероятно, могут быть созданы саморегулирующиеся смешанные механокаталитические системы, у которых механическое воздействие изменяет рН среды и «включает» или «выключает» каталитические центры макромолекул в результате их деформации. Наоборот, изменение рН, например за счет самих продуктов каталитической реакции, может способствовать возникновению тех конформаций макромолекул, которые необходимы для образования фермент-субстратного комплекса, изменять рельеф вокруг центра активности. Это, в свою очередь, обеспечивает столь тесный контакт взаимодействующих участков, что катализ как бы переводится с межмолекулярного уровня на внутримолекулярный (приближение предэкспоненты в уравнении Аррениуса к единице и энергии активации к нулю).

ИОНООБМЕННЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ИОНИТЫ) [12, 13]

Отличительная особенность ионообменных высокомолекулярных соединений состоит в том, что они нерастворимы в воде и других растворителях, хотя способны набухать в них. Требование полной нерастворимости связано с практическим применением ионитов в ионообменных колоннах, где эти полимеры находятся длительное время в соприкосновении с водой или растворителями. В условиях работы таких колонн (орошение со скоростью порядка 260 л/м³·мин) типичные иониты хорошего качества не только не растворяются, но и не изменяются в весе, сохраняя свои физические и химические свойства в течение нескольких десятков лет.

Подобная нерастворимость достигается путем сшивания линейных макромолекул в трехмерную сетку за счет создания мостиков между заранее полученными линейными молекулами или за счет синтеза полимеров из смеси бифункциональных и полифункциональных мономеров. Число и длина мостиков, определяющих «густоту» сетки, зависит от количества и природы использованных при реакции «сшивающих агентов» или полифункциональных мономеров и оказывает очень сильное влияние на свойства ионитов. Например, при более «редкой» сетке способность смолы к набуханию и скорость диффузии ионов в ней будет больше, чем в случае более «частой» сетки. Варьируя «густоту» сетки подбором соответствующих реагирующих веществ и количественного соотношения их, можно менять эти свойства по желанию, а также изготавливать иониты, «непрозрачные» для больших ионов, но свободно пропускающие более мелкие из них.

Иониты делятся на *катиониты* и *аниониты*. В то время как катиониты диссоциируют на небольшие, подвижные и способные к ионообмену катионы (чаще всего H^+) и высокомолекулярный анион, аниониты дают маленькие, легко перемещающиеся анионы (например, OH^-) и высокомолекулярный катион. Большинство катионитов представляет собой полимерные нерастворимые полифункциональные кислоты, в состав которых входят группы $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$, $-SH$, остатки фосфорной и мышьяковой кислоты и т. д. Аниониты являются высокомолекулярными нерастворимыми основаниями, содержащими огромное количество основных групп, таких, как $-NH_2$, $-NH_3OH$, $-NHR$, $-NR_2$, остатки четвертичных сульфониевых и фосфониевых оснований и т. д. В состав одного и того же ионита могут входить ионогенные группы различной кислотности или основности.

Так же как фенолсульфо кислота является сильной кислотой по сравнению с салициловой, все катиониты, содержащие группы $-SO_3H$, являются более сильными кислотами, чем полимеры с группами $COOH$. Аналогично аниониты, состоящие из остатков ароматических аминов, представляют собой слабые основания по сравнению с такими, у которых аминогруппы связаны с алифатической цепью, что находится в соответствии со слабой основностью анилина и сильной основностью мегиламина.

Для осуществления ионного обмена необходима прежде всего диссоциация ионных пар активных групп, «освобождение» подвижных противоионов. У оксифенильных групп это становится заметным при $pH > 9$, а у карбоксильных групп — при $pH > 5$. Группа $-SO_3H$ полностью диссоциирована в кислой среде, группы типа $-NR_4^+OH^-$ — в нейтральной или слабощелочных средах.

Ионогенные группы вводятся в ионит вместе с мономером (например, введение $-COOH$ путем сополимеризации метакриловой кислоты с дивинилбензолом) или при помощи химической обработки готового полимера (сульфирование сополимера стирола с дивинилбензолом, нитрование того же сополимера с последующим восстанов-

лением групп $-\text{NO}_2$ до $-\text{NH}_2$); можно также пропитать инертный сетчатый полимер мономером, содержащим ионогенные группы с дальнейшей полимеризацией его (композиции типа «змея в клетке»). Образующийся при этом линейный полимер («змея») вследствие тесного переплетения его макромолекул с «клеткой» трехмерного становится практически нерастворимым.

Выбор ионогенной группы зависит от назначения ионита. Например, для обмена иона Na^+ на H^+ при работе с такими солями, как NaCl или Na_2SO_4 , требуется сильнокислотная группа $-\text{SO}_3\text{H}$; при превращении смеси NaCl и NaHCO_3 в смесь NaCl и CO_2 лучше

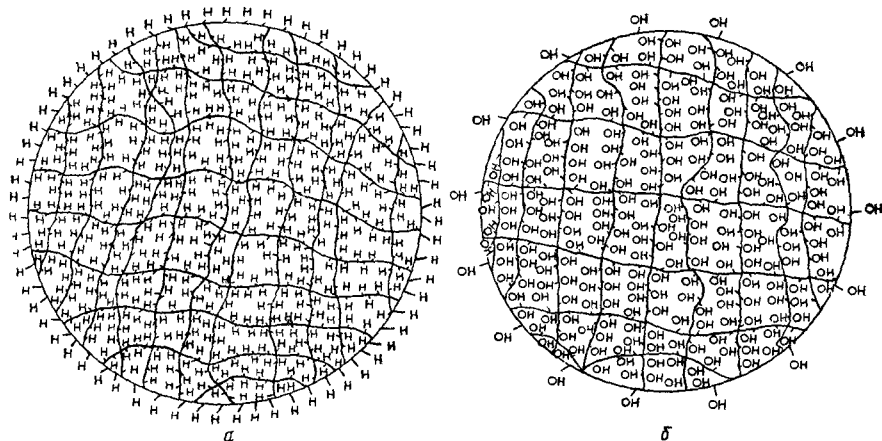
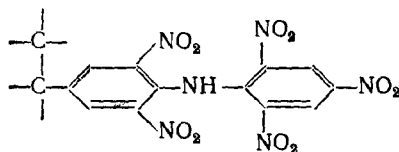


Рис. 190. Сферические частицы ионитов:
а — катионит; б — анионит

всего пользоваться катионитами с группами $-\text{COOH}$. При желании можно создавать иониты с высокой избирательностью к определенному иону. Например, полимер, содержащий структуру



был предложен для извлечения калия из морской воды (водород NH -группы замещается на K^+). Вводя в состав полимеров структур различных реактивов, применяемых при дробных методах анализа, можно получить другие селективные иониты.

Часто производят иониты в виде сферических частиц путем суспензионной полимеризации или перемешивания расплавленного, еще «несшитого» полимера в среде инертного растворителя с последующим охлаждением (рис. 190). Применение ионитов в таком виде облегчает плотное заполнение колонны и создает наиболее благоприятные условия для движения фильтруемой жидкости.

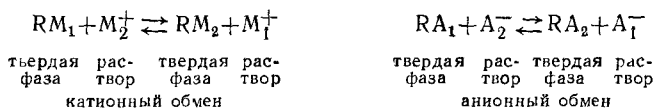
Подвижность противоионов H^+ и OH^- в полимере зависит от характера ионогенных групп. У полностью диссоциированного в широком диапазоне рН катионита, содержащего, например, группу $-SO_3H$, ионы H^+ свободно перемещаются в полимерной фазе, меняясь местами, без нарушения, однако, условий электронейтральности. В слабоосновных полимерах, какими является большинство промышленных анионитов, свободно перемещающихся групп OH^- гораздо меньше. В этом отношении электрохимическая природа ионогенных групп не меняется при переходе от низкомолекулярных электролитов к полимерным сетчатым ионитам. Вместе с тем высокомолекулярная часть полиэлектролита, представляющая собой гигантский катион или анион, совершенно лишена подвижности.

При погружении частиц катионита в воду происходит набухание их и растяжение пространственной сетки. Благодаря стремлению ионов H^+ выходить через поверхность в водную фазу, оставляя за собой отрицательно заряженные, фиксированные группы (например, SO_3^-), прочно соединенные ковалентными связями с неподвижной макромолекулярной сеткой, на поверхности гранул катионита появляется двойной электрический слой, причем отрицательные заряды будут в полимерной фазе, а положительные — в водной. Если размешивать тонко измельченный полимер с водой, то в полученной суспензии значение рН будет низким. Достаточно, однако, прекратить перемешивание и дать частицам полимера осесть, чтобы жидкость стала совершенно нейтральной. Иначе говоря, несмотря на стремление ионов H^+ переходить в водную фазу, они удерживаются на небольших расстояниях от поверхности полимера силами электростатического притяжения. Аналогичная связанность ионов OH^- характерна для анионитов. Следовательно, у ионитов отсутствует свободная диффузия ионов H^+ и OH^- в раствор, свойственная низкомолекулярным кислотам и основаниям.

Положение изменится, если вблизи подвижных, но связанных ионов появляются другие ионы с зарядом того же знака. При этом новые ионы, компенсируя притяжение макроиона по отношению к первоначально связанным с ним маленьким ионам, «освобождают» их, давая им возможность диффундировать в раствор; происходит ионообмен. Вот почему набухший ионит, несмотря на его нерастворимость, находится в равновесии с раствором, и его активные группы можно титровать потенциметрически кислотами или основаниями. Если ионит содержит лишь такие сильнокислотные или сильноосновные группы, как $-SO_3H$ и $-\overset{+}{N}R_4\bar{O}H$, то обмен ионов практически не зависит от рН раствора, но этот фактор имеет существенное значение в случае слабо диссоциирующих групп ($-COOH$, $-NH_2$), которые активно вступают в ионообмен только в щелочных (кислотные группы) и кислых (основные группы) растворах.

Практически ионообмен обычно проводится путем пропускания (фильтрования) раствора электролита через колонну, заполненную набухшими гранулами ионита. Происходящие при этом процессы

можно рассматривать как гетерогенные химические реакции, подчиняющиеся правилу эквивалентности:

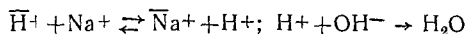


(R — элементарное звено ионита с одной активной группой, M_1^+ и M_2^+ — обменивающиеся катионы; A_1^- и A_2^- — обменивающиеся анионы) Как видно из приведенных примеров, на каждый эквивалент иона, поглощенного из раствора, из ионита уходит в раствор один эквивалент другого иона с одноименным зарядом. Эти процессы обычно обратимы, что используется для регенерирования ионита (см. ниже).

Известны кроме рассмотренных еще амфотерные иониты, у которых возможно одновременное протекание и катионного и анионного обмена.

Количественной характеристикой способности ионита к ионообмену является его *ионообменная емкость* — число миллиграмм-эквивалентов, поглощенных или вытесненных определенной навеской полимера. При этом различают полную емкость, определяемую числом ионогенных групп в ионите и являющуюся постоянной величиной, и рабочую (полезную), зависящую от количества доступных для обмена мест, степени ионизации при данном рН среды, природы (валентность, объем, степень гидратации, сродство к активным группам ионита) и концентрации иона, находящегося в растворе, характера ионита (химическая структура, плотность сшивания), активных групп ионита (степень гидратации и диссоциации) и противоионов и т. п.

Полную ионообменную емкость, которая для сильных ионитов не зависит от природы противоиона, можно определить потенциометрическим титрованием, основанным на реакциях



(черточкой отмечены ионы, находящиеся в полимерной фазе) При этом вследствие необратимости второй реакции происходит смещение равновесия в первой. По скачку рН на кривых титрования, появляющемуся после замещения всех противоионов на Na^+ , находят искомую емкость, которая для широко распространенных сульфокатионитов достигает 4,8 мг-экв/г (в динамических условиях).

Когда ионообмен применяется для извлечения ценных ионов (драгоценных металлов, изотопов*, антибиотиков) или для освобождения растворов неэлектролитов от примесей электролитов, желательно, чтобы ионит обладал максимальной емкостью, чтобы «концентрация» диссоциированных ионогенных групп в нем была по возможности больше.

* С помощью ионитов впервые были выделены трансурановые элементы в количествах, достаточных для изучения их свойств.

Если нужно отделить большие ионы от более мелких, то применяют малонабухающие иониты с высокой «концентрацией» мостиков. «Молекулярное сито» подобных полимеров, будучи проницаемым для маленьких ионов, адсорбирует их, но не поглощает более крупных. Тем самым обеспечиваются высокая селективность процесса и хорошее разделение ионов

При контакте катионита вида $(RM)_x$ с разбавленным раствором сильного электролита M^+A^- величина $[\bar{M}^+]$ в ионите будет значительно больше, чем $[M^+]$ в растворе, а $[\bar{A}^-]$ — меньше $[A^-]$. Вследствие того, что концентрация их в двух фазах различна, небольшие подвижные ионы будут стремиться выравнять ее путем диффузии, а это приведет к нарушению электронейтральности раствора, к возникновению положительного пространственного заряда в растворе и отрицательного в ионите. В результате установится равновесие Доннана [14] между градиентом концентрации, вызванным диффузией, и электростатическим потенциалом, препятствующим ей, и на границе катионит — раствор (рис. 191) возникнет разность потенциалов — *доннановский потенциал*

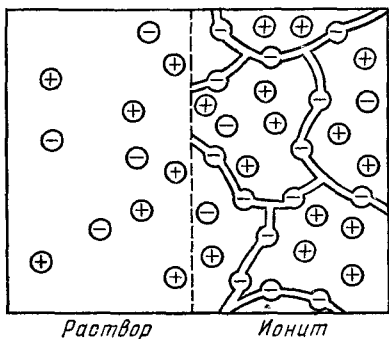


Рис. 191. Схема распределения зарядов ионов вблизи границы между ионитом и раствором

На основании изложенных представлений можно вывести для pK слабого шитого полиэлектролита уравнение, напоминающее аналогичное выражение для растворимой поликислоты (XIII.9), и вычислить с его помощью pK активных групп и емкость ионита при заданном значении pH раствора. Однако для практических целей обычно достаточно определить кажущуюся константу диссоциации K_k , которая рассчитывается по результатам потенциометрического титрования катионита щелочью, т. е. по зависимости количества поглощенных им ионов Na^+ от pH равновесного раствора, одновременно можно установить область pH , где «работает» слабокислый ионит

Для вывода расчетного уравнения исходят из того, что внутри ионита $\bar{R}\bar{H}$ степень диссоциации $\alpha = \frac{[\bar{R}^-]}{[\bar{R}^-] + [\bar{R}\bar{H}]}$, откуда $\frac{[\bar{R}^-]}{[\bar{R}\bar{H}]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$. Кроме того, допускается в первом приближении, что найденное в результате титрования отношение концентраций ионов натрия и водорода такое же, как в фазе ионита, т. е. $\frac{[Na^+]}{[H^+]} \cong \frac{[\bar{Na}^+]}{[\bar{H}^+]}$ или $[\bar{H}^+] = \frac{[\bar{Na}^+][H^+]}{[Na^+]}$. Подставляя найденные значения $[\bar{H}^+]$ и $[\bar{R}^-]/[\bar{R}\bar{H}]$ в уравнение константы диссоциации, получаем $\frac{[\bar{R}^-][\bar{H}^+]}{[\bar{R}\bar{H}]} = K_k =$

$$= \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{[\bar{\text{Na}}^+][\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]}$$
 При $\alpha=0,5$, когда половина кислотных групп нейтрализована, $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{0,5}{1-0,5} = 1$ и концентрация оставшихся без изменения активных групп $\frac{[\bar{\text{X}}]}{2} = [\bar{\text{Na}}^+]$ ($[\text{X}]$ — общая концентрация диссоциированных и недиссоциированных групп; $[\bar{\text{Na}}^+]$ отвечает расходу щелочи при $\alpha=0,5$). В этих условиях можно написать:

$$K_k = \frac{\frac{[\bar{\text{X}}]}{2} [\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]}$$

откуда $pK_k = p\text{H} + \lg [\text{Na}^+] - \lg \frac{[\text{X}]}{2}$.

Нередко пользуются уравнением Никольского [15], основанным на законе действия масс:

$$\frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}}$$

где m_1 и m_2 — равновесные концентрации обменивающихся ионов, связанных с ионитом; C_1 и C_2 — концентрации этих же ионов в объеме раствора; z_1 и z_2 — их валентности (заряды). Константа равновесия K , которая называется *константой ионообмена*, обычно имеет порядок нескольких единиц, не превышая 10. В случае селективных ионитов процесс обмена сопровождается образованием ковалентной или донорно-акцепторной связи активных групп ионита с новыми ионами и величина K гораздо больше ($\sim 10^2 - 10^4$), что указывает на высокую избирательность ионита по отношению к соответствующим ионам.

Уравнение Никольского показывает, что равновесная концентрация обменивающихся ионов зависит не только от C_1 и C_2 , но также от величины зарядов z_1 и z_2 . Особенно сильно протекает поглощение поливалентных ионов, причем эта селективность проявляется наиболее ярко в разбавленных растворах. На самом деле, если разбавлять раствор таким образом, чтобы соблюдалось условие $\frac{C_1}{C_2} = k = \text{const}$, и заменить в уравнении Никольского C_1 на $C_2 k$, тогда

$$\frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_2}} = \frac{K k^{1/z_1} C_2^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} = K k^{1/z_1} C_2^{1/z_1 - 1/z_2}$$

Для частного случая обмена ионов Ca^{2+} ($z_1=2$) из раствора на ионы Na^+ ($z_2=1$) в ионите имеем

$$\frac{m_1^{1/2}}{m_2} = K k^{1/2} C_2^{1/2 - 1} = K \frac{k^{1/2}}{C_2^{1/2}}$$

откуда следует, что с уменьшением абсолютной концентрации раствора (снижение C_2) возрастает отношение $m_1^{1/2}/m_2$, т. е. увеличива-

ется доля поливалентного иона, адсорбированного полимером. Наоборот, при высоких концентрациях будут адсорбироваться преимущественно однозарядные ионы.

Эти особенности процесса ионообмена учитываются на практике. Например, при смягчении водопроводной воды благодаря низкой концентрации раствора происходит избирательное поглощение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , ионы Na^+ при этом практически не адсорбируются. Во время регенерации ионита, когда его обрабатывают концентрированным раствором NaCl , ионы двухвалентных металлов вытесняются из полимера ионами Na^+ . Теперь регенерированный ионит, находящийся в натриевой форме, может быть снова использован для удаления магния и кальция из воды. При обмене натрия в ионите на трехвалентный ион стрептомицина адсорбция его в соответствии с уравнением Никольского увеличивается с разбавлением раствора и является преобладающим процессом, даже когда имеется трехсоткратный избыток ионов натрия.

Хотя обычные ионные реакции в растворе происходят практически мгновенно, процессы ионообмена с ионитами, протекающие в гетерогенной среде, обладают вполне измеримой скоростью. При оценке факторов, влияющих на эту скорость, необходимо принимать во внимание пять следующих друг за другом стадий:

1) перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности ионита;

2) движение этого иона внутри зерна ионита к месту обмена;

3) занятие новым ионом места старого, представляющее собой обычную химическую реакцию двойного обмена (собственный ионообмен);

4) перемещение вытесненного иона изнутри к поверхности зерна;

5) движение этого иона от поверхности зерна в объем раствора.

Фактически наблюдаемая скорость определяется скоростью диффузии, наиболее медленной стадией ионообмена. Как показали кинетические исследования, общая скорость ионообмена в колоннах падает с увеличением размеров зерна ионита, а время обмена пропорционально его радиусу.

Это согласовывается также с зависимостью скорости ионообмена и от ряда других факторов, таких, как природа и концентрация ионов в растворе, температура и скорость течения раствора. Во время прохождения ионов из раствора в ионит или наоборот различают диффузию через жидкую пленку, окружающую зерно, — внешняя диффузия, и диффузия в глубь зерна — внутренняя диффузия.

Внешнедиффузионная (пленочная) кинетика наиболее ярко проявляется в случае разбавленных растворов и сильно набухших ионитов большой емкости, а внутридиффузионная (гелевая) — при работе с концентрированными растворами и полимерами, обладающими «густой» молекулярной сеткой. На практике, по-видимому, чаще всего имеют место оба вида диффузии. На скорость диффузии и, следовательно, на кинетику ионообмена оказывают

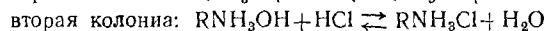
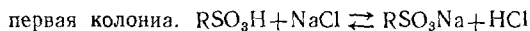
сильное влияние сопротивление среды, степень набухания ионита, «густота» молекулярной сетки, температура, размеры и форма диффундирующих ионов и т. д.

У макропористых ионитов, набухающих по структуре пенопласты и активированные угли, скорость диффузии имеет повышенное значение, что позволяет вести сорбцию ионов из сред, не вызывающих набухание ионита (например, неводных).

Для получения таких ионитов сополимеризуют дивиниловый мономер с моновиниловым, добавляя жидкость, которая растворяет мономеры, но не полимеры, или телогены (например, CCl_4), обрывающие часть растущих цепей и т. д.; при этом пористость и проницаемость продукта для крупных ионов тех или иных размеров зависят от количества добавки.

Рассмотренные выше закономерности ионообмена относятся к водным растворам. Ионообмен в водно-органических растворителях и неводных растворителях протекает гораздо медленнее и подчиняется сложным уравнениям.

В большинстве случаев ионообмен проводится в динамических условиях, когда раствор и ионит перемещаются относительно друг друга. Например, при деионизации воды пропускают ее последовательно через две колонны, одна из которых наполнена катионитом RSO_3H , а другая — слабоосновным анионитом $[\text{RNH}_3]^+\text{OH}^-$; протекающие реакции обмена можно изобразить схематически следующим образом:



При этом поток раствора уносит низкомолекулярные продукты ионообмена, вследствие чего равновесие смещается в сторону поглощения ионов (в нашем примере натрия или хлора) ионитом. Тем самым достигается более полное использование ионообменной емкости по сравнению с работой в статических условиях и ускоряется процесс в целом.

За последние годы все шире применяются иониты в смешанном слое (монобеды, монотанки) [16]. Под этим названием обычно понимают механическую смесь катионита и анионита или композиции типа «змея в клетке», получаемые путем пропитки ионитов мономерами, содержащими ионогенные группы противоположного характера, с последующей полимеризацией. Метод деионизации растворов монобедрами гораздо более эффективен, чем вышеописанные (более высокая степень очистки, практически не зависящая от исходной концентрации электролитов и обусловленная наличием второго ионита, возможность проведения процесса в нейтральной среде, что очень важно для биологических объектов, не требуется большого избытка ионитов и т. д.).

В связи с развитием ряда биохимических методов исследования большое значение также приобрели целлюлозиониты; они имеют низкую степень замещения (на 4—8 остатков глюкозы обычно вводят одну ионогенную группу) и при надобности могут быть использованы в виде ткани или бумаги. Так как макромолекулы

их практически полностью выпрямлены и не связаны между собой в трехмерной сетке, диффузия крупных частиц к ионогенным группам полимера происходит значительно быстрее, чем у обычных ионитов. Подобные методы, несмотря на свою простоту, превосходят по эффективности электрофорез и ультрацентрифугирование.

Иониты могут применяться в виде мембран, волокон, тканей, стержней, трубок и т. д.; существуют также жидкие иониты. Особый интерес представляют ионообменные мембраны, которые могут быть отлиты непосредственно во время синтеза полимера (гомогенные мембраны) или изготовлены путем диспергирования порошкообразного ионита в эластическом связующем. Прививая полистирол к полиэтилену методом «поверхностной прививки» и сульфуря, получают катионообменные мембраны, которые в 4 раза прочнее обычных промышленных мембран. Аналогичным способом, прививая поливинилпиридин к полиэтилену с последующим переводом пиридиновых остатков в четвертичное основание, готовят анионитовые мембраны.

Ионитовые мембраны [17] являются своеобразными избирательными проводниками электрического тока. В то время как катионитовые мембраны пропускают через себя преимущественно положительно заряженные частицы за счет последовательного многократного обмена их на подвижные катионы полимера, анионитовые в основном «прозрачны» для анионов (число переноса анионитов достигает 0,94—0,96). Если в растворе находятся ионы, идентичные противоположному иониту, то они легко проходят, не задерживаясь, через мембрану; этим можно воспользоваться для селективного удаления таких ионов из раствора — метод «ионного исключения».

Благодаря большому диффузионному сопротивлению этих мембран, препятствующему диффузии электролита в направлении, обратном движению электрического тока, и их высокой электропроводности, применение таких мембран вместо инертных диафрагм повышает экономичность процесса электролиза разбавленных растворов.

Еще больший интерес ионитовые мембраны представляют для обессоливания воды, особенно океанской, где содержание солей достигает 36 г/л. При деионизации такой воды обычными методами, даже в случае ионитов высокой емкости, требуется частая их регенерация. Значительно выгоднее в экономическом отношении опреснять воду в многокамерных ваннах, снабженных чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами (рис. 192), где в результате действия электрического тока очищенная вода накапливается в четных камерах, а удаляемые соли — в нечетных. Так как электрический ток служит в основном только для сообщения ионам определенного направления движения, расход энергии не превышает 30 кВт·ч на 1 т океанской воды. Установка крайне проста, и мембраны не нуждаются в регенерации. Этот же принцип нередко применяется для электролитической регенерации ионитов, что особенно важно для ионитов в смешанном слое.

На основе ионитовых мембран изготовляют *ионоселективные электроды* [18] специфического действия, непрерывно измеряющие концентрацию определенного иона в растворе (например, натриевый, хлорный, сульфатный электроды и т. д.) по концентрационному скачку потенциала подобно тому, как водородный электрод измеряет рН. Ионоселективные электроды стабильны, мало-

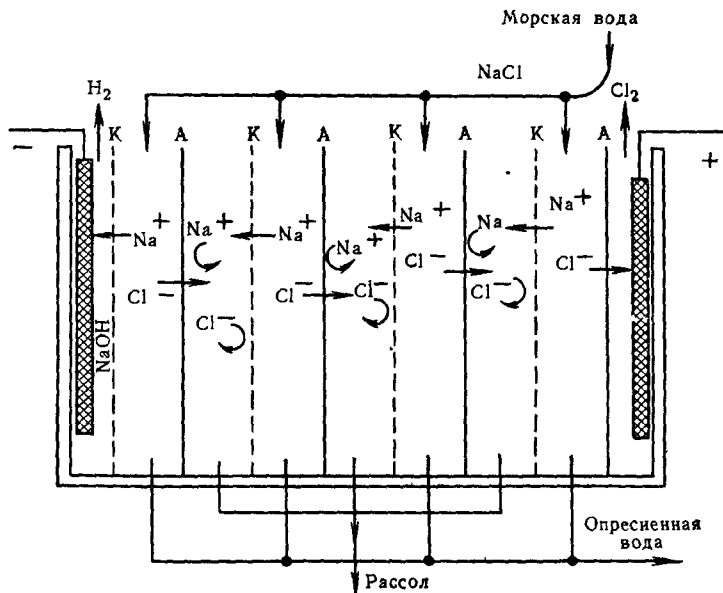


Рис. 192. Схема многокамерной ванны: ионы Na^+ , стремящиеся к катоду, встречают на своем пути непроницаемую для них анионитовую мембрану; ионам Cl^- преграждают путь катионитовые мембраны

инерционны (время установления равновесия составляет доли минуты) и обладают хорошей электропроводностью.

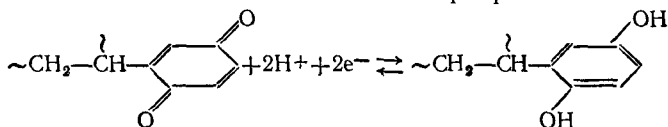
Метод ионитовых мембран может быть весьма эффективно использован для разделения ионов с различной подвижностью; для разделения органических кислот, концентрирования и удаления радиоактивных примесей из сточных вод, очистки диффузионного сока сахарной свеклы, для аналитических целей и т. д. Ионитовые мембраны представляют интерес для создания химических источников электрического тока.

Кроме перечисленных областей применения ионообменные полимеры широко используются в ионообменной хроматографии, основанной на различии в заряде, объеме и степени гидратации разделяемых ионов, и аналитической химии, для выделения драгоценных металлов, в качестве катализаторов [19], для извлечения алкалоидов из весьма разбавленных растворов, разделения рацематов, выделения и очистки витаминов и антибиотиков и т. д. В медицине иониты служат для удаления из крови ионов кальция,

способствующих ее свертыванию, для лечения язвы желудка, определения рН желудочного сока и для удаления из организма токсичных веществ. Лекарственные вещества кислого или основного характера, применяемые в виде их солей с ионитами, лишаются своего неприятного вкуса или запаха и дольше задерживаются в организме.

Повышенную по сравнению с обычными катализаторами активность ионитов можно объяснить созданием в зоне реакции локальной концентрации каталитических активных групп, значительно превышающей среднюю концентрацию их в объеме, что связано с наличием в одной макромолекуле большого числа таких групп (концентрационный эффект).

Вводя остатки гидрохинонов или хинонов (антрахинон, нафтохинон и др.) в состав трехмерных полимеров (сополимеризация соответствующих винильных производных с сшивающими агентами, поликонденсация альдегидов с многоатомными фенолами, реакция последних с полимерами, содержащими химически активные функциональные группы и т. д.), получают *редокс-полимеры* [20], или *редокситы*, которые, так же как гидрохинон, способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям:



Подобными свойствами обладают полимеры, в состав которых входят группы SH или химически связанные металлы переменной валентности (ферроценсодержащие, клешневидные полимеры).

Ввиду известного сходства с дыхательными ферментами (оксиредуктазами) редокс-полимеры представляют большой интерес для моделирования ферментативных систем и как возможные передатчики кислорода органам дыхания из воды. К другим перспективным областям применения их относятся искусственный фотосинтез, фиксация азота при низких температурах и давлениях, изготовление мембран, передающих электроны (электросинтез), использование в качестве антиоксидантов, производство перекиси водорода и удаление кислорода из котельной воды. Редокситы пригодны для восстановления катионов в свободные металлы или ионы с более низким зарядом, для получения иода из растворов его солей и т. д.

Удобство применения редокс-полимеров по сравнению с обычными восстановителями состоит в том, что вследствие нерастворимости окисленных полимеров они легко отделяются от продуктов восстановления.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПОЛИМЕРОВ

Так как электрический дипольный момент характеризуется определенным направлением в пространстве, суммарный дипольный момент полимера зависит от взаимной ориентации отдельных диполей

макромолекул, от конфигурации цепи. Общее выражение для дипольного момента полимерной молекулы имеет вид

$$\bar{M} = \sum_{n=1}^{N_0} \vec{\mu}_n,$$

где μ_n — дипольный момент мономерного звена; N_0 — число мономерных звеньев в цепи. Сопоставляя экспериментально найденный момент с теоретически вычисленным для той или иной конформации, можно получить представление о форме и гибкости макромолекулы в различных условиях, отличить друг от друга стереоизомерные полимеры и т. д. Дипольный момент полимера может служить источником информации о межмолекулярном взаимодействии ближнего порядка, о наличии спиральной структуры, о конформационных переходах в цепях.

Когда диполи не присоединены непосредственно к главной цепи (например, у полимеров эфиров метакриловой кислоты), ориентация дипольных привесков может, по-видимому, происходить независимо от изменения формы полимерной молекулы. В таких случаях метод определения дипольных моментов мало пригоден для оценки гибкости главной цепи макромолекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И.— М.— Л.: Химия, 1977.
- 2 Натансон Э. М., Брык М. Т.— Усп. хим., 1972, 41, вып. 1465.
- 3 Василенок Ю. И.— В кн.: Энциклопедия полимеров — М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 193.
- 4 Паушкин Я. М., Вишнякова Г. П. и др. Органические полимерные полупроводники — М — Л: Химия, 1971.
- 5 Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров.— М — Л.: Химия, 1965.
- 6 Бирштейн Т. М., Дмитриенко Л. В.— В кн.: Физико-химические методы изучения, анализа и фракционирования биополимеров.— М.— Л.: Наука, 1966, с. 10.
- 7 Бабенкова Е. Д. Очистка воды коагулянтами.— М: Наука, 1977, гл. 9.
- 8 Кушнер В. П. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров — М.: Наука, 1977.
- 9 Кун В. и др.— Хим и технол. полим., 1961, № 8, 3.
- 10 Ленинджер А. Биохимия.— М.: Мир, 1974, гл. 26.
- 11 Беляков Р. В.— В кн.: Структурные особенности полимеров — Киев: Наукова думка, 1978, с. 125
- 12 Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы — М—Л Химия, 1978.
- 13 Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов.— М—Л.: Химия, 1976.
- 14 Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии — М—Л.: Химия, 1975, с. 472.
- 15 Тагер А. А. Физико-химия полимеров — М.— Л.: Химия, 1968, с. 518—519.
- 16 Богатырев В. Л. Иониты в смешанном слое.— М — Л.: Химия, 1968.
- 17 Ионообменные мембраны в электродиализе / Под ред. Салдадзе К. М.— М.— Л.: Химия, 1970
- 18 Ионоselectивные электроды / Под ред. Дорста Р.— М.: Мир, 1972
- 19 Полянский Н. Г., Сапожников В. К.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 3, 445.
- 20 Кассиди Г., Кун К. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) — М.— Л.: Химия, 1967.

Исследования химических реакций ВМС важны не только для установления строения полимеров, но и для производства пластических масс, лаков, синтетических волокон, ионитов и т. д.

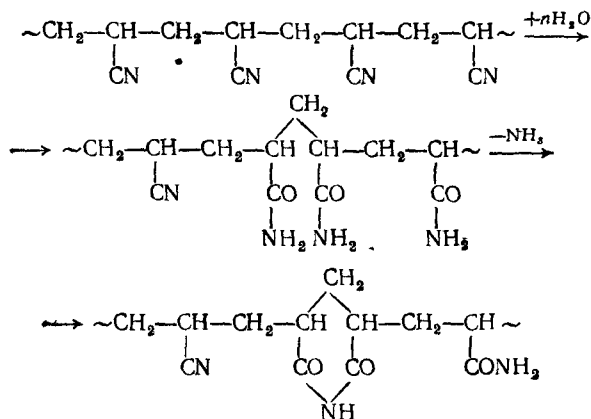
Путем химической переработки можно ввести в макромолекулу карбоцепных полимеров фтор, аминные, нитрильные, окисные, сульфохлоридные и другие группы, регулировать длину и форму полимерной молекулы, получать блок-сополимеры и привитые сополимеры, сшивать линейные макромолекулы в трехмерные и т. д.

Хотя многие из указанных групп в принципе могут быть введены в молекулу непосредственно во время синтеза мономеров, иногда удобнее и проще в технологическом отношении применять химическую обработку полимеров. Некоторые мономеры, содержащие нужные функциональные группы, трудно полимеризуются, нередко синтез их сложнее, чем введение этих групп в полимер (синтез полиаминостиролов). Такие полимеры, как поливиниловый спирт, вообще нельзя приготовить из соответствующего мономера из-за неустойчивости последнего. Единственным практически возможным методом синтеза производных природных полимеров, которые легко получают из растительного или животного сырья, является непосредственная химическая обработка их.

Хотя нет принципиального различия между химическими превращениями высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, все же в характере течения реакций полимеров наблюдается некоторое своеобразие, связанное с большими размерами макромолекулы, с ее полифункциональностью. Большое значение для реакций высокомолекулярных соединений имеет способ чередования функциональных групп макромолекулы, ее форма и гибкость, неодинаковая доступность реагента ко всем функциональным группам и необходимость проведения процесса в гетерогенной среде при переработке нерастворимых полимеров. Полифункциональность макромолекул и близкое взаимное расположение функциональных групп нередко приводит к тому, что реакции сопровождаются циклизацией, образованием мостиков или кратных связей и т. д.

Химические превращения, при которых не происходит изменения степени полимеризации или структуры основной цепи, называются *полимераналогичными*, а получаемые при этом полимеры — *полимераналогами*. К таким превращениям относятся реакции атомов или функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами (хлорирование, нитрование, ацетилирование и т. д.)

Изменение структуры может быть связано с процессами циклизации:



К реакциям полимеров также относятся процессы взаимодействия между макромолекулами, закономерности которых еще мало изучены; все же уже в настоящее время ясно, что обычные представления химии низкомолекулярных соединений о реакционной способности функциональных групп нельзя механически переносить на реакции макромолекула — макромолекула.

Ценная информация о таких превращениях может быть получена при исследовании методами потенциометрии, калориметрии и другими реакций поликислот с полиоснованиями (полистиролсульфонокислоты с полимерными четвертичными основаниями, полиакриловой кислоты с поливинилпиридинами и т. д.), приводящих к образованию солевых гелей. При этом установлено, что значительная часть функциональных групп, находящихся в неблагоприятных положениях, остается непрореагировавшими и что на их реакционную способность существенное влияние оказывает кооперативный эффект. Кроме того, процессы солеобразования и полученные в результате их гели представляют интерес с точки зрения моделирования реакций между биополимерами и поведения продуктов их взаимодействия в живых организмах. Наконец, эти гели имеют самостоятельное значение и могут быть использованы в качестве ионитов (за счет непрореагировавших кислотных или основных групп), мембран для очистки крови от токсинов, для ультрафильтрации, изготовления искусственных органов и т. д. [2].

При любых химических превращениях полимеров вследствие легкости окислительной и термической (иногда и гидролитической) деструкции макромолекул снижается молекулярная масса полимера, а также образуются новые функциональные группы и изменяется структура в отдельных звеньях его цепи. Интенсивность окислительной деструкции возрастает, если реакция проводится в

растворе с перемешиванием, особенно при нагревании, так как при этом облегчается доступ кислорода к макромолекулам. В связи с этим химические превращения полимеров желательно проводить в течение короткого времени в атмосфере инертного газа при возможно более низких температурах.

Другая особенность химических превращений полимеров связана с малой подвижностью громоздких макромолекул: уже 2—3%-ные растворы настолько вязки, что перемещение макромолекул затруднено. Хотя повышение температуры увеличивает подвижность макромолекул, она одновременно усиливает деструкцию.

Существенное значение имеет взаимное расположение реакционноспособных функциональных групп, присутствующих в большинстве полимеров. У нерегулярных полимеров это расположение может быть весьма хаотичным, т. е. на одних участках макромолекулы функциональные группы будут находиться рядом, а на других — в положении 1,4. В зависимости от взаимного размещения этих групп резко меняется их способность вступать в различные реакции — *конфигурационный эффект*. Например, при близко расположенных группах возможны те или иные побочные реакции, протекающие параллельно с основной (циклизация, образование кратных связей или мостиков и т. д.).

Так как основные и побочные реакции происходят в химически связанных между собой звеньях макромолекулы, исключено полное фракционное разделение продуктов реакции по химическому составу. Образующиеся в результате химического превращения высокомолекулярные вещества отличаются не только по количеству прореагировавших функциональных групп, но и по расположению этих групп, что приводит к появлению огромного числа изомеров. Маловероятно, что вступят в реакцию все функциональные группы полимерной молекулы, ибо одни находятся в более благоприятных условиях, чем другие. В результате получится своего рода сополимер со значительной композиционной неоднородностью, в котором имеются звенья, образовавшиеся вследствие основной или побочной реакции, и звенья, оставшиеся без изменения (разнозвенный полимер).

Например, вероятность того, что прореагируют звенья, находящиеся внутри свернутого клубка макромолекулы, меньше вероятности реагирования звеньев наружной части клубка. Кроме того, согласно законам статистики в результате реакции, протекающей с участием двух соседних групп или атомов, некоторые из них оказываются изолированными и поэтому не могут реагировать между собой (см., например, действие цинка на ПВХ, с. 19). По расчетам П. Флори, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными для многих систем, максимальная степень превращения при этом составляет 86,5%.

Хотя при переходе к высокомолекулярным соединениям в поведении функциональных групп наблюдается некоторое изменение, оно не больше, чем при замене одноатомных низкомолекулярных

находящихся в более выгодных условиях, могут участвовать в химическом превращении все группы, а у других — ни одной. Для всей макромолекулы степень замещения имеет какое-то среднее значение. Например, макромолекулы диацетата целлюлозы, у которых в среднем замещается две группы ОН на остаток уксусной кислоты, содержат звенья с тремя, двумя и одной ацетатной группами наряду со звеньями с незамещенными группами ОН. Только при полном замещении все звенья окажутся одинаковыми.

Тот факт, что скорость химических превращений полимеров, полнота реакции и однородность получаемых продуктов в значительной степени зависят от физического состояния этих веществ, дает основание полагать, что диффузия играет важную роль при химической переработке высокомолекулярных соединений. В пользу этого говорят, кроме того, наличие обратной пропорциональности между скоростью ионообмена и величиной зерен катионита и сравнительно небольшое ускорение реакции при нагревании. В то время как константа скорости химических процессов возрастает примерно на 10 % при повышении температуры на 1°С, коэффициент диффузии увеличивается всего на 1—3 %.

Для реакций ненабухших полимеров большое значение имеют степень измельчения их, характер поверхности, пористость, размеры пор, «густота» молекулярной сетки и расстояние реагирующих групп от мостиков. Если цепи полимеров жестки и сетка «густая», скорость химического процесса лимитируется скоростью диффузии, реакция идет медленнее, чем в растворе; малодоступные для молекулы реагента функциональные группы в глубине сетки трехмерных полимеров или внутри клубка макромолекул остаются без изменений. Кроме того, медленное удаление низкомолекулярных продуктов реакции из полимерной фазы неблагоприятно отражается на положении равновесия, что не только снижает степень реагирования полимера в целом, но также усиливает его неоднородность по звеньям.

Аналогичное явление имеет место у кристаллических полимеров, когда звенья кристаллических областей, где диффузия затруднена, реагируют медленнее, чем звенья аморфных областей. Иногда реакция протекает только на поверхности кристалла. Отдельные участки аморфных полимеров могут отличаться по степени упорядоченности и плотности упаковки макромолекул, что также отражается на скорости диффузии.

В набухших полимерах с не очень гибкими цепями скорость диффузии небольших молекул реагента и побочных продуктов реакции значительно ниже, чем в растворе. При этом скорость и полнота реакции меньше и равновесие устанавливается медленнее.

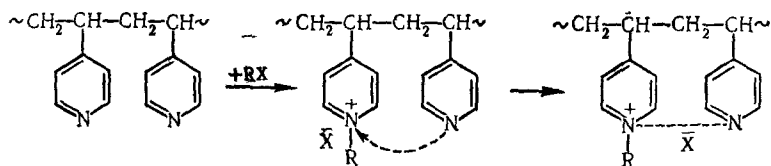
Следует учесть, что многие реакции, которые часто рассматривают как молекулярные (вулканизация, образование привитых и блок-сополимеров и т. д.), фактически протекают на поверхности надмолекулярных структур, частично сохранившихся и в растворе вследствие высокой склонности макромолекул к упорядочению и

оказывающих сильное влияние (надмолекулярный эффект) на характер протекания химического превращения (возрастание роли диффузии). Например, неоднородность продуктов хлорирования полиэтилена, полученных в разбавленных растворах, связана с тем, что реакция протекает частично на поверхности ассоциатов макромолекул. Таким образом, даже в растворах редко реагируют изолированные полимерные молекулы, отдельные звенья и функциональные группы.

Согласно П. Флори, реакционная способность функциональных групп мало зависит от того, присоединены они к длинной цепи или к небольшой частице. В соответствии с этим можно было ожидать, что в реакциях с низкомолекулярными реагентами переход от небольших молекул к макромолекулам не приведет к существенным изменениям в кинетических параметрах.

Представление П. Флори о сходстве реакций низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений нашло экспериментальное подтверждение при изучении гидролиза лактамов и амидов, ацилирования углеводов, инициирования радикальной полимеризации и т. д. Возможно, это сходство объясняется взаимной компенсацией противоположно действующих факторов (см. ниже). Однако по мере накопления новых экспериментальных данных и расширения круга исследованных полимерных объектов было установлено, что во многих случаях макромолекулы и их низкомолекулярные аналоги существенно отличаются по своей реакционной способности и что это обусловлено длинноцепочечной природой полимеров.

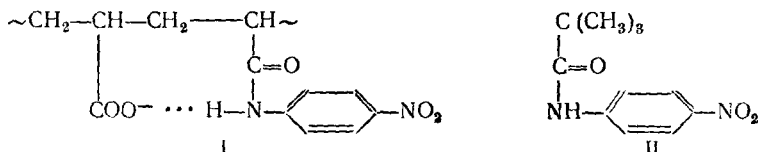
При реакциях высокомолекулярных соединений важную роль могут сыграть не только ассоциации и пространственные препятствия, связанные с тем, что прореагировавшие группы затрудняют сближение молекул реагента с соседними еще непрореагировавшими, но и ряд других факторов; некоторые из них действуют ускоряюще, а другие замедляюще, в зависимости от того, облегчают они образование промежуточного комплекса или нет. Эта специфика химических превращений полимеров проявляется, например, когда в ходе реакции, проводимой в среде с высокой диэлектрической проницаемостью, возникают (или исчезают) заряды рядом с еще не изменившейся функциональной группой:



В результате взаимодействия заряженных атомов азота с незагруженными снижается способность последних присоединять электрофильные частицы $\text{R}^{\delta+}$; после прохождения реакции на 50 %, когда рядом с каждой прореагировавшей группой находятся в среднем две

заряженные, константа скорости падает до 0,1 % от ее первоначального значения.

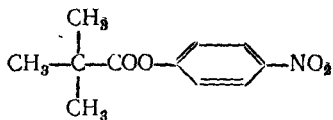
Аналогичный эффект «соседа» проявляется у сополимеров непредельных кислот с их амидами в реакциях окисления и гидролиза:



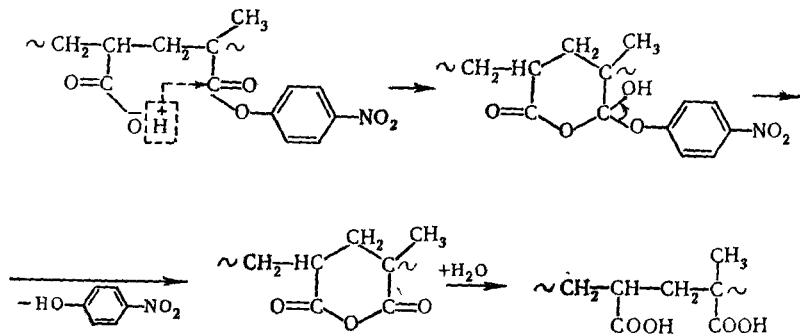
Сополимер I благодаря блокировке амидной группы окисляется в 1000 раз медленнее, чем модельное соединение II. Если разрушить водородный мостик в сополимере I при помощи ионов Ba^{2+} , связывающих группы COO^- , окисление ускоряется.

Подобная же структура возникает при гидролизе полиметакриламида за счет карбоксильных групп, образующихся при самой реакции; когда рядом с каждой амидной группой оказываются две группы COO^- , реакция полностью прекращается.

Эффект «соседа» может также резко ускорить реакцию высокомолекулярных соединений — *анхимерное ускорение*. Например, сополимер акриловой кислоты с *p*-нитрофенилметакрилатом гидролизуется в миллион раз быстрее, чем модельное соединение.



При этом, по всей вероятности, имеет место внутримолекулярный катализ, напоминающий действие ферментов (с. 332):

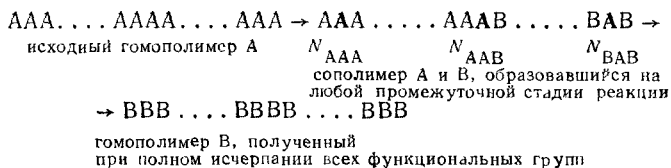


Из вышеизложенного вытекает, что кинетические параметры функциональных групп полимеров должны в значительной степени зависеть от того, находятся ли рядом с ними одинаковые или различные мономерные остатки. И действительно, если при щелочном гидролизе полиэтилакрилата образующиеся карбоксильные группы

катализируют дальнейшую реакцию, этот эффект отсутствует у сополимеров этилакрилата с бутадиемом, где эфирные группы изолированы. Скорость гидролиза сополимера акриловой кислоты (АК) с этилакрилатом (ЭА) прямо пропорциональна содержанию в нем триад АК — ЭА — АК.

Изменения в стереорегулярности (эффект тактичности) и конформации (конформационный эффект), приводящие к взаимному сближению или удалению функциональных групп, также оказывают сильное влияние на реакционную способность. Атактический и синдиотактический полиметилметакрилат гидролизуются значительно медленнее, чем изотактический. Подобное явление мы встречали при рассмотрении α -химотрипсина. Наконец, существенное значение для химической активности макромолекул имеют концентрационный, конфигурационный и надмолекулярные эффекты.

Общая кинетическая схема реакции полимеров с низкомолекулярными реагентами, если она протекает в разбавленном растворе, на молекулярном уровне, и не осложнена конформационными и надмолекулярными эффектами или эффектом микротактичности, может быть представлена в следующем виде:



Здесь А — мономерное звено, содержащее функциональную группу до реакции; В — то же звено после реакции.

При этом, в зависимости от характера ближайших соседей среднего звена А, различают три типа триад: ААА, ВАВ и ААВ (или ВАА). Тогда скорость замены А на звенья В задается уравнением

$$-\frac{dN_A}{dt} = K_{\text{AAA}} N_{\text{AAA}} + K_{\text{AAB}} N_{\text{AAB}} + K_{\text{BAB}} N_{\text{BAB}},$$

где N_{AAA} , N_{AAB} и N_{BAB} — концентрации триад, которые изменяются в ходе реакции, а K_{AAA} , K_{AAB} и K_{BAB} — соответствующие константы скорости. Для того чтобы выяснить, как соотношение этих констант влияет на характер промежуточных продуктов реакции и их композиционную неоднородность, рассмотрим вкратце три частных случая (рис. 193):

1) $K_{\text{AAB}} \gg K_{\text{BAB}} \gg K_{\text{AAA}}$ — кислотный гидролиз поли-*n*-нитрофенилметакрилата (с.602). Группа COOH в звене В, образующаяся при гидролизе, ускоряет дальнейшую реакцию по еще сохранившейся сложноэфирной связи в звене А и ускорение тем сильнее, чем больше отношения $K_{\text{AAB}}/K_{\text{AAA}}$ и $K_{\text{BAB}}/K_{\text{AAA}}$. Продукт реакции крайне неоднороден по составу и напоминает блок-сополимер АААА...ААА—ВВВ...ВВ.

2) $K_{AAA} \gg K_{BAB} \ll K_{AAA}$ — щелочной гидролиз пектина (с. 570).
 Скорость реакции в ходе ее уменьшается и образуется неоднородный по составу сополимер со статистическим распределением звеньев А и В.

3) $K_{AAA} = K_{BAB} = K_{AAA}$. В этом случае реакция протекает аналогично процессу взаимодействия двух низкомолекулярных соединений со скоростью, не зависящей от времени; распределение звеньев В по цепи случайное.

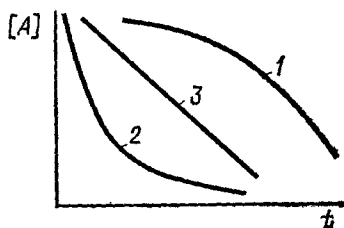
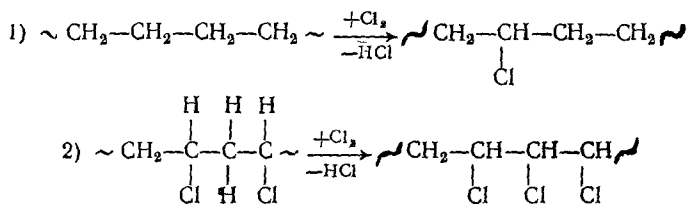


Рис. 193. Изменение концентрации непрореагировавших групп А во время реакции:

1 — $K_{AAB} > K_{BAB} > K_{AAA}$; 2 — $K_{AAB} > K_{AAB} < K_{AAA}$; 3 — $K_{AAB} = K_{AAB} = K_{AAA}$

Когда вследствие небольшой степени замещения практически отсутствует эффект соседа, находят K_{AAA} по скорости реакции и концентрации реагирующих веществ, а затем по результатам хлорирования поливинилхлорида (аналог хлорированного полиэтилена) — константу K_{BAB} :



Исходя из данных ПМР-спектроскопии определяют доли различных триад и, зная общую скорость реакции, рассчитывают K_{AAB} . Результаты вычислений показывают, что хлорирование полиэтилена в растворе протекает с самоингибированием (реакция 2).

Различия в кинетическом поведении полимеров могут быть использованы при выяснении их химического строения и микротаكتичности, а также для изучения конформационных переходов.

* Пользуясь кинетической схемой, аналогичной приведенной выше, Н. А. Платэ теоретически исследовал композиционную неоднородность продуктов полимераналогичных превращений при помощи метода Монте-Карло с использованием электронно-вычислительной техники. О применении подобных методов в науке о полимерах см. [3].

Наиболее детально изучены полимераналогичные превращения целлюлозы, многие реакции которой проводятся в гетерогенной среде или начинаются в ней и заканчиваются в гомогенной среде (исходная целлюлоза в отличие от продукта реакции нерастворима в реагенте).

Изучение скорости замещения водорода гидроксильных групп целлюлозы на дейтерий показало, что значительная часть этих групп не реагирует даже при резком увеличении продолжительности реакции. Замедление или прекращение замещения после того, как прореагировала только часть звеньев, объясняется тем, что:

1) скорость диффузии реагента в отдельных участках волокна различна: иногда он вовсе не проникает в наиболее ориентированные и упорядоченные области, в которых группы ОН соединены водородной связью;

2) реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп различна; нередко реакция прекращается после того, как прореагировали более активные группы;

3) более высокая начальная скорость замещения может быть связана с деструктивными процессами, идущими только на первых этапах реакции и приводящими к увеличению растворимости полимера.

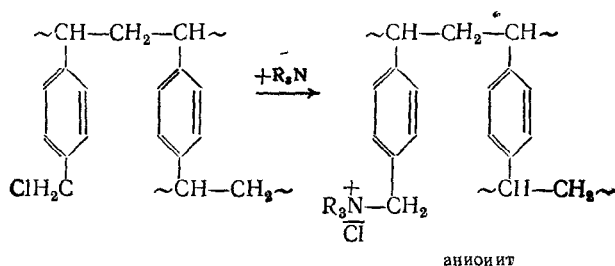
При этерификации целлюлозы скорость собственно химической реакции больше скорости диффузии (топохимическая реакция). Для улучшения однородности получаемых эфиров необходимо уменьшить различие в скорости диффузии и самой реакции, поэтому стремятся ускорить диффузию или замедлить химическое превращение. Предпочтительнее второй способ, когда для повышения скорости диффузии увеличивают концентрацию этерифицирующего агента в реакционной смеси (скорость диффузии пропорциональна разнице концентраций в двух фазах) или подвергают целлюлозу предварительному набуханию с целью ослабления межмолекулярного взаимодействия.

В гомогенной среде, когда скорость диффузии перестает быть лимитирующим фактором, получаются более однородные по химическому составу эфиры, но по-прежнему имеет значение различная реакционная способность первичных и вторичных гидроксильных групп.

Нитрование целлюлозы во многом напоминает этерификацию. С повышением температуры реакции усиливаются окисление и гидролиз макромолекулы, приводящие к снижению степени полимеризации и повышению растворимости полимера в реакционной среде, и следовательно, к ускорению нитрования.

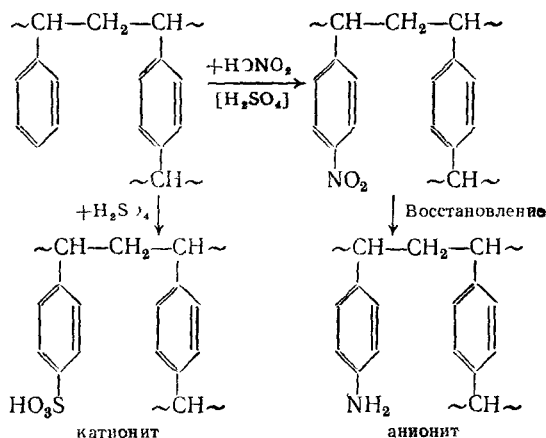
Большое практическое значение имеют полимераналогичные превращения ряда синтетических полимеров. Например, хлорме-

тилированные сополимеры стирола и дивинилбензола, обработанные аминами, используются в качестве анионитов:

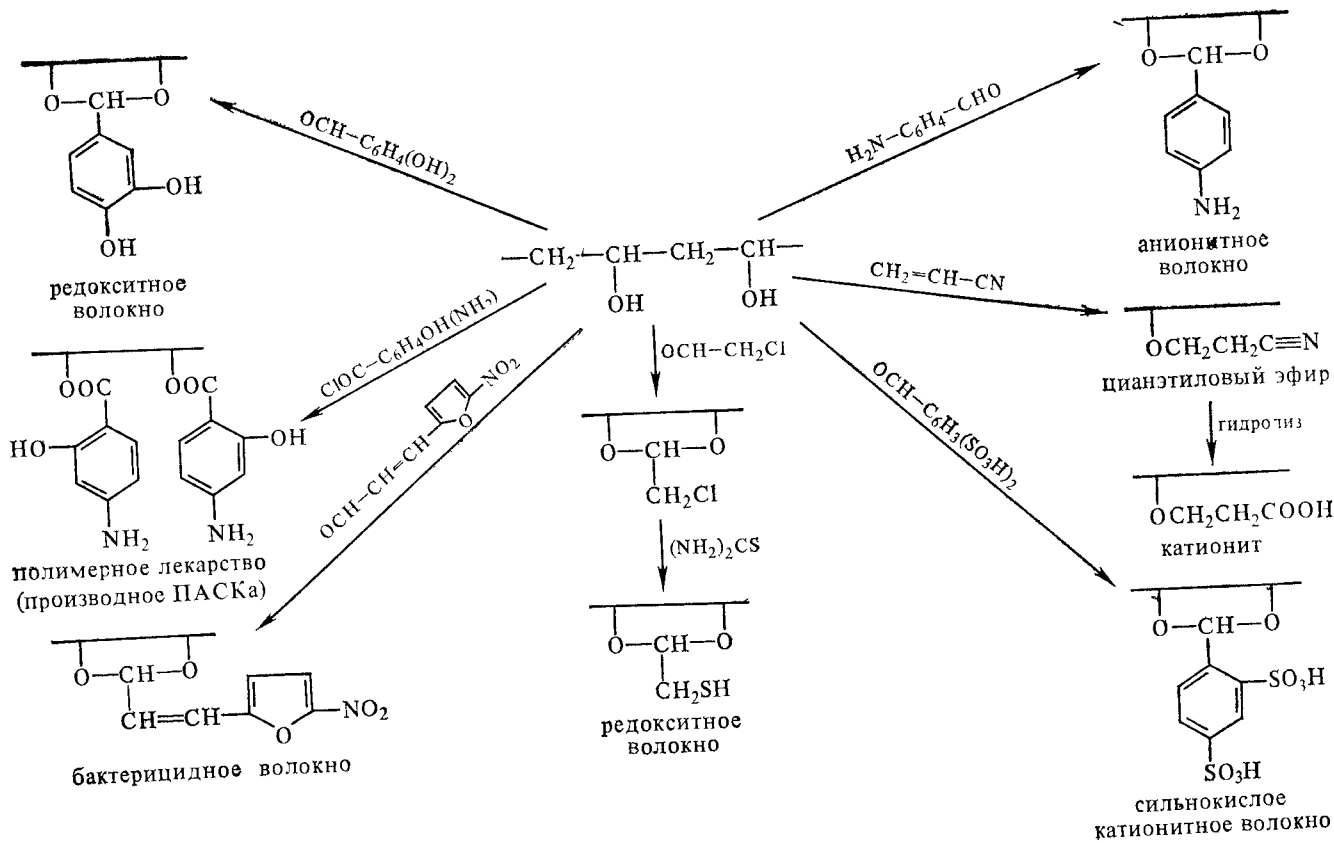


Заменяв амины оптически активными аминокислотами, алкалоидами и т. д., получают *диссимметрические иониты* [4], представляющие интерес для разделения рацемических смесей.

Можно также ввести аминогруппу путем нитрования того же сополимера с последующим восстановлением; в случае сульфирования получается полимерная сульфокислота (катионит), применяющаяся, например, для хроматографического разделения аминокислот в кислой среде:



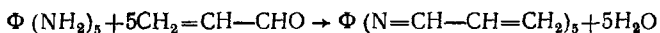
Полимераналогичные превращения поливинилового спирта и целлюлозы используются для получения волокон, медицинских нитей, тканей и нетканых материалов с бактерицидными и окислительно-восстановительными свойствами [5], для повышения водостойкости полимера (цианоэтиловый эфир) (см. с. 607):



Полимерное производство *n*-аминосалициловой кислоты, не уступая по своему лечебному действию самому ПАСКУ, выделяется из организма значительно медленнее [6]; благодаря увеличению времени нахождения лекарства в организме (*продолгование*) сокращается число приемов его. Аналогичными методами связывают с полимерной цепью пролонгатора остатки других физиологически активных веществ (новокаин, витамин С, антибиотики, радиоактивные изотопы, применяемые при лечении кожных заболеваний). Принцип пролонгирования используется также при синтезе полимерных инсектицидов, гербицидов и т. д.

Полимеры, будучи по своей природе близкими к живым организмам, находят все более широкое применение в медицине и из них в настоящее время получают более 3000 наименований изделий и материалов медицинского назначения. Полимеры, соприкасающиеся с внутренними органами, должны быть «медицински чистыми» (не содержать токсичных стабилизаторов, остатков катализаторов или мономеров и т. д.), стойкими к соответствующим биологическим средам и, если ассимилируются организмом (нити швов), не давать при этом вредных веществ [7], [8].

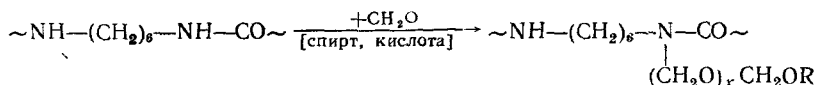
Полимеризуя полуфункциональные мономеры в присутствии ферментов («захват» их сеткой геля, принцип «змея в клетке», с. 584), связывая их ковалентно с макромолекулой нерастворимых в воде природных и синтетических полимеров или адсорбируя их ионитами, получают *иммобилизованные ферменты* [9]. В случае ферментов вида $\Phi(\text{NH}_2)_5$ можно сначала ввести в них винильную группу, например реакцией с акролеином:



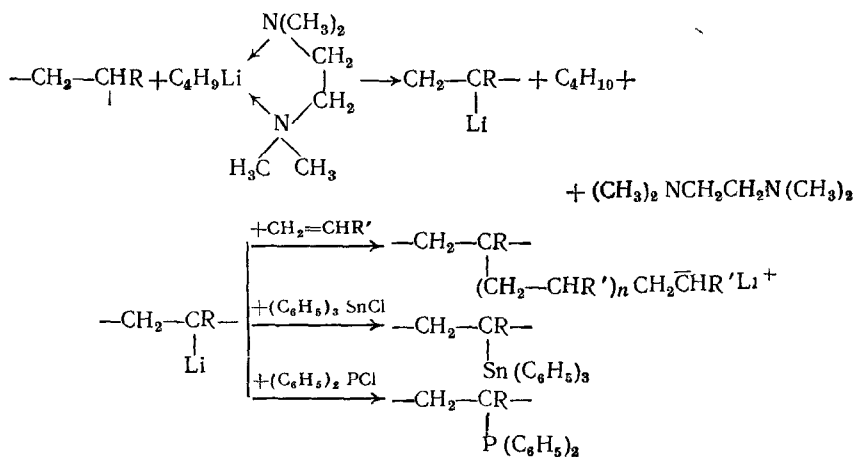
а затем сополимеризовать полученный продукт с акриламидом и $\text{CH}_2(\text{HN}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Имобилизованные ферменты применяются в ряде биохимических производств и часто они значительно стабильнее, чем свободные ферменты; будучи нерастворимыми, они легко отделяются от реакционной среды и могут быть использованы многократно как в периодических, так и в непрерывных процессах. Весьма перспективна возможность применения иммобилизованных ферментов для создания биохимических топливных элементов, получения водорода путем фотолиза воды (преобразование энергии солнца в более удобные формы), в медицине (изготовление искусственной почки, лечение тромбозов и т. д.). Покрывая поверхность ионоселективных электродов гелевой пленкой, содержащей иммобилизованные ферменты, изготавливают *ферментные электроды* [10], представляющие большой интерес для проведения клинических анализов (определение в биологических жидкостях мочевины, глюкозы, аминокислот и др.).

Продукт хлорирования поливинилхлорида лучше растворим в органических растворителях, чем исходный полимер, и служит для производства волокна хлорин. Вводя в полиамиды метилольные группы, можно регулировать температуру плавления, раствори-

мость и гигроскопичность полимеров (x может быть равен от 1 до 5), получить полиамидные клеи [11]:



Особенно легко протекают полимераналогичные превращения при наличии в макромолекуле реакционноспособных атомов и групп, как литий, магний, СНО, СОСl, РОСl₂, SO₂Сl, СН₂Сl, SH и т. д. (полимеры высокой химической активности), которые в случае надобности специально вводятся в полимер. Например, металлизирова полимер комплексом бутиллития и тетраметилэтилендиамина, получают химически активные полимеры, иницирующие образование привитых сополимеров и вступающие в ряд других реакций:

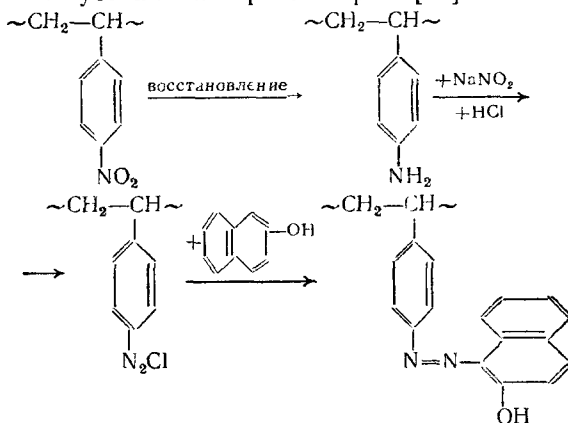


Перспективная область применения полимеров с подвижными химически активными группами состоит в использовании их в качестве реагента. Например, можно ацетилировать спирты, пропуская их через колонну, содержащую продукт взаимодействия сульфированного полистирола с СН₃СОСl [12].

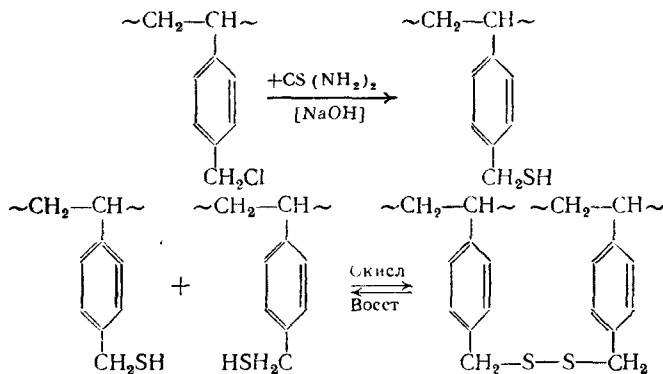
Полиакролен образует фенилгидразоны и оксимы, а также легко вступает в ряд других реакций [13]; полимерные оксимы, так же как их низкомолекулярные аналоги, способны давать внутрикомплексные (полихелатные) соединения, что может быть использовано для разделения металлов или для получения новых типов полимеров, содержащих координационно связанные металлы.

Продукт диазотирования полиаминостирола способен вступать в различные реакции азосочетания с образованием полимерных

азокрасителей; так как окраска является свойством самого полимера, она очень устойчива и равномерна [14]:

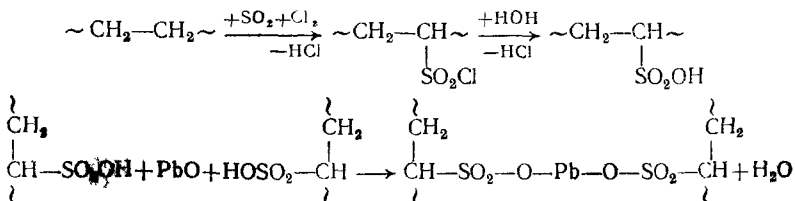


Полимерные меркаптаны на основе полистирола являются селективными ионитами. Получаемые при окислении сетчатые структуры легко восстанавливаются снова до меркаптанов; обратимость этого перехода открывает возможность использования таких полимеров в качестве редокс-полимеров:



Фосфохлорирование полиэтилена придает ему не только химическую активность, но также огнестойкость.

Сульфохлорированный полиэтилен («хайполон» — США) легко вулканизуется при повышенных температурах окислами многовалентных металлов с образованием теплостойких продуктов:



Хлорирование полиэтилена [15], нарушая регулярность строения макромолекулы, также превращает его в эластомер с повышенной атмосферостойкостью, но подобная обработка готовых пленок улучшает их адгезию к металлу, практически не влияя на их механические свойства (реакция протекает главным образом на поверхности полимера).

Полимераналогичные превращения могут дать ценную информацию о характере чередования мономерных звеньев в макромолекуле (см. с. 18).

К другим превращениям полимеров, не сопровождающимся существенным изменением степени полимеризации, относятся реакции циклизации (например, имидизация полиамидокислот, рассмотренная на с. 325), присоединения и внутримолекулярного отщепления. При отрыве галогеноводорода или воды от таких полимеров, как поливинилгалогениды, поливинилиденхлорид, поливиниловый спирт и т. д., получаются поливинилены, представляющие собой полисопряженные системы и отличающиеся высокой теплостойкостью, полупроводниковыми (рис. 194) и магнитными свойствами:

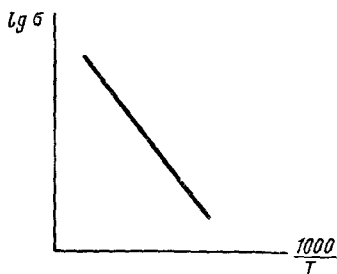
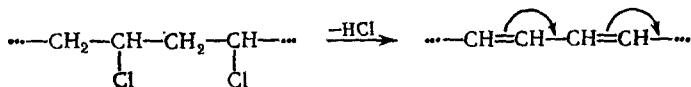
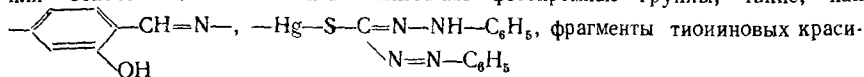


Рис. 194. Зависимость электропроводности σ от температуры T для продукта дегидрохлорирования поливинилхлорида



После воздействия света на полимеры, способные дегидрохлорироваться в поливинилены и содержащие каталитические количества стеарата алюминия или железа, освещенные места при термобработке быстрее переходят в окрашенные полимеры, чем неосвещенные, что может быть использовано для получения фотографических изображений непосредственно на поверхности полимерных изделий.

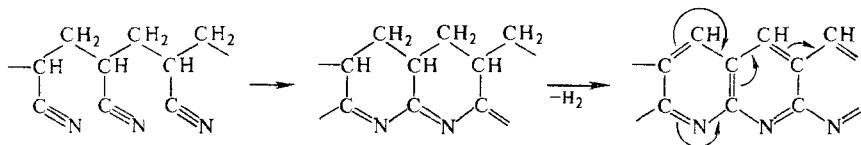
Значительный интерес представляют фотохромные полимеры, содержащие в главной или боковой цепи ковалентно связанные фотохромные группы, такие, как



телей, способные к обратимому (иногда необратимому) изменению окраски под действием света. Они могут найти применение для получения изображений, элементов памяти электронно-вычислительных машин, светофильтров, автоматически изменяющих светопропускание в зависимости от уровня освещенности, защиты органов зрения от светового излучения ядерного взрыва, голографии, превращения световой энергии в механическую работу и т. д.

Фотохромные группы вводятся в макромолекулу полимеризацией (сополимеризацией) непредельных производных фотохромных соединений, методами поликонденсации и полимераналогичных превращений [16].

Особые свойства поливинилена, такие, как окраска, полупроводниковые свойства, теплостойкость и т. д., объясняются наличием в макромолекуле системы сопряженных связей с делокализованными электронами, способными перемещаться по полимерной цепи. Термостойкий продукт, образующийся в результате многочасового нагревания полиакрилонитрила при 200° С и не загорающий при длительном действии бунзеновской горелки — «черный орлон» или углеродное волокно

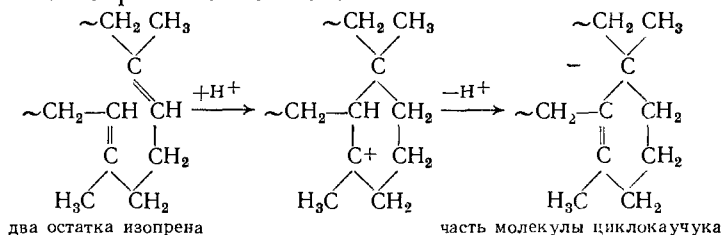


нашел применение в производстве углепластиков — термостойких материалов, содержащих в качестве наполнителя углеродное волокно.

Натуральные и синтетические диеновые каучуки благодаря наличию в каждом звене кратной связи присоединяют HCl, хлор, маленовый ангидрид, меркаптаны и т. д.

Модифицированные подобным образом каучуки пригодны для производства лаков, клеев, пластических масс и резин, обладающих пониженной газопроницаемостью, повышенной морозостойкостью, масло- и бензостойкостью, стойкостью к озону, повышенным температурам, γ -излучению и сопротивлением к старению. Механические свойства этих материалов зависят от типа каучука, характера присоединяющейся добавки и т. д.

Своеобразной реакцией внутримолекулярного присоединения является циклизация макромолекулы каучука при медленном нагревании или обработке его кислотами:



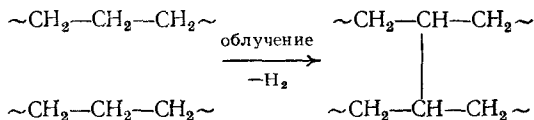
Циклическая структура, увеличивая жесткость макромолекулярной цепи, повышает температуры стеклования и текучести. Циклокаучук, представляющий собой твердый хрупкий материал, используется для производства клеев и защитных покрытий.

ОБРАЗОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СЕТОК [17, 18]

Разветвленные или трехмерные полимеры могут образоваться непосредственно во время синтеза высокомолекулярного соединения или в результате побочных реакций при полимераналогичных превра-

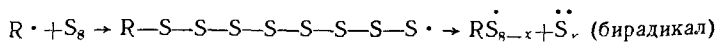
щениях. На практике, однако, нередко переводят линейные полимеры в сетчатые и разветвленные при помощи специальных реакций. Независимо от применяемого метода сшивания, как показали электронно-микроскопические исследования, поперечные химические связи могут возникать не только между макромолекулами, но и между более крупными (надмолекулярными) образованиями.

Сшивание может быть осуществлено как за счет реакций функциональных групп или двойных связей в звеньях различных макромолекул, так и путем обработки линейных полимеров низкомолекулярными веществами («сшивающими агентами»). Первый метод используется при переводе резольных смол в резины (с. 302), а также при получении сетчатых полимеров из поливинилового спирта (взаимодействия групп ОН из разных макромолекул), полиэтилена, поливинилхлорида и т. д. (действие γ -облучения):



Этот метод, однако, имеет ограниченное применение вследствие малой степени превращения (небольшое число мостиков) и многочисленных побочных реакций (деструкция и т. д.). Значительно удобнее второй метод, позволяющий осуществлять сшивание в нужный момент (после формования изделия или нанесения покрытия или слоя клея) и менять по желанию количество и характер сшивающих агентов, тем самым регулируя число и длину мостиков, «густоту» молекулярной сетки. В зависимости от структуры макромолекулы и сшивающего агента образуются мостики только в поперечном направлении или сразу в поперечном и продольном направлениях, т. е. с одновременным удлинением цепей. Такой метод используется как для сшивания макромолекул, так и для получения сетчатых полимеров из олигомеров, например из жидких каучуков.

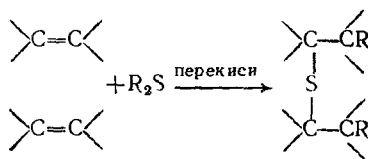
Наиболее известным примером второго метода сшивания является вулканизация диеновых каучуков, осуществляемая при помощи серы обычно в присутствии ускорителей (меркаптаны, гуанидины, тиурамы) и активаторов (окислы многовалентных металлов)*. Согласно радикальному механизму при нагревании резиновой смеси (как правило, после формования изделия) ускорители, взаимодействуя с активатором (подобно взаимодействию инициатора с восстановителем при «редокс»-полимеризации), разлагаются на свободные радикалы $R\cdot$, которые способствуют раскрытию кольца молекулы серы:



* Блох Т. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров.— М.—Л.: Химия, 1978.

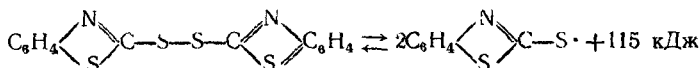
соотношение взаимодействующих компонентов. Несмотря на широкие исследования в этой области, многие вопросы до сих пор остаются неясными и спорными.

Некоторые серосодержащие соединения (меркаптаны, сероводород, тиокислоты, дитиоловые кислоты и т. д.) могут непосредственно присоединяться к двойным связям макромолекулы каучука:

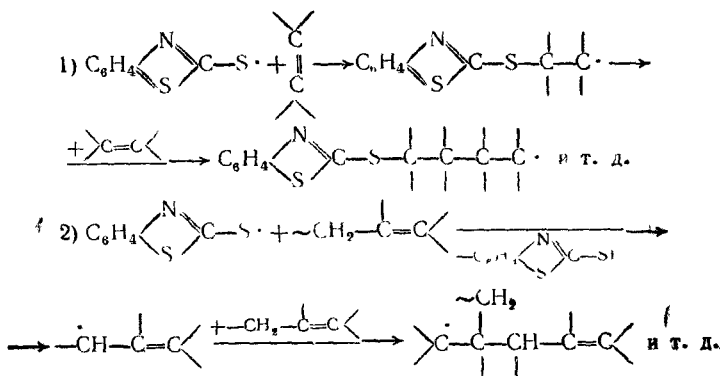


Здесь R—H, алкил, диацил и т. д.

Ускоритель* альтакс (дибензотиазолдисульфид) при вулканизации распадается на свободные радикалы (энергия связи S—S приближается к энергии диссоциации гексафенилэтана):



В отсутствие серы радикалы, присоединяясь к двойной связи или отщепляя α -водород, инициируют цепную реакцию:



Химический характер вулканизации подтверждается тем, что скорость ее возрастает, как и в обычных реакциях, в два раза при повышении температуры на 10°С. С увеличением времени вулка-

* Ускорители способствуют возникновению межцепных связей С—С, а активаторы — более полному использованию серы для сшивания и образованию мостиков с небольшим числом атомов серы.

низации уменьшается «молекулярная масса» участков между двумя мостиками, т. е. растет число мостиков. Образование сетчатой структуры доказано методами электронной микроскопии (рис. 195).

Характер кинетики серной вулканизации, которая подчиняется сложным закономерностям, зависит от содержания серы в смеси ее с каучуком: если оно больше 5 %, процесс носит гетерогенный характер. Когда почти полностью исчерпывается свободная сера или образуется предельное соединение $(C_5H_8S)_n$, содержащее 32 % серы, скорость вулканизации резко падает. Если содержание серы меньше 5 %, процесс носит гетерогенный характер только на пер-

вых этапах вулканизации. При 140—150°С жидкая фаза серы быстро исчезает, и в дальнейшем идет гомогенная реакция.

Эффект сшивания может также быть достигнут при помощи окисления (см. ниже), что очень важно для вулканизации насыщенных эластомеров. Отдельные стадии реакции сходны с процессами, наблюдающимися при некоторых других методах вулканизации. Диеновые эластомеры иногда подвергают эпоксицированию по двойным связям с последующим сшиванием методами, принятыми для эпоксидных полимеров [15, с. 143]. При высыхании лакокрасочных пленок на основе полимеров, содержащих остатки непредельных кислот, сшивание происходит с участием молекулярного кислорода через стадию образования аллильных гидроперекисей.

Окисление насыщенных полимеров протекает медленнее, чем ненасыщенных, и иногда приводит к образованию перекисей, инициирующих вулканизацию. При окислении полиамидов возникают межцепные связи типа N—N:

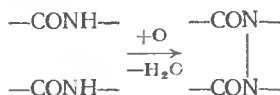
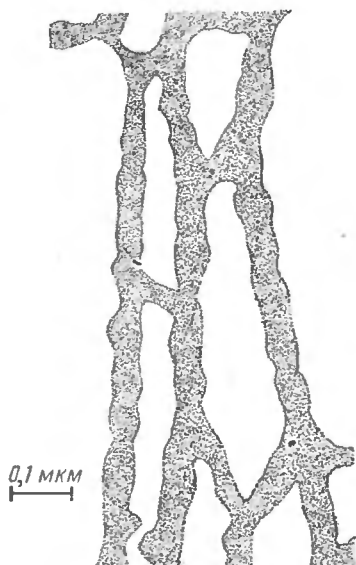


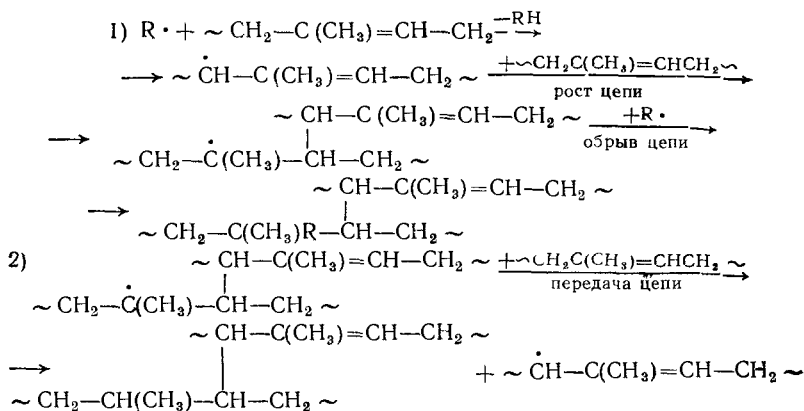
Рис. 195. Структура вулканизованного каучука (1: 94 000)



выссыханных, и иногда приводит к образованию перекисей, инициирующих вулканизацию. При окислении полиамидов возникают межцепные связи типа N—N:

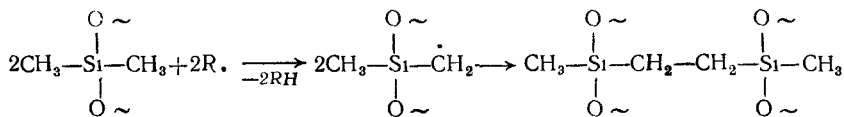
Так называемая *бессерная вулканизация* проводится при помощи нитросоединений, хинонов, азосоединений или специально добавленных перекисей. Полученные при разложении этих веществ или на одной из стадий окислительной деструкции полимера свободные радикалы инициируют вулканизацию за счет отрыва α -водорода; возникший в результате реакции полимерный радикал, присоединяясь к двойной связи другой макромолекулы, снова вы-

зывает образование макрорадикала и т. д. до обрыва цепной реакции или передачи цепи



Приведенные схемы не являются единственно возможными, могут иметь место различные другие варианты

Такие насыщенные эластомеры, как диметилсилоксановый, этиленпропиленовый каучук и фторкаучуки вулканизируют перекисями:



При замене 0,1—0,2 % метильных групп винильными значительно возрастает эффективность сшивания (число мостиков на молекулу разложившейся перекиси).

Переход от линейных полимеров к сетчатым сопровождается резким увеличением степени полимеризации (в пределе образуется одна гигантская макромолекула). В данном случае в отличие от полимераналогичных превращений макромолекула реагирует как единое целое, сетка образуется независимо от того, какое звено прореагировало, хотя это не безразлично для структуры трехмерного полимера. Достаточно реакции одного звена с одной молекулой сшивающего агента или в отсутствие его возникновения хотя бы одной связи между линейными макромолекулами, чтобы они утратили кинетическую самостоятельность.

Так как молекулярная масса сшивающего агента к тому же в сотни и тысячи раз меньше, чем у полимера, для образования сетчатого высокомолекулярного соединения требуется ничтожно малое количество указанного агента. Этим обусловлена одна из важнейших особенностей высокомолекулярных веществ — резкое изменение свойств под влиянием малых добавок некоторых соеди-

ний. Например, для сшивания полиакриловой кислоты с молекулярной массой 50 000 теоретически требуется всего около 0,1 % этиленгликоля от массы кислоты, а для сшивания целлюлозы с молекулярной массой 1 500 000 уже достаточно приблизительно 0,01 % гексаметилендиизоцианата (реакция идет за счет присоединения водорода группы ОН к изоцианатным группам).

Переход линейных полимеров в сетчатые сопровождается потерей растворимости и плавкости их, так как растворитель и тепловое движение не в состоянии разрушить прочные межцепные связи. Мостики, препятствуя внутреннему вращению и взаимному перемещению макромолекул, повышают жесткость цепей полимеров и придают каучукам необходимые эластические свойства и термическую устойчивость.

С возрастанием «густоты» молекулярной сетки увеличиваются твердость, температура стеклования, плотность, предел прочности на растяжение, уменьшаются удлинение и набухаемость, меняются диэлектрические свойства полимера и т. д.

Мостики между линейными цепями полимера могут различаться по прочности. Догадкин и Тарасов показали, что среди различных поперечных связей в вулканизованном серой каучуке наименее прочна полисульфидная связь (115 кДж/моль).

В то время как резолы дают устойчивые к повышенным температурам сетки, мостики вулканизованного каучука способны распадаться и перегруппировываться (рекомбинировать) при 120°С и выше, что проявляется в релаксации напряжения при длительной выдержке растянутых резиновых полос в атмосфере азота. Быстрее всего происходит распад, когда в образце преобладают полисульфидные связи, а медленнее всего, если в вулканизате много связей С—С и С—S—С (энергия связи соответственно 347 и 228 кДж/моль). Такая «химическая релаксация», которая сопровождается возрастанием скорости ползучести (подобные явления А. Тобольский назвал хемореологическими), удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью

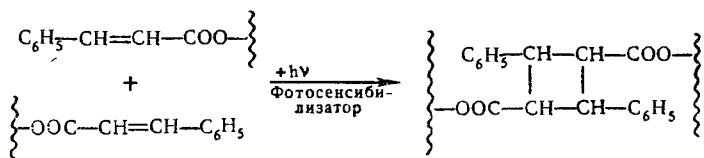
$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-kt},$$

где σ_0 — начальное значение напряжения; σ_t — мгновенное напряжение через время t ; k — константа скорости, находящаяся в линейной зависимости от M_c (средняя «молекулярная масса» отрезков между узлами сетки)

Эксплуатационные свойства резины в основном зависят от типа мостиков, их концентрации и распределения. При регулярном расположении мостиков напряжение распределяется более равномерно и уменьшается вероятность возникновения перенапряжения.

Практический интерес представляют методы фотохимического сшивания полимеров [19], содержащих светочувствительные группы, такие, как азидная, остатки $C_6H_5-CH=CH-CO-$ и др.; реакция ускоряется фотосенсибилизаторами, которые могут смес-

тить диапазон светочувствительности в более длинноволновую область:



Так как при этом нерастворимыми становятся только участки, освещенные актиническими лучами, можно, удаляя несшитую часть полимера растворителями, использовать это явление для приготовления рельефных изображений, клише («хемиграфия») и печатных схем (в радиотехнике).

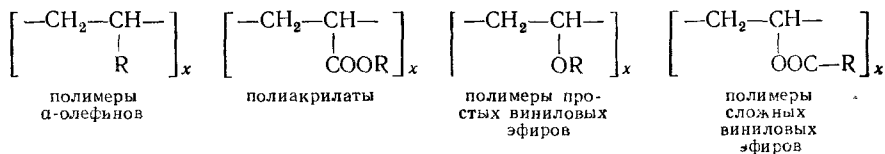
За последние годы все большее значение приобретают методы радиационного сшивания.

Вулканизация и модификация каучуков могут быть осуществлены с помощью полимеризационноспособных олигомеров [20] вследствие образования в присутствии инициаторов привитых сополимеров (трехмерных) или клатратных полимеров. Такие методы открывают широкие возможности для получения новых типов резин и регулирования их физико-механических свойств (прочность, эластичность, стойкость к термическому старению, улучшенные усталостные свойства и т. д.), для создания в полимере участков с жесткой структурой, играющих роль усиливающего наполнителя. При этом олигомер, выступающий вначале в роли «временного пластификатора» и повышающий текучесть композиции, снижает энергетические затраты на смешение компонентов резины и формование изделий. Несомненный перспективный интерес представляет принципиальная возможность введения олигомеров непосредственно в каучуковые латексы (по аналогии с производством маслонаполненных полимеров), что позволяет еще больше упростить процесс смешения и одновременно повысить однородность смесей.

Разветвленные полимеры [21]. Разветвленные полимеры могут образоваться в самом процессе синтеза, например в результате реакции передачи цепи. Они также получают при деструкции (см. ниже). Разветвленной структурой обладают привитые полимеры.

Свойства разветвленных полимеров зависят от длины разветвлений, частоты их расположения и от химического строения звеньев основных и боковых цепей. Большое скопление боковых цепей, находящихся вблизи друг от друга, препятствует сближению макромолекул и снижает межмолекулярное притяжение, в результате чего увеличивается хладотекучесть и пластичность полимеров. При редком расположении боковых ответвлений гибкость полимерных цепей почти такая же, как у линейных макромолекул. В случае статистического распределения разветвлений способность полимеров к кристаллизации понижена или вовсе отсутствует.

За последние годы значительно повысился интерес к так называемым *гребнеобразным полимерам* [20, с. 127], состоящим из линейных макромолекул с длинными ответвлениями в каждом мономерном звене и являющимся высокомолекулярными аналогами триглицеридов типа растительных масел или жиров:



где $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \dots, n\text{-C}_{19}\text{H}_{37}$. Получают подобные полимеры из соответствующих винильных мономеров почти всеми методами полимеризации. В гребнеобразных полимерах ван-дерваальсово взаимодействие между боковыми цепями может выполнять роль, напоминающую водородные связи в белках, стабилизируя внутримолекулярную структуру. Такие полимеры отличаются высокой упорядоченностью даже в высокоэластическом состоянии и способны кристаллизоваться как за счет основных цепей (если они стереорегулярны), так в результате правильной укладки боковых ответвлений (аналогично молекулам нормальных парафинов). Гребнеобразные полимеры могут образовывать термообратимые гели, обладающие жидкокристаллической структурой.

Разветвленные полимеры могут быть переведены в раствор; при одинаковых молекулярной массе и химическом составе растворимость их выше, чем у линейных полимеров. Благодаря пониженной асимметрии макромолекул растворы разветвленных полимеров менее вязки, чем неразветвленных. Степень разветвления можно оценить по отношению $[\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{лин}}$, по величине $S_{\text{разв}}/S_{\text{лин}}$ (где $S_{\text{разв}}$ и $S_{\text{лин}}$ — соответственно константы седиментации для разветвленного и неразветвленного полимера), по характеру кривых течения растворов полимеров (см. рис. 78) или зависимости $[\eta]$ от молекулярной массы. Г. М. Луковкиным разработан абсолютный метод определения степени разветвленности полиэтиленминов, основанный на исследовании спектров ЯМР ^{13}C . Так как величина вязкости мало чувствительна к наличию небольших разветвлений, она позволяет отличить длинные ответвления от коротких.

Важной количественной характеристикой разветвленности является плотность разветвленности, равная доле имеющих разветвления мономерных звеньев к их общему числу в макромолекуле. Плотность разветвления может быть найдена на основе экспериментальных данных, если известен его характер.

Вследствие того что разветвление мешает ориентации, выпрямлению, кристаллизации и плотной упаковке цепей, прочность и эластичность таких полимеров понижены. По мере увеличения степени разветвленности они все больше приближаются по физическим свойствам к низкомолекулярным веществам.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ [22, 23]

К реакциям деструкции относятся реакции, протекающие с разрывом валентностей основной молекулярной цепи и с уменьшением молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. При этом не учитываются концевые группы макромолекулы, составляющие очень малую долю ее.

Точно так же, как процессы полимеризации характеризуются степенью полимеризации, реакция деструкции описывается *степенью деструкции* p , представляющей собой отношение количества разорванных валентных связей основной цепи a к общему числу их n , т. е.

$$p = \frac{a}{n}.$$

Величина p в то же время является вероятностью разрыва связи, так как она равняется отношению количества успешных случаев (разрыв связи) к общему числу случаев.

Хотя деструкция часто является нежелательной побочной реакцией, ее нередко проводят сознательно для частичного снижения степени полимеризации, чем облегчаются переработка и практическое использование полимеров. Например, в производстве лаков на основе эфиров целлюлозы, когда непосредственное растворение этих веществ дает слишком вязкие растворы, неудобные для нанесения покрытий, исходную целлюлозу подвергают предварительной деструкции. Частичная деструкция (пластикация) натурального каучука на вальцах облегчает его переработку в резиновые изделия. Реакция деструкции используется для установления химического строения полимеров, для получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (гидролитическая деструкция целлюлозы или крахмала в глюкозу, белков в аминокислоты), при синтезе привитых и блок-сополимеров и т. д. Изучение деструкции дает возможность установить, в каких условиях могут перерабатываться и эксплуатироваться полимеры; оно позволяет разработать эффективные методы защиты полимеров от различных воздействий, найти способы получения полимеров, которые мало чувствительны к деструкции, и т. д. Знание механизма и закономерностей деструкции дает возможность усилить или ослабить ее по желанию в зависимости от поставленной задачи.

Химическая деструкция лучше всего изучена и наиболее часто наблюдается у гетероцепных полимеров; она протекает избирательно за счет разрыва связи между углеродом и гетероатомом. Конечным продуктом реакции является мономер. Карбоцепные полимеры, макромолекулы которых не содержат кратной связи, обычно мало склонны к химической деструкции, так как связь С—С устойчива к наиболее ходовым реагентам. Только при очень жестких условиях или наличии в макромолекуле групп, снижающих прочность связей С—С в цепи полимера, происходит химическая деструкция карбоцепных высокомолекулярных соединений. Непредельные карбоцепные полимеры, например натуральный каучук, очень чувствительны к различным окислителям, но в этом случае деструкция

носит менее селективный характер. Поэтому окислительную деструкцию обычно не относят к химической деструкции.

В связи с проблемой охраны окружающей среды и все более широким применением полимеров в областях, где они находятся в контакте с живыми организмами, за последние годы значительно возрос интерес к вопросу о биологической деструкции [24], протекающей под действием микроорганизмов, ферментов и т. д.

Деструкция под влиянием физических воздействий не обладает избирательным характером ввиду близости энергетических параметров связей цепи. Механизм ее мало зависит от вида энергии, вызывающей расщепление макромолекулы.

По характеру продуктов распада различают *деструкцию по закону случая* и *деполимеризацию*. Первый вид деструкции в известной степени напоминает процесс, обратный реакции поликонденсации; при этом образующиеся осколки велики по сравнению с размером мономерного звена. При деполимеризации, вероятно, имеет место последовательный отрыв мономеров от конца цепи, т. е. реакция, обратная росту цепи при полимеризации. Эти два вида деструкции могут протекать раздельно или одновременно.

Кроме того, возможна деструкция по слабой связи, находящейся посередине макромолекулы.

При деструкции по закону случая молекулярная масса полимера обычно падает очень быстро, а при деполимеризации — значительно медленнее. У полиметилметакрилата с молекулярной массой 44 000, например, степень полимеризации остаточного продукта практически не меняется до тех пор, пока деполимеризация не прошла на 80 %.

Ценные сведения о виде деструкции дает изучение состава и соотношения продуктов реакции методами хроматографии, полярографии, масс-спектрометрии и т. д. Особенно удобна для выполнения подобных исследований пиролитическая газовая хроматография [25], где в одном приборе совмещаются пиролиз полимера и хроматографический анализ летучих продуктов деструкции. Аналогичными методами можно пользоваться в случае других видов деструкции. Полученные при этом пиролитические спектры (пирограммы) позволяют делать выводы о термической устойчивости полимеров, механизме их деструкции и эффективности ингибиторов деструкции. Сопоставляя эти спектры с пирограммами известных объектов, можно идентифицировать высокомолекулярные соединения, отличить сополимер от смеси гомополимеров, в известной степени судить о составе и строении макромолекулы.

Следует отметить, что при эксплуатации полимерные материалы обычно подвергаются одновременному действию различных факторов, вызывающих деструкцию. Например, термоокислительная деструкция возбуждается совместным действием тепла и кислорода, фотохимическая деструкция сопровождается гидролизом и окислением и т. д.

При кинетических исследованиях деструкции обычно определяют зависимость среднечисловой молекулярной массы от времени

реакции, поскольку изменение числа молекул в единице времени пропорционально количеству разорванных связей. Среднемассовая молекулярная масса менее удобна для этой цели, так как в отличие от среднечисловой она зависит от степени полимеризации исходного полимера. Установив химическими методами количество новых функциональных групп, появившихся при деструкции (например, путем титрования щелочью групп COOH , освободившихся при гидролизе полиэфира), можно непосредственно найти число разорванных связей. Если деструкция приводит к образованию свободных радикалов, то предварительно смешивают полимер с ингибитором и по расходу ингибитора определяют количество разорванных связей (при каждом разрыве возникают два радикала, которые реагируют с ингибитором).

Следует подчеркнуть, что склонность полимера к деструкции и характер этого процесса зависят не только от термодинамических, но также от кинетических факторов и от механизма деструкции. Нередко неустойчивые в термодинамическом отношении полимеры, для которых характерны низкие предельные температуры $T_{пр}$ (с. 633), деструктируются медленнее, чем более устойчивые. Например, полимеры α -метилстирола и тетрагидрофурана ($T_{пр}$ соответственно равна 48 и 73 °C) более термостойки, чем полиформальдегид ($T_{пр} = 130$ °C).

В реакциях деструкции макромолекула участвует как одна целая частица, распадающаяся при разрыве любой связи цепи на две кинетические самостоятельные единицы. Прочность связей в макромолекуле и скорость разрыва их не зависят от степени полимеризации; константы скорости гидролиза полиамидов и низкомолекулярных амидов практически совпадают. Во многих случаях вероятность разрыва любой из связей между элементарными звеньями одна и та же. Следовательно, мала вероятность разрыва одной концевой связи с образованием мономера.

Деструкция высокомолекулярных соединений отличается от аналогичного процесса у низкомолекулярных веществ тем, что она, как правило, не приводит к образованию новых типов соединений. Например, глюкоза, полученная при гидролитической деструкции целлюлозы, является, так же как исходный полимер, углеводом.

Химическая деструкция [26, 27]. Наиболее распространенным и изученным видом химической деструкции является *гидролитическая*. Разрыв связей и присоединение к ним воды катализируются ионами H^+ и OH^- (щелочами или кислотами). Гидролиз также ускоряется ферментами, которые в отличие от обычных катализаторов действуют более избирательно, т. е. на определенный вид связи. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей макромолекулы, а также физической структурой полимера. Гидролитическая деструкция может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп, вызывающим изменение химического состава полимера, но концевые группы, возникающие при разрыве макромолекулы, не отличаются по своей природе от концевых групп исходного полимера. При небольшой

степени деструкции доля этих вновь возникающих групп настолько мала, что практически не меняются ни состав, ни свойства полимера. По мере возрастания степени деструкции все больше становится доля концевых групп и их влияние на свойства полимера.

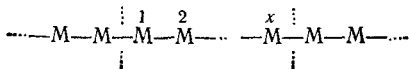
Из гетероцепных полимеров легче всего деструктируются гидролитически полиацетали (полисахариды), сложные полиэферы и полиамиды. Гидролиз целлюлозы детально рассмотрен в гл. I. Аналогично протекает гидролиз до моносахаридов других полисахаридов, причем на скорости реакции сильно отражается различие в физической структуре этих веществ; имеет также значение химическое строение. Гидролиз ускоряется ионами H^+ , но ионы OH^- практически не влияют на процесс. Этим объясняются устойчивость полисахаридов в щелочной среде и сравнительно легкая расщепляемость в кислой.

Гидролитическая деструкция белков и синтетических полиамидов протекает по амидной (пептидной) связи и катализируется щелочами и кислотами. Для деструкции белков можно пользоваться некоторыми ферментами. Конечными продуктами реакции являются аминокислоты или дикарбоновые кислоты и диамины, которые при надобности могут быть опять применены для синтеза полимеров. У полиэфиров основания являются более активными катализаторами, чем кислоты; в результате расщепления сложноэфирной связи образуются новые концевые группы OH и $COOH$. Полиэферы, полученные из гликолей и алифатических кислот, более устойчивы к гидролизу, чем полимеры, синтезированные из тех же двухатомных спиртов и ароматических кислот.

Существенное значение имеют физическая структура и состояние полимера. В гетерогенной среде, когда гидролиз протекает только на поверхности полиэфера, скорость гидролиза полиэтилентерефталата настолько мала, что это вещество практически устойчиво к действию кислот и щелочей. В растворе гидролиз протекает с такой же легкостью, как у низкомолекулярных эфиров терефталевой кислоты.

Химическая деструкция также может быть осуществлена при помощи безводных кислот или их ангидридов — *ацидолиз*, аминов — *аминолиз*, фенолов — *фенолиз* и т. д.

Гидролитическая деструкция целлюлозы в гомогенных средах протекает по закону случая. Статистика и кинетика этого процесса могут быть изучены при помощи методов, аналогичных тем, которые используются при теоретическом анализе реакции поликонденсации. Рассмотрим полимер с бесконечно большим числом равноценных валентных связей в основной цепи. Если вероятность разрыва любой связи равна p , то вероятность того, что разрыв не произойдет, будет $1 - p$. При деструкции до образования x -мера необходимо, чтобы две связи разорвались (вероятность p^2) и $x - 1$ связей оставались без изменения [вероятность $(1 - p)^{x-1}$]:



Следовательно, вероятность образования любого x -мера при деструкции будет

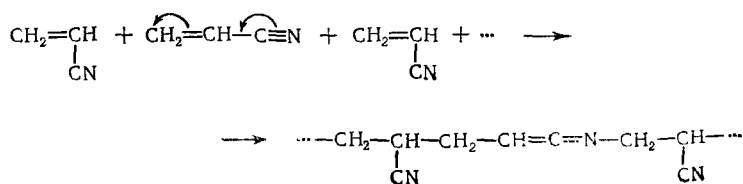
$$W_x = p^2(1-p)^{x-1}$$

(с точки зрения конечного результата безразлично, происходит ли разрыв связей одновременно или последовательно, поэтому берется произведение вероятностей).

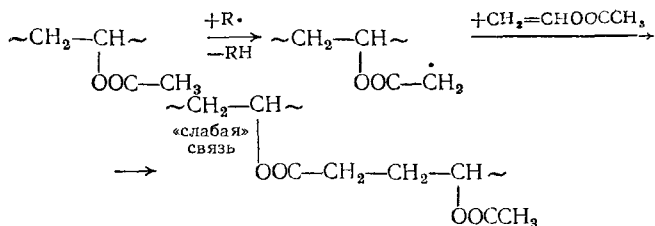
Это выражение совпадает по форме с уравнением Флори [П. 5], полученным при статистическом анализе реакции поликонденсации, и дает числовое распределение молекулярных масс в продуктах деструкции. Кроме того, оно показывает, что при деструкции по закону случая действительно получается в соответствии с опытом продукт с большой полидисперсностью по молекулярным массам.

Между временем гидролитической деструкции целлюлозы в гомогенной среде (фосфорная кислота) и величиной $1/\bar{x}_n$, где \bar{x}_n — среднечисловая степень полимеризации, существует прямолинейная зависимость. Это вытекает из следующих соображений. Пока молекулярная масса сравнительно большая, а число распавшихся связей в системе очень мало по сравнению с их общим количеством, связи в середине макромолекулы не отличаются от тех, которые расположены ближе к концу цепи. Вследствие такой равноценности связей они все разрываются с одинаковой скоростью, и число концевых групп, возникших в единицу времени за счет этих разрывов, будет постоянным. Теперь, поскольку молекулярная масса обратно пропорциональна количеству концевых групп в системе, которое меняется с постоянной скоростью, зависимость между $1/\bar{x}_n$ и временем будет линейной.

Способность некоторых карбоцепных полимеров расщепляться гидролизующими агентами объясняется наличием в макромолекуле небольшого числа гетероцепных связей, образующихся в результате побочных реакций. Это мнение подтверждается тем, что гидролиз происходит только в первый момент, когда указанные связи разрываются, после чего он прекращается, несмотря на продолжающееся действие реагента. При полимеризации акрилонитрила часть мономерных молекул реагирует за счет нитрильной группы с возникновением легко гидролизуемой кетаминной связи $C=N$ — присутствие которой доказано методами инфракрасной спектроскопии:



Подобные «слабые» связи могут также появляться благодаря реакции передачи цепи:

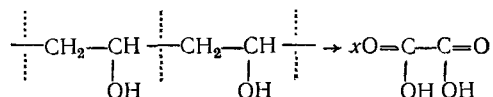


Наличие сложноэфирной связи в цепи поливинилацетата объясняет уменьшение степени полимеризации при гидролизе его в поливиниловый спирт. Сравнительно легко гидролизуемые цепные связи могут также появляться в местах образования новой функциональной группы в результате окисления полимера.

Несмотря на ничтожно малую долю «слабых» связей в макромолекуле, они способны оказывать сильное влияние на свойства полимера, так как достаточен один разрыв цепи, чтобы степень полимеризации уменьшилась вдвое.

Химическая деструкция напоминает некоторые окислительно-восстановительные процессы, иногда сопровождающиеся промежуточным образованием свободных радикалов, и гидролитические реакции, протекающие под действием биологических факторов (природные ферментативные системы, микроорганизмы); при этом существенное значение имеют состав и физико-химическая структура полимерного материала. В то время как многие высокомолекулярные соединения (нитраты целлюлозы, поливинилацетат, казеин, натуральный и некоторые синтетические каучуки) подвергаются биологической коррозии, полиэтилен, полистирол, тефлон и ряд других полимеров устойчивы к ней.

Окислительная деструкция. Окислительная деструкция наблюдается как у гетероцепных, так и у карбоцепных полимеров. Малая избирательность ее находит свое выражение в том, что при окислении кислородсодержащих полимеров затрагиваются наряду с валентными связями макромолекулярной цепи еще и функциональные группы и связи С—Н. Иногда происходит изменение структуры, сшивание и разветвление цепи. В частности, во время обработки поливинилового спирта азотной кислотой группы ОН окисляются до СООН с одновременной деструкцией макромолекулы:



Отсутствие избирательности при термоокислительной деструкции объясняется, вероятно, тем, что процесс протекает по свободнорадикальному механизму аналогично окислению низкомолеку-

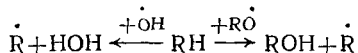
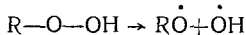
лярных углеводородов и другим цепным реакциям свободных радикалов:

1) инициирование: $\text{RH} + \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{R}\cdot + \cdot\text{OOH}$ (малоактивный радикал).

2) рост цепи: $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$; $\text{ROO}\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}'$; $\dot{\text{R}}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{OO}\cdot$ и т. д.

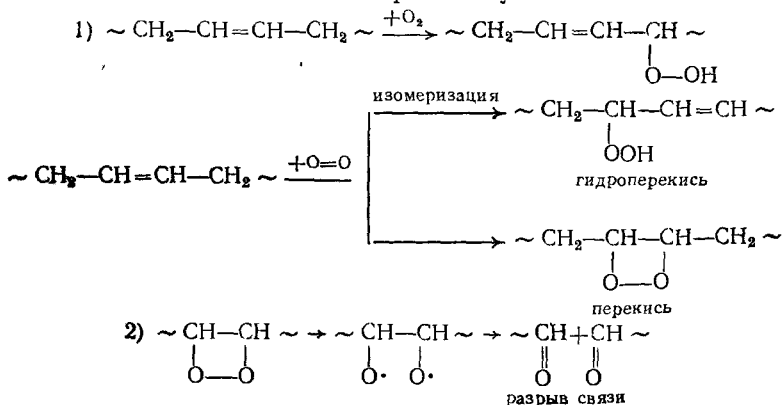
3) обрыв цепи: $\text{ROO}\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{OR} \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$.

Так как распад гидроперекисей ROOH приводит к возникновению активных радикалов, способных отрывать водород от макромолекулы, происходит разветвление реакционной цепи, приводящее к постепенному ускорению окисления:



Такое же ускорение наблюдается в присутствии обычных инициаторов цепной полимеризации (свободных радикалов, образующихся при их расщеплении), и ничтожных примесей металлов переменной валентности, таких, как железо, медь, марганец и т. д. Последние играют, по-видимому, такую же роль, как и при окислительно-восстановительной полимеризации (рис. 196). Ингибиторы, вызывающие обрыв цепи, тормозят окисление, и кинетические кривые окисления имеют характерную для цепных реакций S-образную форму (рис. 197). Как видно, поглощение кислорода начинается только после полного расходования ингибитора. Время, в течение которого практически не поглощается кислород, называется *периодом индукции* τ .

Скорость окисления ненасыщенных полимеров непосредственно связана с концентрацией перекисей, образующихся за счет присоединения кислорода по месту двойной связи или в результате реакции с α -водородом. Перекиси, разлагаясь, дают свободные радикалы, которые стабилизируются путем разрыва цепи или реакции их с еще неокисленными макромолекулами:



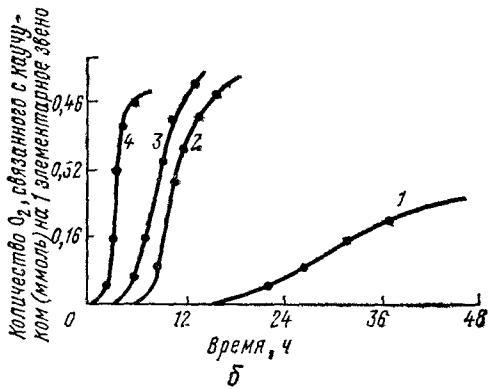
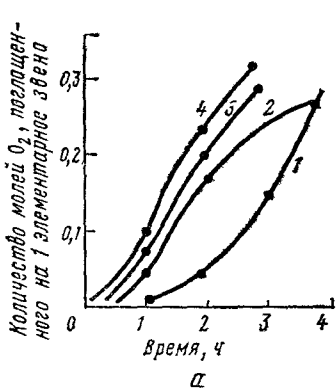


Рис. 196. Зависимость скорости окислительной деструкции каучуков от количества инициатора и стеарата железа:
 а — натрийбутадиеновый каучук, 100°C (1 — без инициатора, 2 — 0,5 % перекиси селеноила, 3 — 0,75 %, 4 — 1%), б — очищенный натуральный каучук при 120°C (1 — без стеарата железа, 2 — 0,5 % стеарата железа, 3 — 1%, 4 — 1,5%)

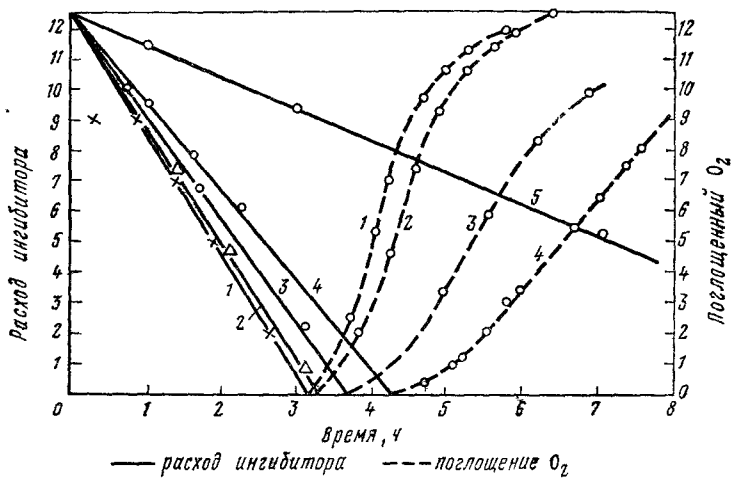
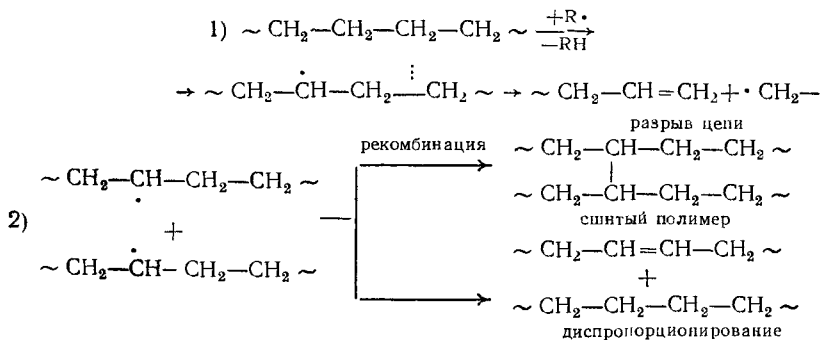


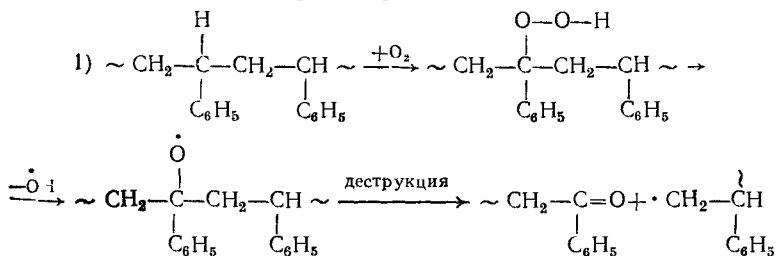
Рис. 197. Кривые поглощения кислорода в присутствии ингибитора фенилнафтиламина; исходная концентрация 12,5 ммоль на 1 моль каучука; 120°C
 1 — гуттаперча, 2 — натуральный каучук; 3 — каучук СКС; 4 и 5 — каучук СКБ

связей), но не зависит от длины этой цепи, пространственной конфигурации ее и наличия двойных связей в боковых ответвлениях. При неравномерном распределении растворенного кислорода в каучуке скорость ингибированного окисления лимитируется скоростью диффузии кислорода в полимере. Инициирование окисления может быть активировано физическими (механическими) факторами и переносчиками кислорода, снижающими E_a реакции (соли тяжелых металлов).

Окислительная деструкция насыщенных полимеров протекает медленнее по сравнению с ненасыщенными и может сопровождаться начальным возникновением перекисей; получающиеся при этом макрорадикалы могут давать полимерные перекиси, разлагаться с одновременным разрывом цепи, стабилизироваться путем рекомбинации или диспропорционирования:

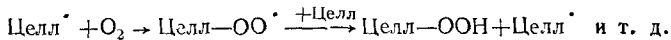
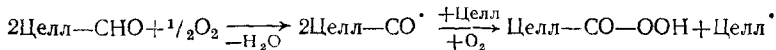


Ингибиторы, так же как это происходит у ненасыщенных полимеров, обрывают цепную реакцию окисления за счет взаимодействия со свободными радикалами. Если в макромолекуле имеются подвижные атомы водорода (например, когда эти атомы находятся у третичного атома углерода и активированы фенильной группой), то окисление сразу приводит к образованию перекисей:



Окислительная деструкция гетероцепных полимеров детально изучена на примере целлюлозы по изменению вязкости ее растворов. Замедление процесса после достижения степени полимеризации 100—200 объясняется тормозящим влиянием альдегидных групп, образующихся при разрыве глюкозидной связи целлюлозной цепи и в первую очередь реагирующих с кислородом.

Предложен следующий механизм окислительной деструкции, радикальный цепной характер которого подтверждается ускоряющим влиянием веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (например, гидроокись фенилдиазония):

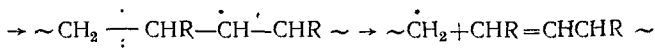
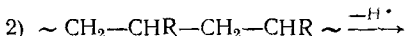
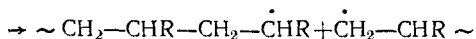
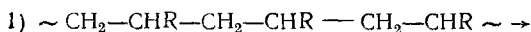


Распад макрорадикалов протекает, вероятно, так же, как и при других реакциях окислительной деструкции.

Деструкция под влиянием физических воздействий. Стойкость полимеров к различным видам физического воздействия зависит не только от прочности валентных связей цепей, но и от природы функциональных групп и заместителей в макромолекуле. Как правило, введение заместителей снижает устойчивость полимера, но если все атомы водорода при углероде карбоцепных полимеров замещены, стойкость снова возрастает. При неполном замещении галогенами, группами OH и т. д. и повышенных температурах легко отщепляются HHal, вода и др. Этот вид деструкции почти всегда сопровождается окислительными процессами за счет кислорода воздуха, нередко имеет место также образование сетчатых полимеров и т. д. Подбирая соответствующие условия, можно усилить или ослабить роль указанных вторичных процессов.

В зависимости от вида энергии, обуславливающей физическое воздействие, изменяется соотношение скоростей возникновения начальных активных центров (свободных радикалов), роста и обрыва цепи, что весьма существенно с точки зрения конечного результата реакции.

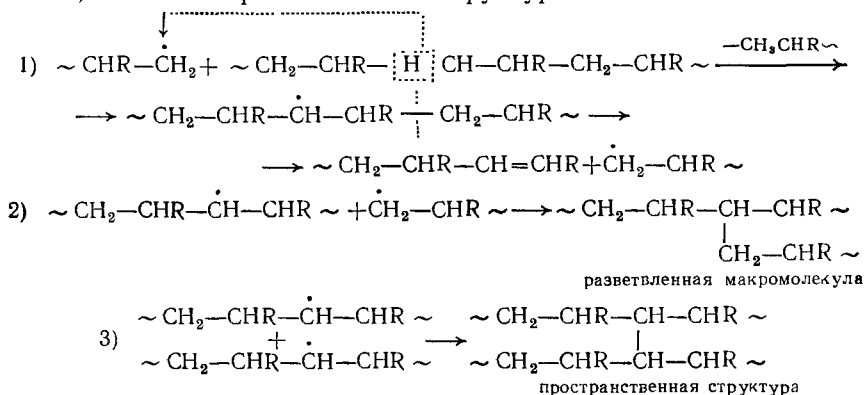
Первая стадия при этом виде деструкции состоит в возникновении свободных радикалов за счет разрыва основной цепи полимера по «слабым» связям* или отрыва от нее каких-нибудь атомов:



Дальнейшие превращения полученных радикалов во многом напоминают процессы, наблюдающиеся при окислительной деструк-

* К ним относятся связи $-\text{O}-\dot{\text{O}}-$ в полимерных перекисях, энергия которых (105—125 кДж/моль) более чем в 2 раза ниже энергии разрыва связей C—C, т. е. связей типа $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ и т. д.

ции, и приводят к новым разрывам цепи, образованию кратных связей, сетчатых и разветвленных структур:



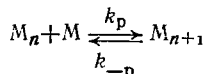
С ростом интенсивности физического воздействия на полимер увеличиваются скорость образования свободных радикалов и возможность разветвления и структурирования, обусловленная процессами рекомбинации.

Термическая деструкция не имеет принципиальных отличий от обычного крекинга, цепной радикальный механизм которого не вызывает сомнений; она протекает с заметной скоростью при температурах, значительно превышающих температуру термоокислительной деструкции, ускоряется веществами, легко распадающимися на свободные радикалы, и тормозится акцепторами последних. Поэтому имеются все основания считать, что термическая деструкция протекает в соответствии с приведенной схемой деструкции под влиянием физических факторов.

Характерная особенность термической деструкции состоит в том, что она приводит не только к снижению степени полимеризации и изменению структуры макромолекулы, но также к деполимеризации. Выход мономера зависит от условий деструкции и синтеза полимера, а также от природы высокомолекулярного соединения.

В основе общей кинетической схемы, описывающей деполимеризацию*, лежит представление об обратимости этой реакции. При этом принимаются во внимание процессы инициирования, отщепления молекул мономера от полимерного радикала (процесс, обратный реакции роста молекулярной цепи), обрыва и передачи цепи. Особое значение имеет константа передачи цепи.

Если изобразить обратимый процесс полимеризации — деполимеризации в виде схемы



с константой равновесия** $K = k_p/k_{-p}$, то $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$,

* Для изучения кинетики термической деструкции широко используется термогравиметрия.

** Допускается, что K не зависит от длины цепи.

где k_p и k_{-p} — константы скорости роста цепи и деполимеризации; термодинамические величины относятся к мономеру при стандартном состоянии чистой жидкости и к разбавленному раствору полимера в мономере.

Как видно из приведенного уравнения, чем выше теплота полимеризации или чем ниже ΔH° , тем больше K и значение k_p по сравнению с k_{-p} . Следовательно, с возрастанием теплоты полимеризации уменьшается склонность полимера к деполимеризации. И действительно, выход мономера при деполимеризации полиметилметакрилата ($-\Delta H = 42 \div 54$ кДж/моль) и поли- α -метилстирола ($-\Delta H = 39,7$ кДж/моль) больше 90%, в то время как у полиэтилена ($-\Delta H = 82 \div 105$ кДж/моль) и полиакрилонитрила ($-\Delta H = 72,3$ кДж/моль) он не превышает 1%.

Так как энергия активации деполимеризации значительно больше энергии активации полимеризации, при сравнительно низких температурах, обычно применяемых для полимеризации, происходит преимущественно образование полимера со скоростью $v_1 = k_p [M^*][M]$ ($[M^*]$ — общая концентрация активных центров полимеризации). С повышением температуры более медленная реакция деполимеризации (скорость ее $v_2 = k_{-p}[M^*]$) «догоняет» полимеризацию (рис. 198), а при некоторой предельной температуре ($T_{пр}$), различной для разных полимеров;

$$v_1 = k_p [M^*][M]_{кр} = v_2 = k_{-p} [M^*] \text{ или } k_p [M]_{кр} = k_{-p},$$

откуда

$$\frac{k_p}{k_{-p}} = K = \frac{1}{[M]_{кр}},$$

где $M_{кр}$ — критическая концентрация мономера, отвечающая равновесию. В этих условиях

$$-RT_{пр} \ln K = RT_{пр} \ln [M]_{кр} = \Delta H^\circ - T_{пр} \Delta S^\circ,$$

откуда

$$T_{пр} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]_{кр}}.$$

Значение предельной температуры обычно относится к $T_{пр}$ для чистого мономера и полимера. При полимеризации по кратным связям, когда $\Delta S^\circ < 0$ и $\Delta H^\circ < 0$, выше $T_{пр}$ (если мономер не удаляется из системы по мере образования) невозможна полимеризация, и вычисленная величина представляет собой верхнюю предельную температуру. Если $\Delta S^\circ > 0$ (полимеризация некоторых ненапряженных циклов) и тепловой эффект полимеризации

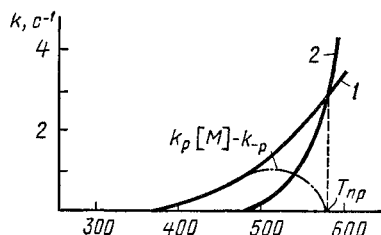


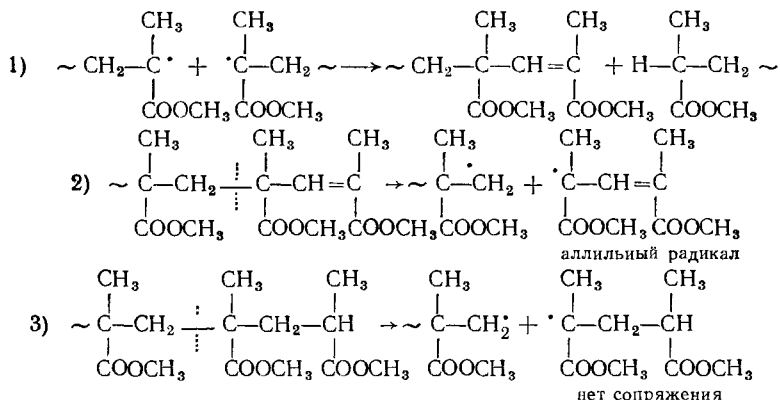
Рис. 198. Изменение $k_p [M]$ (1) и k_{-p} (2) для стирола от абсолютной температуры

зации отрицателен, наблюдается нижняя предельная температура, которая определяется тем же уравнением.

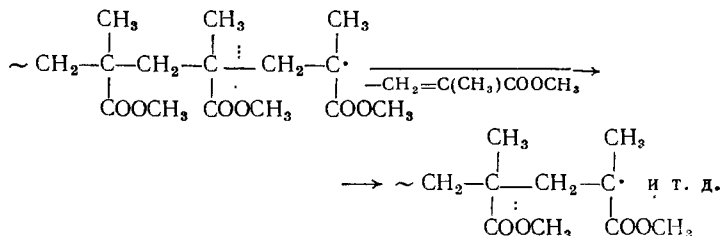
Из расчетов Смола и Дейнтона следует, что $T_{пр}$ метилметакрилата, стирола и некоторых других мономеров лежит в пределах 190—327°С.

Образование первоначальных свободных радикалов во время деполимеризации происходит в результате разрыва макромолекулы на конце ее или по «слабым связям». При этом имеет значение не только природа полимера, но также механизм его образования.

Например, выше 60°С при блочной полимеризации метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила обрыв цепи осуществляется в основном путем диспропорционирования, вследствие чего 50% макромолекул должно иметь концевую двойную связь. Очевидно, что разрыв макромолекул с такой связью требует меньшей энергии активации (реакция 2), чем насыщенная молекула*, так как при этом возможно образование сравнительно устойчивого аллильного радикала, стабилизованного сопряжением непарного электрона с π -электронами двойной связи:



Последующее развитие реакционной цепи происходит, по-видимому, с одинаковой скоростью для обоих видов разрыва и состоит в последовательном отщеплении мономера от радикального конца цепи (β -отрыв):

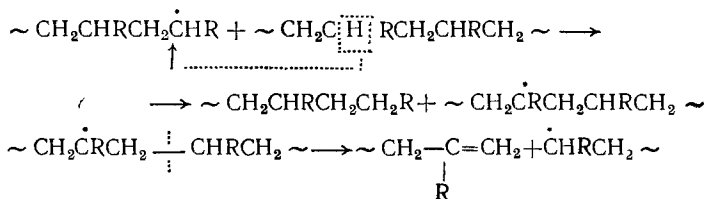


* Такие насыщенные макромолекулы образуются при анионной полимеризации метилметакрилата; деструкция полимера начинается на 70°С выше.

Так как общая скорость деполимеризации определяется наиболее медленной стадией начального расщепления макромолекулы на радикалы, около половины полимера с двойной связью на конце цепи должно деполимеризоваться быстрее, чем остальная часть, что согласуется с экспериментальными данными.

Можно использовать подобное явление для торможения деполимеризации полимеров вида ... $M_1-M_1-M_1$, если ввести в их цепь небольшое количество звеньев M_2 , дающих более устойчивые радикалы по сравнению с M_1 . Так как это энергетически выгодно, деструкция прежде всего приведет к разрыву по связи M_1-M_2 с образованием сравнительно стабильного макрорадикала RM_2 , деполимеризующегося с меньшей скоростью, чем радикал RM_1 . Например, введение 0,22—2,5% остатков акрилонитрила в макромолекулу полиметилметакрилата резко замедляет деполимеризацию его; аналогичное действие на полимеры формальдегида оказывает незначительное число стирольных звеньев.

Реакция передачи цепи при деполимеризации состоит во взаимодействии радикалов, образовавшихся при первоначальном разрыве полимерной цепи, с водородом у третичного атома углерода макромолекулы. В результате вместо отщепления мономера от макрорадикала происходит превращение его опять в неактивный полимер, а новый радикал, полученный вследствие передачи цепи, расщепляется не на молекулы мономера, а на более крупные осколки:



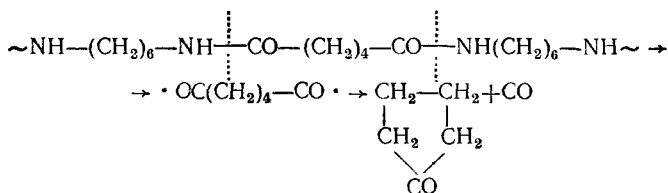
Характер продуктов термической деструкции определяется главным образом двумя факторами: реакционной способностью деполимеризующегося радикала и подвижностью водорода, участвующего в реакции передачи цепи. Все полимеры, содержащие подвижный α -водород (полиакрилаты, полиакрилонитрил, разветвленный полиэтилен и др.), дают незначительное количество мономера; исключением является полистирол, у которого радикал стабилизируется сопряжением с бензольным кольцом (с. 244). Большой выход мономера при деструкции полиметилметакрилата и поли- α -метилстирола объясняется тем, что α -водород замещен на метильную группу. Высокая прочность связи C—F в политетрафторэтилене также обуславливает малую скорость передачи цепи и высокий выход мономера.

При нагревании поливинилхлорида или поливинилиденхлорида выше 140°C отщепляется HCl, полимер постепенно теряет растворимость вследствие образования пространственных структур, и выделить мономер не удается. Аналогичное отщепление воды и других

низкомолекулярных продуктов наблюдается у полимерных спиртов и других высокомолекулярных соединений с подвижными боковыми группами. При этом химическая природа полимера изменяется раньше, чем успевает развиваться собственно термическая деструкция.

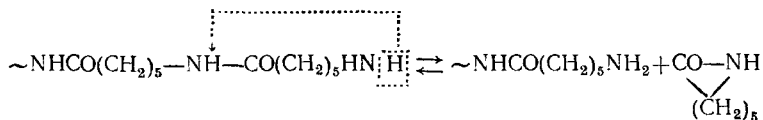
На процесс деструкции могут оказать существенное влияние скорость диффузии мономера из полимера и присутствие кислорода. Когда диффузия становится лимитирующим фактором, падает скорость обрыва реакционной цепи в массе полимера. Термическая деструкция полиметилметакрилата при 200° С ускоряется кислородом, но при этом практически не образуется мономер. Энергия активации деполимеризации полистирола в атмосфере азота составляет 142 кДж/моль, но падает до 42 кДж/моль в присутствии кислорода.

Термическая деструкция гетероцепных полимеров * [29] имеет очень сложный характер. У полиамидов уменьшение молекулярной массы сопровождается выделением метана, этана, пропана, бутана и этилена. Образование циклопентанона при этом можно объяснить следующей схемой:



Получение других продуктов деструкции связано с тем, что при высоких температурах расщепляются наряду со связями С—N еще и другие связи (С—С и т. д.). Термический распад этих веществ ускоряется кислородом.

Некоторые гетероцепные полимеры, у которых элементарное звено способно циклизоваться, деполимеризуются аналогично полиформальдегиду (с. 318):



Такая деструкция связана с гибкостью цепи, поэтому увеличение ее жесткости (например, вследствие полимераналогичных превращений) должно привести к возрастанию термостойкости полимера.

При нагревании целлюлозы в вакууме можно получить с хорошим выходом 1,6-ангидроглюкозу (механизм реакции не установлен).

Фотохимическая деструкция [30]. Полимеры в процессе эксплуатации почти всегда подвергаются действию света. Если длина

волны достаточно мала, то кванты света настолько велики, что поглощение их полимером вызывает разрыв химических связей макромолекулы с образованием свободных радикалов*. В результате инициированной цепной реакции могут изменяться молекулярная масса, строение и свойства полимеров. Например, при действии ультрафиолетового света на разбавленные растворы каучука в атмосфере азота уменьшается молекулярная масса полимера; в более разбавленных растворах она, наоборот, возрастает. При применении света с длиной волны 2300—4100 Å увеличивается жесткость и снижается растворимость каучука. Одновременное выделение водорода и низкомолекулярных углеводородов указывает на разрыв в макромолекуле связей С—Н и С—С. При температурах порядка 150°С действие ультрафиолетового света приводит к *фотолизу* (деполимеризации) каучука с образованием изопрена. Световая энергия, сообщаемая полимерам, частично переходит к тепловою.

В большинстве случаев фотохимическая деструкция сопровождается процессами гидролиза и окисления за счет влаги и кислорода воздуха, активированными солнечной энергией, что придает реакции весьма сложный характер. При этом интенсивность и глубина протекающих процессов зависят от длины световой волны, интенсивности облучения, наличия ингибиторов или инициаторов, а также от природы полимера.

В присутствии кислорода резко возрастает скорость деструкции натурального каучука под влиянием ультрафиолетового света, происходит фотоокислительная деструкция. Облучение ускоряет окислительную деструкцию каучуков и резин значительно больше, чем нагревание. При действии естественных погодных условий полиэтилен разрушается в течение 2—3 лет; в темноте при обычной температуре он совсем не деструктируется.

Деструкция полиметилметакрилата может быть осуществлена при температурах ниже 130°С путем облучения пленок полимера в вакууме (длина волны 2537 Å); скорость реакции приблизительно пропорциональна квадратному корню из интенсивности света (сравнить с фотополимеризацией). Свет с длиной волны меньше 3400 Å вызывает только фотодеструкцию целлюлозы. Наряду с этим при увеличении длины волны происходят еще окислительная деструкция и гидролиз. Аналогичные процессы наблюдаются у полиамидов и многих других полимеров, но механизм реакций почти не исследован.

Фотохимическая деструкция полимеров ускоряется фотосенсибилизаторами.

Деструкция под влиянием радиоактивного облучения [31]. Деструкция под влиянием радиоактивного облучения протекает с уча-

* При помощи лазерного излучения можно, вероятно, вызвать деструкцию и образование парамагнитных частиц в очень малом объеме полимера, а затем проводить «локальную» прививку другого полимера.

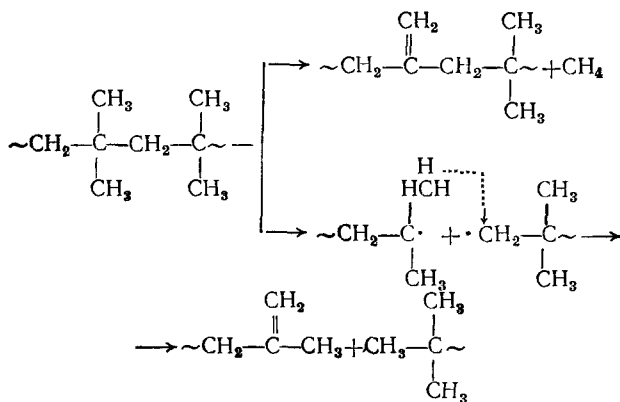
ствием свободных радикалов, что было доказано методом ЭПР, а также путем инициирования полимеризации облученными полимерами. Разрыв связей С—С и С—Н приводит к образованию макро-радикалов и низкомолекулярных радикалов, таких, как метил, этил, пропил, бутил и атомарный водород, которые, отрывая водород от макромолекулы, выделяются в виде соответствующих газов.

В результате облучения в зависимости от типа полимера могут протекать следующие основные типы процессов:

- 1) сшивание молекулярных цепей;
- 2) деструкция и распад макромолекул с образованием летучих продуктов и молекул меньших размеров, вплоть до превращения полимеров в вязкие жидкости;
- 3) изменение числа и характера двойных связей;
- 4) окисление (при наличии кислорода) и другие реакции, инициируемые излучением.

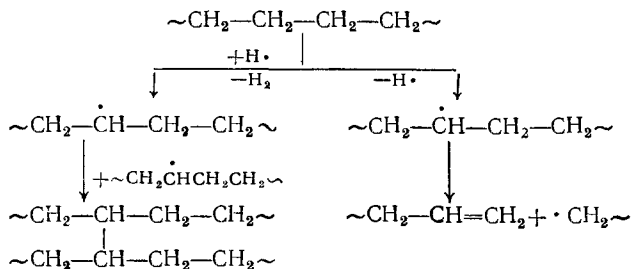
Перечисленные процессы могут протекать одновременно, но значение их в различных случаях будет неодинаковым, так как скорость каждого по-разному зависит от природы полимера, наличия или отсутствия кислорода и т. д.

Полимеры, содержащие четвертичные атомы углерода, например полиизобутилен, поли- α -метилстирол, полиметакрилаты, целлюлоза и ее производные, политетрафторэтилен и др., будучи облучены, подвергаются преимущественно деструкции:



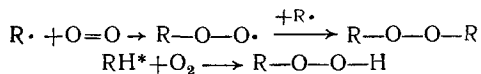
Разрыв происходит у четвертичного атома углерода. Пространственные затруднения, обусловленные метильными группами, создают, по-видимому, напряжения, ослабляющие связи С—С главной цепи полимера. Повышенной склонностью к деструкции обладают полимеры со сравнительно небольшой теплотой полимеризации, к которым относятся почти все перечисленные выше полимеры.

При отсутствии четвертичных атомов углерода и большой теплоте полимеризации (полиэтилен, полиакрилаты, полистирол и т. д.) происходит в основном сшивание:



У разветвленного полиэтилена картина еще более сложна, так как цепь такого полимера может содержать линейные участки, участки с третичными или четвертичными атомами углерода и т. д.

При деструкции под влиянием облучения кислород в некоторых случаях ускоряет этот процесс, в других же кислород почти или совсем не влияет на него. Например, степень деструкции главных цепей полиизобутилена остается одной и той же при облучении на воздухе, в азоте или вакууме. Сшивания полиметилметакрилата не происходит независимо от наличия или отсутствия кислорода. Радикалы, полученные при разрыве полимерной цепи, иногда образуют перекиси, которые тоже могут возникнуть в результате прямого действия кислорода на возбужденную молекулу:



Дальнейшее протекание процесса деструкции зависит от стойкости перекисей и состоит в иницировании распада полимерных частиц, деструкции за счет разложения и перекисей и т. д. Благодаря образованию сравнительно стойких перекисей кислород не ускоряет деструкции полиметилметакрилата под влиянием облучения.

Полимеры, легко дающие пространственные структуры в отсутствие кислорода, при наличии его деструктурируются с выделением большого количества летучих веществ.

Экспериментально найденная линейная зависимость между дозой облучения полиизобутилена и $1/\overline{M}_m$ указывает на то, что разрывы цепи происходят согласно закону случая и что количество их пропорционально дозе. Облучение белков может вызывать отщепление аммиака и расщепление пептидных связей, а при наличии серы — выделение сероводорода (отрицательная сторона лучевой стерилизации). Небольшие дозы излучения, почти не влияющие на большинство полимеров, сильно действуют на нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, гемоглобин, миоглобин и ферменты, чем в значительной степени объясняется опасность облучения для живых организмов.

Радикалы, возникшие при облучении некоторых полимеров и «застрявшие» в массе их, могут существовать довольно долго. На-

пример, методом ЭПР доказано, что радикалы, полученные /при радиоллизе полиметилметакрилата, «живут» при 20°C несколько месяцев, хотя при 80°C это время сокращается до нескольких минут. Время «жизни» радикалов облученного полиэтилена составляет несколько минут.

Доза облучения, приводящая к структурным изменениям в полимере, зависит от его химического строения. Наличие ароматических колец или двойных связей в макромолекуле увеличивает стойкость ее к облучению. В частности, такие полимеры, как диеновые каучуки и полистирол, требуют большей дозы облучения для сшивания, чем парафиновые углеводороды. Этот принцип используется для защиты полимеров (см. ниже).

Изменения, происходящие в полимерах под действием излучения высокой энергии, легко регистрируются спектральными методами, что используется в дозиметрии. Для той же цели применяют пластмассовые сцинтилляторы [32], которые готовят, вводя, например, в полимеры стирола такие люминофоры, как производные оксазола, оксадиазола, металлоорганические соединения. При этом макромолекулы полимерной основы, поглощая излучение, возбуждаются, а затем передают энергию возбуждения сцинтилляционной добавке, которая испускает видимый свет. Пластмассовым сцинтилляторам можно придавать любую удобную для практического применения форму.

Влияние механических воздействий на химические процессы в полимерах. Механохимическая деструкция [33]. В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем (вальцевание, измельчение, прессование, каландрирование) возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к разрыву цепи макромолекулы, к механохимической деструкции. Такие же разрывы возникают при замораживании водных растворов полимеров («криолиз»), во время течения вязких растворов их по узким капиллярам, при действии ультразвука и т. д.

Разрыв химических связей чисто механическим путем нельзя считать неожиданным явлением. На самом деле, энергия связи С—С ничтожно мала по сравнению с энергией, затрачиваемой при самых мягких условиях переработки полимеров. Благодаря тому что энергия, необходимая для перемещения макромолекул, превышает энергию химической связи, механические воздействия приводят к расщеплению отдельных цепных молекул, оказавшихся в зоне случайной концентрации механических напряжений. Подобное действие оказывают ультразвуковые колебания с частотой более 50 кГц интенсивностью 6—10 Вт/см. Во время «озвучивания» растворов полимеров происходит попеременное сжатие и растягивание среды с образованием и «захлопыванием» паровоздушных полостей (кавитация), но так как малоподвижные макромолекулы не успевают следовать за колебаниями молекул растворителя, возникают значительные градиенты, скорости и силы трения, приводящие к разрыву полимерных цепей.

При механохимическом инициировании и вызванной им блоксополимеризации механическая работа A , затраченная на дробление полимера, непосредственно превращается в химическую энергию образующихся при этом активированных цепей и макрорадикалов, т. е.

$$A > (\mu_2 - \mu_1) \Delta n,$$

где μ_1 и μ_2 представляют собой химические потенциалы системы до и после механической деструкции, а Δn — соответствующее возрастание числа активных макромолекул. Другими словами, в подобных процессах энергетические барьеры реакции преодолеваются в основном за счет израсходованной механической работы почти без дополнительных затрат других видов энергии.

Механические силы, растягивающие, но еще не разрывающие цепную молекулу, способны изменять реакционную способность химических связей и, следовательно, влиять на скорость химических реакций. Это явление особенно заметно при многократной деформации, когда полимер не успевает релаксировать за один цикл деформации и в нем поддерживаются некоторые постоянные градиенты напряжения. Даже при наложении малых нагрузок благодаря неоднородному распределению напряжения в микрообластях в отдельных макромолекулах возникают большие напряжения, действующие против валентных сил и ослабляющие их. Вследствие этого снижается энергия активации и ускоряется химическая реакция.

Механическое воздействие может также оказывать существенное влияние на величину предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса.

При замораживании водных растворов высокомолекулярных соединений резко падает подвижность звеньев макромолекул, снижается степень гидратации и усиливается межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей; вследствие больших напряжений, обусловленных возрастанием объема при замерзании воды, и практической невозможности перемещения звеньев разрываются валентные связи цепи (криолиз). Так, при замораживании картофеля, в состав которого входят крахмал и вода, макромолекулы крахмала деструктурируются с одновременным присоединением молекул воды, образуя низкомолекулярные сахаристые вещества и декстрины, в результате чего картофель приобретает сладкий вкус.

В процессе механохимической деструкции происходит постепенное снижение степени полимеризации и изменение кривой распределения по молекулярным массам. Образование свободных радикалов во время механической обработки доказывается расходом стабильного радикала α , α' -дифенил- β -пикрилгидразила (с. 83), добавленного к полимеру. По скорости его расщепления было установлено, в частности, что интенсивность ультразвуковой деструкции снижается с уменьшением длины макромолекулярной цепи, чем и объясняется падение скорости деструкции со временем. Свободные радикалы были обнаружены и в полимерах, находящихся

под действием обычной механической нагрузки, и в разрушенных образцах.

При получении макрорадикалов механохимическим методом процесс проводится в атмосфере азота, так как полученные радикалы реагируют с кислородом быстрее, чем вступают в другие превращения. Макрорадикалы, образующиеся при разрыве цепи, реагируют между собой в новых сочетаниях, что приводит к изменению строения полимера.

В результате механической деструкции в атмосфере азота молекулярная масса полимера снижается до некоторой предельной величины, различной для каждого материала. Минимальная предельная молекулярная масса определяется соотношением энергии химических связей макромолекулярной цепи и межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое значение имеют вид механического воздействия, величина прилагаемой нагрузки, температура и характер среды. Увеличение степени асимметрии, жесткости и плотности упаковки макромолекул и концентрации раствора благоприятствуют механическому крекингу полимера. И наоборот, повышение гибкости и подвижности тормозит этот процесс.

Для разбавленных растворов полимеров механическая деструкция подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{dy}{dt} = K (x_t - x_{\text{кон}}),$$

где y — число разрывов молекулярных цепей за время t ; K — постоянная; x_t и $x_{\text{кон}}$ — соответственно степень полимеризации через время t и конечная степень полимеризации. При переходе к концентрированным растворам и полимерам, находящимся в конденсированной фазе, уравнение приобретает более сложный характер.

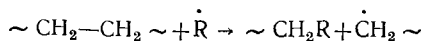
Благодаря незначительной концентрации макрорадикалов, образующихся при механической деструкции (величина порядка 10^{-5} — 10^{-6} моль/л), скорость рекомбинации их очень низка:

$$v = K [\dot{R}]^2.$$

Длительное существование макрорадикалов в деструктированном полимере объясняется также малой вероятностью встречи их активных концов вследствие свернутости макрорадикалов и наличия боковых групп и ответвлений. Значительно быстрее реагируют макрорадикалы с макромолекулами, так как скорость этого процесса

$$v' = K' [\dot{R}] [M_n]$$

зависит не только от количества радикалов, но также и от концентрации полимера $[M_n]$, являющейся уже большой величиной. Примерами реакций этого типа могут служить: инициированная деструкция



Абляция играет очень важную роль во время запуска космических ракет и кораблей, когда температура выхлопных газов двигателя достигает 10 000—15 000° С, и при движении в плотных слоях атмосферы, когда поверхность ракеты в результате трения о воздух накаляется до нескольких тысяч градусов. В таких условиях любой металл просто испарился бы, поэтому наружные части металлической конструкции покрываются термоизоляцией, изготовленной из наполненных полимерных материалов. При этом решающее значение имеют высокая теплоемкость и низкая теплопроводность полимера, поглощение и расход тепловой энергии на его пиролиз, а также образование предохранительной газовой прослойки на его поверхности. В результате полимер, сам разрушаясь слой за слоем, защищает металлические стенки ракеты в течение необходимого времени.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ЗАЩИТЫ [28, 36]

Старение представляет собой процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров (прочности, эластичности, твердости и т. д.), протекающий при хранении или эксплуатации полимеров и материалов на их основе. Старение является, прежде всего, результатом химических процессов, обусловленных действием кислорода, озона (небольшие количества его всегда находятся в атмосфере), нагревания, света, радиоактивного излучения, механической деформации и т. д., которые приводят к деструкции и структурированию. Из перечисленных факторов решающее значение имеет действие кислорода, остальные играют роль инициаторов окисления. Старение возможно также за счет испарения из полимерной композиции летучих компонентов (ингибиторы, пластификаторы), а также релаксации цепей или их участков у ориентированных материалов. На рис. 199 показано влияние окислительного старения на механические свойства вулканизатов.

На практике старение обычно происходит под влиянием различных одновременно действующих факторов. Например, на открытом воздухе (атмосферное старение) окислительное старение сопровождается световым, на световое старение накладывается тепловое, так как действие света приводит к разогреванию полимера.

Ввиду большой чувствительности термомеханического метода к незначительным структурным изменениям он очень удобен для оценки и сопоставления устойчивости различных материалов к старению* (рис. 200). Уменьшение деформации со временем показывает, что деструкция полимера сопровождается структурированием.

* Для той же цели широко применяют дифференциальный термический анализ (с 450) и термогравиметрию. Исследуя с помощью инфракрасной спектроскопии накопление карбонильных групп при термоокислении полиэтилена, например, можно судить об индукционном периоде и скорости деструкции, об эффективности стабилизирующих добавок и т. д.

Изделия, эксплуатируемые на открытом воздухе в ненапряженном состоянии, подвергаются преимущественно световому старению, при этом у каучука изменяется модуль высокоэластичности, растет жесткость, повышается хрупкость поверхностного слоя, образуется сетка из трещин и иногда появляется липкость; кроме того, меняются разрывная прочность и окраска резин. Аналогичное явление наблюдается при тепловом старении.

Старение под влиянием радиоактивного облучения приводит к изменению плотности, хода термомеханической кривой, механических и диэлектрических свойств, а для кристаллических полимеров — к падению процента кристалличности.

Увеличение прочности и теплостойкости полиэтилена при облучении используется в производстве разновидностей этого полимера — ирратена [37] (США); однако при слишком больших дозах облучения, особенно в присутствии кислорода, деструкция начинает преобладать над сшиванием, что приводит к падению прочности, увеличению хрупкости и общему ухудшению свойств материала.

В близкой связи с процессами старения находятся явления утомления и усталости полимеров. Утомление, наступающее в результате многократной деформации — *динамическое утомление* или длительного нахождения полимера в напряженном состоянии — *статическое утомление*, вызывает постепенное изменение свойств материала, называемое *усталостью*. Эти изменения могут вначале иметь как обратимый, так и необратимый характер, но, накапливаясь, всегда приводят к необратимым явлениям, которые заканчиваются разрушением полимерного образца. Утомляемость чаще всего измеряется числом циклов (N) деформации, приводящим к разрушению полимерного материала (выносливость); приложенная при этом нагрузка представляет собой усталостную прочность, которая снижается с увеличением N .

При утомлении большое значение имеют различные механохимические процессы, которые усиливаются в присутствии кислорода, света и других агентов, вызывающих деструкцию. Важную роль играют ориентационные явления, уплотнение и разрыхление структуры в результате переупаковки макромолекул.

Деформация полимеров прежде всего приводит к разрыву полимерных цепей или к ускорению прочих возможных видов деструкции. Возникающие при этом свободные радикалы инициируют

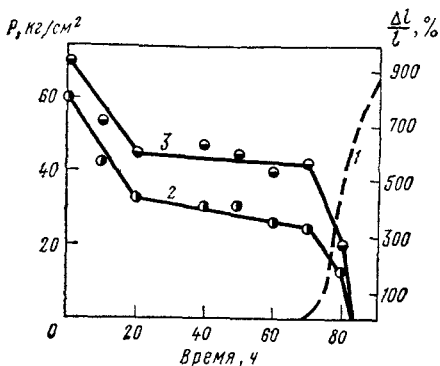


Рис. 199. Зависимость механических свойств натурального каучука от времени окисления:

1 — количество поглощенного кислорода; 2 — прочность; 3 — относительное удлинение

химические процессы (окисление и др.), которые главным образом и приводят к изменению механических свойств при утомлении. Эти процессы, взаимно влияя друг на друга, ускоряются механическими воздействиями. Изменение скорости химических реакций при деформации происходит вследствие снижения E_a и повышения вероятности столкновения активных групп.

Механическое напряжение создает пространственную направленность химических процессов и изменяет структуру полимера (химическая текучесть), вследствие чего появляется анизотропия

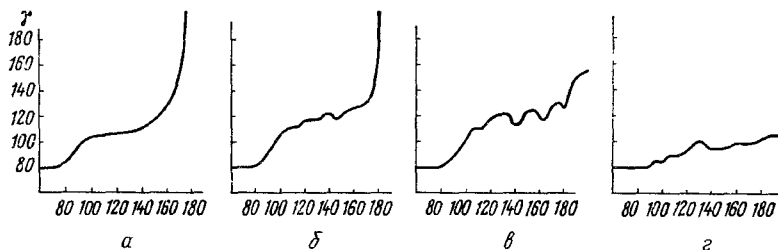


Рис 200 Влияние светового старения на термомеханические кривые поливинилхлорида

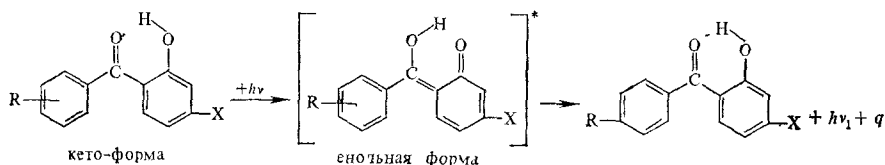
а — до старения; б — 1 ч старения, в — 8 ч старения; г — 20 ч старения

механических свойств. В тех точках полимера, где мало ингибитора вследствие недостаточно полного смещения, где из-за неоднородного распределения напряжений в материале или каких-либо случайных причин возникают более значительные деформации, раньше всего начинаются цепные химические реакции, инициированные свободными радикалами, и происходят наиболее сильные изменения структуры. В результате в этих точках появляются микродефекты, которые в дальнейшем катастрофически разрастаются до разрушения образца. Представление о местном (локальном) характере разрушения подтверждается тем, что полимерный материал в разрушенном изделии мало отличается по механическим свойствам от исходного.

Процессы старения могут быть замедлены путем введения в полимеры противостарителей — *ингибиторов*. В большинстве случаев для защиты полимеров применяют более эффективные синтетические противостарители, которые чаще всего являются *антиоксидантами*, так как ведущую роль при деструкции играет окисление. К ним относятся ароматические амины (дифениламин, *n*-аминофенол), фенолы (оксидифенилы), продукты конденсации альдегидов или кетонов с ароматическими аминами и т. д. Подвижный водород ингибитора, легко отрываясь от него, насыщает радикалы, образовавшиеся при деструкции полимера, с образованием новых радикалов, стабилизированных большим числом сопряжений ароматических колец. Новый радикал уже не способен отщеплять

водород от макрочастиц и реагирует только путем рекомбинации.

Защита резин от озона достигается введением физических противостарителей (парафин, озокерит), которые, мигрируя на поверхность полимерного изделия, покрывают его тонкой пленкой, стойкой к озону и непроницаемой для него. Защита полимеров от светового старения обеспечивается органическими красителями, поглощающими или не пропускающими наиболее опасные лучи с небольшой длиной волны (хризоидины, анилоранжи, азокрасители), введением в полимерную композицию таких светостабилизаторов, как производные бензофенона, содержащие группу OH в орто-положении, салициловой кислоты. Механизм действия таких стабилизаторов нельзя свести только к тому, что они выступают в роли «УФ-абсорберов», своеобразных фильтров света, экранирующих полимер от ультрафиолетовых лучей. Выполняя функцию акцептора (А) электронной энергии возбуждения макромолекулы (донор D), вызывающей ее деструкцию ($D^* + A \rightarrow D + A^*$), они превращают эту энергию в менее опасные для полимера формы (например, в тепловую) и рассеивают ее, по-видимому, за счет кето-енольных превращений:



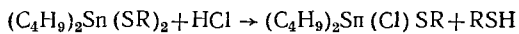
где X — окси- или алкоксигруппы, R — окси-, алкокси- или ароматические группы, а $hv_1 < hv$. Кроме того, к полимерной композиции часто добавляют соли алкилзамещенных тиокарбаминных кислот, создающие в диеновых каучуках сернистые структуры, стойкие к озону и свету.

Для повышения стойкости полимеров к радиоактивному облучению применяют вещества, действующие как «энергетические губки», способствующие рассеиванию поглощенной энергии и отнимающие ее от защищаемых полимеров настолько быстро, что последние не успевают разрушаться. Такие «антирады» обычно представляют собой соединения с системой сопряженных двойных связей или серусодержащие вещества (производные тиомочевины). Большая часть излучения, поглощенного ароматическими «антирадами», превращается в теплоту, не вызывая их разложения, потому, вероятно, что сообщенная им энергия может быстро распространяться по системе сопряженных связей, не задерживаясь ни на одной из них достаточно долго, чтобы разорвать ее. Защитное действие некоторых антиоксидантов основано на том, что они препятствуют окислительной деструкции, инициированной облучением.

Цистамин $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, по-видимому, реагирует с сульфогидрильными группами белка, образуя при этом смешанные

дисульфиды. Тем самым он защищает эти группы от окисления. Имеется ряд других веществ, в известной степени защищающих животных от действия излучения.

Для защиты таких полимеров, как поливинилхлорид, где старение связано прежде всего с отщеплением HCl, ускоряющего этот процесс, применяют металлоорганические и эпоксидные соединения, вещества основного характера и т. д.:



Образующийся в результате приведенной реакции меркаптан выполняет роль антиоксиданта, замедляющего окислительное старение полимера. Аналогичными методами защищают высокомолекулярные соединения, отщепляющие при старении окислы азота или другие вещества кислого характера.

Для предохранения полимерных материалов от действия микроорганизмов и плесневых грибков (биологическая коррозия) вводят в композицию биохимические стабилизаторы — металлоорганические соединения, оксихиноляты или нафтенаты меди и цинка и т. д.

Так как еще неизвестны стабилизаторы, способные защищать полимеры от всех видов старения и коррозии, на практике обычно пользуются их смесями. В таких случаях возможно взаимное усиление действия ингибиторов по сравнению с отдельно взятыми компонентами (синергизм) или, наоборот, ослабление их эффективности (антагонизм стабилизаторов).

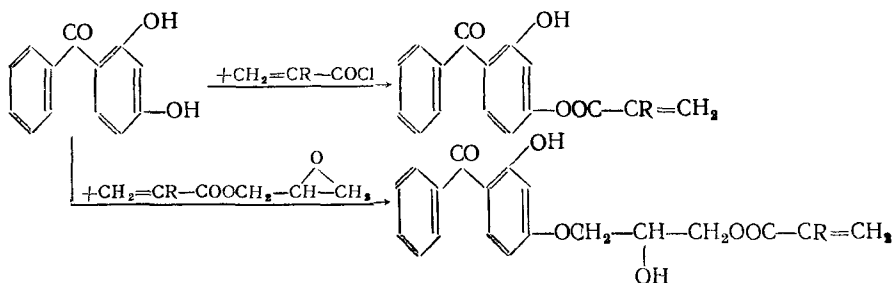
Кроме перечисленных, применяют в некоторых случаях стабилизаторы, выполняющие функции своеобразной смазки (их называют *лубрикантами, противоутомителями* или *антифлексингами*) и ослабляющие действие механических напряжений, которые особенно велики при переработке таких полимеров, как поливинилхлорид. К лубрикантам относятся некоторые жирные кислоты и спирты, их сложные эфиры, мыла, воски и т. д.

Большое значение в процессах утомления имеет подвижность серных связей молекулярной сетки вулканизатов, доказанная наличием изотопного обмена между свободной и связанной серой. Под действием тепла эти связи распадаются с выделением части серы, обменивают ее на свободную серу в вулканизате и опять замыкаются, образуя новые связи (химическое течение). Вследствие такой подвижности механические напряжения, концентрирующиеся при деформации в отдельных узлах сетки, легко перераспределяются, снижается эффект механической активации окислительных процессов, замедляются утомление и разрушения полимера.

Для эффективной защиты противостарители должны растворяться в полимере не только при температурной переработки, но также и при температуре эксплуатации.

Можно значительно продлить время действия стабилизаторов, особенно в случае эксплуатации полимерного изделия при повышенных температурах, связывая их ковалентно с макромолекулой

при помощи полимераналогичных превращений или путем сополимеризации непредельного производного стабилизатора с обычными мономерами:



Такие олигомерные или полимерные стабилизаторы не только нелетучи, но иногда более эффективны, чем их низкомолекулярные аналоги; кроме того, они менее токсичны, не мигрируют к поверхности изделия («выпотевание») и не экстрагируются водой или другими жидкостями, что очень важно с точки зрения использования полимеров для хранения пищевых продуктов и в медицине.

Используя принцип «самостабилизации», когда стабилизирующее начало является мономерным звеном макромолекулы полимера, из которого изготовляют изделие, можно устранить затруднения, связанные с неравномерным распределением стабилизаторов в полимерной композиции.

Функции ингибиторов старения выполняют некоторые ускорители вулканизации, продукты их распада, сера и сажа (наполнитель). Добавление сажи, на поверхности которой имеются активные группы, связывающие свободные радикалы, повышает устойчивость каучука и полиэтилена к старению (в 30 раз для полиэтилена). Кроме того, сорбирование каучука на саже резко снижает скорость его окисления вследствие того, что макромолекулы, связанные с ее поверхностью, в значительной степени утрачивают способность к тепловому движению. Торможение окисления при наполнении каучука сажей можно объяснить уменьшением диффузии газов (кислород, озон) через резиновую массу.

Защита полимеров может быть достигнута путем сочетания менее стойких полимеров с более стойкими или путем сополимеризации (введение более устойчивых к деструкции звеньев). Если для разрыва цепи полиизобутилена нужно затратить 17 эВ, то для разрыва цепи сополимера нзобутилена со стиролом требуется от 32 до 100 эВ в зависимости от содержания стирола в сополимере. Бутадиенстирольные каучуки более стойки к облучению, чем другие синтетические каучуки. Аналогичного защитного действия можно добиться, если ввести в макромолекулу вместо остатков стирола другие ароматические группы, например заменяя метильные группы в полисилоксановых каучуках фенильными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции.— М.— Л.: Химия, 1977.
2. Зезин А. Б., Рогачева В. Б.— В кн.: Успехи химии и технологии полимеров.— М.— Л.: Химия, 1973
3. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978, гл. 4.
4. Рогожин С. В., Даванков В. А.— Усп. хим., 1968, 37, вып. 7, 1327.
5. Вольф Л. А., Меос А. И. Волокна специального назначения.— М.— Л.: Химия, 1971
6. Хомяков К. П., Вирник А. Д., Роговин З. А.— Усп. хим., 1964, 33, вып. 9, 1051
7. Полимеры в медицине.— М.: Мир, 1969.
8. Рабинович П. М. Применение полимеров в медицине.— М.: Медицина, 1972.
9. Имобилизованные ферменты / Под ред. Березина И. В. и др.— МГУ, 1976.
10. Березин И. В., Клесов А. А.— Усп. хим., 1976, 45, вып. 2, 180.
11. Власова К. Н. и др.— Пластмассы, 1960, № 2, 19.
12. Ang T., Harwood H. J. Macromol. Science, 1973, 7, N 5, 1079.
13. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д.— М.— Л.: Химия, 1973, гл. 3.
14. Доя А. П., Шур А. М.— Ж. Всес. хим. об-ва, 1970, 15, № 5, 584.
15. Химические реакции полимеров / Под ред. Фетгеса Е.— М.: Мир, 1967, с. 230.
16. Ермакова В. Д., Арсенев В. Д. и др.— Усп. хим., 1977, 46, вып. 2, 292.
17. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
18. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г.— Усп. хим., 1971, 40, вып. 1, 117.
19. Ляликов К. С. и др.— В кн.: Усп. научной фотографии, т. 16. Высокомолекулярные соединения в фотографических процессах.— М.: Наука, 1972, с. 31.
20. Кузьминский А. С., Берлин А. А., Аркина С. Н.— В кн.: Успехи химии и физики полимеров.— М.— Л.: Химия, 1973, с. 239.
21. Гречановский В. А.— Усп. хим., 1969, 38, вып. 12, 2104.
22. Мадорский С. Д. Термическое разложение органических полимеров.— М.: Мир, 1967.
23. Пудов В. С., Бучаченко А. Л.— Усп. хим., 1970, 39, вып. 1, 130.
24. Повреждение промышленных материалов и изделий под действием микроорганизмов / Под ред. Горленко М. В.— Изд-во МГУ, 1971.
25. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография.— М.: Наука, 1966, гл. 6.
26. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах.— М.— Л.: Химия, 1979.
27. Моисеев Ю. В. и др.— Усп. хим., 1976, 45, вып. 3, 510.
28. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла.— М.— Л.: Химия, 1972, с. 91.
29. Коварская Б. М. и др. Термическая стабильность гетероцепных полимеров.— М.— Л.: Химия, 1977.
30. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотосенсибилизация полимеров.— М.: Мир, 1978.
31. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров.— М.— Л.: Химия, 1979.
32. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Изд-во Харьковского университета, 1963
33. Барамбойм Н. К. Механохимия полимеров.— М.— Л.: Химия, 1978.
34. Рогайлин М. И.— В кн.: Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, т. 1, 1972, с. 13.
35. Розато Д. В. и др.— Хим. и технол. полим., 1961, № 2, 67—108.
36. Пудов В. С., Бучаченко А. Л.— Усп. хим., 1970, 39, вып. 1, 130
37. Князев В. Н., Сидоров Н. А. Облученный полиэтилен в технике.— М.— Л.: Химия, 1974.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абляция 643
Адгезия 290, 293, 296, 470, 578
Аденозилтрифосфорная кислота (АТФ) 330
Аксиданты и гедранты 439
Алкидные полимеры 46, 306
Аминокислоты 61, 624
Аминопласты 46, 304
Ангидриды Лейкса 40, 221
Антипластификаторы 515
Антистатики 293, 569
Армированные пластики 350, 441, 450, 472
Асимметрический синтез полимеров 195
Ассоциаты макромолекул 402, 482, 483, 522
Аффинная хроматография 554
- Белки 329—333, 337, 450, 499, 570, 577 сл
Биокатализаторы 332
Блоковое число 136
Блок-сополимеры 26, 79, 265, 268 сл., 316, 519
- Виральные коэффициенты 525
Волокно белковое искусственное 332—333
— высокопрочное 450, 465 сл.
— термостойкое 325—326, 351
— эластичное 311, 314
Вращение внутреннее 362
Время релаксации 393, 412, 512, 562 сл.
Вулканизация каучуков 290, 313, 613 сл.
Высокоэластическое состояние 370, 378, 442, 473, 568
Вытяжка полимеров 287, 296, 406, 423, 469
Вязкотекучее состояние 400 сл.
Вязкость
— зависимость от давления 127
— — от примесей 483, 503
— — от температуры 402
— и форма макромолекулы 532, 533, 554, 574
— микроскопическая 405
— ньютонская 402 сл., 501
— структурная (эффективная) 404, 502
— удельная 530
— характеристическая 530, 554, 574
- Газопроницаемость полимеров 405
Гелеобразование, точка 69
Гель-хроматография 53, 551
Гель-эффект 102, 117, 247
Гидридное перемещение 154
Гидродинамические свойства полимеров 524
Гидрофобизация 322
Гистерезис вязкости растворов 502
— упругий 386 сл.
Глобулы 431 сл., 505, 554
Гуттаперча 21, 442
- Двойная спираль ДНК 335—337
Двойное лучепреломление 462, 557, 566
Дебая теория 535, 564, 575
Дезоксирибонуклеиновая кислота 333—337, 340
Деполимеризация 299, 622, 632, 636
Деструкция 8, 10, 13, 272, 621 сл.
— при поликонденсации 60
— радиационная 90, 637, 644
— степень 622
Деформация 355, 405, 412
— вынужденноэластическая 371 сл., 419, 456
— высокоэластическая 371 сл., 405
— кристаллических полимеров 452 сл., 468
— остаточная 355, 386, 504
— пластическая (необратимая) 357, 370, 385, 399
— упругая (обратимая) 355, 356, 385, 392, 399
- Диеновый синтез полимеров 229
Динамооптический эффект 557, 574
Дисперсия оптического вращения 558
Дифенилкрилгидразил (ДФПГ) 83, 112
Дифференциальный термический анализ 266, 372, 374, 450, 461
Диффузия
— в неравновесной поликонденсации 75, 77
— внутренняя и внешняя 589
— в студнях 505
— макрорадикалов 101
— сегментальная 104
Дихроизм инфракрасный 20, 337, 461
Диэлектрики полимерные 563 сл.
Диэлектрические потери 564—568
Долговечность 414—416
Домен 267, 279, 442
- «Живые» («живущие») полимеры 147, 168, 270—271
Жидкокристаллическое состояние полимеров 436, 449
Жидкости идеальные и реальные 357—359
- «Закалка» 444
Закон, Гука 356, 416
— Ньютона 357, 360, 392, 501
— Пуазейля 501, 532
— Стокса 539, 541
— Эйштейна 433, 531
Заменители кожи 290, 299, 509
Зародышеобразователи 440
Застуднение 503, 605
«Змея в клетке» 584
- Изоэлектрическая точка 576
Ингибиторы
— полимеризации 83, 110, 158, 570
— деструкции 646
Индукционный период 82, 114, 214
Инициаторы полимеризации 83 сл., 91, 125, 250, 255
Иницирование 83 сл., 150, 155, 166
— в синтезе сополимеров 270—277
— деструкции 629, 642, 646
— окислительно-восстановительное 97, 253, 268
— скорость 99, 112, 116
— электрохимическое 91, 147, 271, 276, 294
— эффективность 94—96, 171
Ионитовые мембраны 591
Иониты 277, 570, 582 сл., 606
— в смешанном слое (монопеды, монотанки) 590
— диссимметрические 606
— емкость 586
— комплексобразующие (селективные) 327, 584
— макропористые 590
Ионное исключение 591
Иономеры 290
Ионообмен 505, 583, 589
Исключенный объем 521
- Катализаторы 178 сл., 187
— полимерные 323, 328
Каучук жидкий 290
— карбоксилатный 290
— натуральный 9—11, 16, 21, 445
— неорганический 349
— синтетические 268, 279, 286, 288, 295, 301, 320
Кислород, роль при полимеризации 113

Клей и склеивание 286, 298, 301, 316, 433, 505, 515
Клеточный эффект 94 324
Коллоидная эмульсия 28, 470, 487, 510
Коллоидное растворение 251
Комплексы, двухцентровые 175
— канальные 175
Комплементарности принцип 322, 336
Композиционная неоднородность 135, 547
Конформация макромолекул 197, 362, 375
Конформационная оптическая активность 197
Константа, активность 258, 333, 346, 368 сл., 403, 580
Координационная сфера 521
Коэффициент разветвленности 70
— тактичности 191
Красители полимерные 316, 466, 609
Крахмал 256, 341, 344
Криолит 272 641, 643 640
Криофобность 322
Кристаллизация внутримолекулярная 431
— натурального каучука 442
— пачек макромолекул 436 сл.
— при реформации 256, 448
Кристаллические полимеры 293, 425 сл., 444—448 499
Кэтерий Бейли 416
Критическая молекулярная масса 516
Критическая степень завершенности поликонденсации 50, 69 сл.

Лавсан (Терилен, Полиэтилентерефталат) 309, 443
Ламели («Пластинки») 437
Лаки 293, 298 306, 309, 316, 322
Лактоплены 361
Латексные краски 256, 291, 506
Латексы 249 256, 290, 296, 480
Лента липкая 232, 286
Литье под давлением 283, 287, 458

Магнитная резина 475
Макромолекула 551, 554 сл., 574
— радиус инерции 375
Макромолекулярные комплексные соединения 328
Макромолекулярные синтезы (реакции) 596—599, 603
Макроаддитивы 84, 99, 272 274
Мезоморфные гели 267, 449
Мегамини альдегидные полимеры 304
Металлополимеры 375
Метатезиса реакция 221
Метод, Эванса и Поляна 234
— энергетических карт 364
Механизм разрушения полимеров 417 сл.
Механические потери 387
Механические свойства
— — полимеров кристаллических 452 сл.
— — — лиственных и сетчатых 370 сл., 380, 384—385 618
— — — ориентированных 295 465
— — — полимерных смесей 518
Механохимические превращения 442 сл., 497 сл.
Микрокапсулирование 77
Микротаكتичность 191 462
Микротрещины (Микродефекты) 417—418, 421 472, 512
Модажность 185, 552
Модели гидродинамические 555
Модификация полимеров 278, 448
Модуль упругости 356 371, 372, 389, 394, 416 452, 465
Молекулярная масса 8, 23 сл., 30 сл., 69, 479, 553
Молекулярно-массовое распределение (ММР) 23, 51, 53, 100, 120, 214 541, 551—553

Монодисперсные полимеры 31, 170, 433, 541
Мономеры, их синтез 22, 32 сл.
— кинетическая чистота 115, 245
— оценка активности 201—203, 231 сл.
— реактивные 39
Морозостойкость полимеров 279, 280, 510
Мочевино-альдегидные полимеры 46

Набухание полимеров 7, 464, 484, 486, 499, 556
Напряжение механическое 355—357, 448
— — критическое 411
— — распределение 418
— — рекристаллизации 454
Новолаки 302, 303, 408
Нуклеиновые кислоты 333—337, 570

Окисление полимеров 286, 616 626
Олигомеры (предполимеры) 8, 21, 169 263—265
Ориентированные полимеры 453 458 сл., 507
Отжиг полимеров 438, 457

«Память» полимеров 385
Параметр, взаимодействия 451, 495, 525 527
— растворимости 28, 510
Пасты полимерные 292
Пачки и пачечное строение 380, 434 сл.
Пенопласты 209, 287, 292, 314
Передача цепи 85, 104 сл., 153 166 248
— — константа 106, 113, 125
— — при блоксополимеризации 268, 273
— — при деполимеризации и деструкции полимеров 492
— — при привитой сополимеризации 274
— — при разветвлении 108, 153, 619
Перекиси
— как инициаторы 92, 97
— образование при деструкции 627, 629
— — при окислении мономеров 114
Переход «спираль — клубок» 236 450 579
Период идентичности 20 174, 426
Персистентная длина 369
Пламенное напыление 284
«Пластинки» (ламели) 437 сл.
Пластикаторы 292, 343, 509 сл.
Пластификация 292, 299, 509 сл., 515, 519
— каучука 621 643
Пластическое тело, идеальное 359
Плотнейшая упаковка принцип 434
Плотность упаковки макромолекул 26, 29
Поворотные (ротационные) изомеры 362
Податливость 356, 398
Получность (крип) 310, 384
Полиакрилаты 299—301, 316, 432
Полиакролеин 319, 609
Полиалломеры 270
Полиамиды (Анид, Нанлон) 46, 61, 213 215, 268, 277, 310 сл.
Полиарилаты 309
Поливинилацетат 247, 296
Поливинилены 205, 611
Потвинилмеркаптан 323
Потвиниловый спирт 256, 297
Поливинилхлорид 293
Поливинилфторид 293
Поливинилхлорид 18, 291, 513
Полидисперсность (полимолекулярность) 22, 31, 45 50 247
Полиизобутилен 285—286, 638
Полиамиды 47, 325
Поликонденсация 40 сл., 51, 197, 268, 520
— в растворе и эмульсии 79
— в твердой фазе 80
— на поверхности раздела фаз (межфазная) 76
Потикоординации реакция 327
Полимеризационно-деполимеризационное равновесие 168, 212, 232, 632

полимеризация 40—41
 — гетерогенная 248
 — гетерофазная 103, 117, 252, 256, 553
 — в жидких кристаллах 239
 — изомеризационная 154
 — в мономолекулярных слоях 261
 — в растворе 90, 248, 282, 285, 296, 299, 301
 — в твердой фазе 158, 257
 — гидродинамическая 213 сл.
 — ионизирующихся мономеров 241
 — ионная каталитическая 82, 145 сл., 163 сл., 215, 217, 229
 — клатратных соединений 178
 — миграционная 197, 206
 — на макромолекулярных матрицах 260
 — на свободных ионах 157, 164, 171, 177
 — псевдокатионная 156
 — роль давления 125 сл.
 — роль кислорода и примесей 113 сл.
 — скорость 103, 115, 118, 159—160, 250—258
 — стереоселективная 197
 — стереоселективная 197
 — ступенчатая 82, 148, 224
 — суспензионная 256
 — термическая 85
 — циклических окисей 218, 220
 — эмульсионная (латексная) 249 сл., 289, 291, 294, 299
 — — — стереоспецифическая 255
 Полимерные диэлектрики 560 сл.
 Полимерные стекла 299, 408, 411, 419
 Полимерные электролиты 571, 572, 574
 Полимерогомологи 22, 30, 48, 51
 Полимерография 455
 Полимеры, «гепаринизированные» 322
 — гребнеобразные 620
 — двумерные плоскостные 25, 348
 — диэзогактические (диатактические) 197
 — изотактические 174, 176, 193
 — кардовые 325
 — клешиевидные (полнхелатные) 326
 — «клеточные» 25, 321, 324
 — лиственные 24, 283, 308, 346, 384
 — неорганические 6, 345—351
 — оптически деятельные 195, 219
 — «паркетные» 25, 346
 — регулярные 12, 25, 285, 289
 — сферосодержащие 46, 323
 — сетчатые (трехмерные) 24, 44, 210, 223, 269, 302, 305
 — стереоблочные 176, 285
 — стереорегулярные 25, 173, 114, 190, 289
 — термостойкие 323, 612
 — термопластичные 70, 302
 — терморезистивные 70, 303, 322
 — триатактические 195
 — фосфоросодержащие 323
 — химически активные 299, 316, 609
 — циклических окисей 317
 Полиморфизм 441
 Полимолекулы 209, 315
 Полипептиды, синтез 221, 339—340
 Полипропилен 175, 198, 284—285
 Полисилоксаны 47, 320—322, 432
 Полистирол 247, 273, 286—288
 Политетрафторэтилен 277, 294
 Полиуретаны 207, 268, 312—314
 Полиформальдегид 318
 Полиоксиды 213, 268, 315—316
 Полиэфракрилаты (олигоэфракрилаты) 264, 269
 Полиэфирсульфоны 310
 Полиэферы 46, 65, 264, 306—310
 Полициклотримеризация 206
 Полупроводники полимерные 560, 569, 611
 Полиуролы 297
 Правило, антиблатности 235
 — молекулярной аддитивности 405
 — молярных долей 513
 — объемных долей 514
 — Эванса — Поляни — Семенова 234

Предел
 — вынужденной эластичности 412, 421
 — текучести (упругости) 360, 392
 Предельная температура полимеризации 127, 232, 633
 Пресс-порошки 303, 305, 313
 Прививка поверхность 267, 277, 591
 Привитые сополимеры 26, 274, 279, 519
 Противоионы 147, 150, 155, 166, 199
 Прочность полимеров механическая 413 сл., 465, 472, 475

Радикал-ионы 98, 151, 167
 Радиолит 90, 637 сл.
 Разветвление макромолекулы 44, 72, 71, 108, 224, 267, 282
 Разветвленность макромолекулы 109, 282, 546, 557, 620
 — — — коэффициент 70, 72
 Разрыв механический 360, 418, 421 сл., 466
 Растворение полимеров 464 сл.,
 — сегментальное 517
 Растворимость полимеров взаимная 515 сл.
 Растворители «плохие» и «хорошие» 482, 544, 554
 Растворы полимеров 7, 8, 433, 478 сл., 522
 — статистическая теория 494
 Регуляторы полимеризации 113, 255
 Редуликация 337
 Редокситы (редокс-полимеры) 593
 Резины и резолы 302—303
 Рекомбинация радикалов 94, 100—103, 119, 275, 432
 Релаксационные явления в полимерах 383 сл., 392 сл., 402, 406, 419—423, 466, 567, 618
 — — — при кристаллизации 445—448
 Релаксация химическая 618
 Реология 255
 Реплика 336
 Рои макромолекул 436
 Рибонуклеиновая кислота 333, 335
 Рост, макрорадикалов 99
 — цепи 84, 137, 151, 245

Самосклеивающиеся резины 323
 Самоармированные полимеры 441, 450
 Самоускорение радикальной полимеризации 102—103
 СВММ 473
 Сварка полимеров 284, 286, 518
 Свободный объем 127, 400, 484
 Свободносочленинные цепи 366
 Сегменты 368, 382, 523, 551
 Седimentация, скорость 539 сл.
 Сенсibilizаторы 88, 476
 Сефадек 546, 551
 Синергизм 504
 «Слабые» связи в макромолекуле 626
 Сокатализаторы 149 сл.
 Солватная оболочка 491 сл.
 Сополимеризация 129 сл., 199, 265 сл., 308
 — константы 131 сл., 138, 181, 199
 Сополимеры 21, 26, 79, 129, 134 сл., 203, 240, 274
 Спиральная конформация 175, 197, 336, 431, 558
 Стабилизаторы 55, 256, 292, 646 сл.
 Стабилизация внутренняя 291
 Стекла 298 сл., 407 сл.
 Стеклование полимеров 408, 513, 165, 567
 Стеклообразное состояние 370, 406
 Степень кристаллизации (кристалличности) 20, 284, 429
 — полимеризации 21, 32, 45, 49, 50, 63, 119, 189, 217
 — разветвленности 275, 284, 620
 — растяжения 356, 378
 — свободы 258, 364, 481
 — спиральности 558
 — электролитической диссоциации 572

Структура полимеров 430—449
— — разрушение 454—457
— — первичная и вторичная 336, 430
Студни 504
Суперпозиция, принцип 416
— температурно временная 394
Сферолиты 267 439 сл.
Схема Q — ϵ 140 202

Тейнохимический принцип 582
Текстолит 302, 305
Текстур диаграмма 428, 464
*Текучесть, жидкостей 400
— полимеров 286, 403
— «химическая» 643 646
Температура, плавления 444 448, 457
— стеклования полимеров 370, 381 сл., 407, 510 сл.
— текучести 370, 381 сл. 407, 510 сл.
— хрупкости 283, 294, 413, 421
Теория идеальной радикальной реакционно сти 140, 236
Теплота, кристаллизации 439
— поиконденсации 63
— полимеризации 211, 232 сл.
— растворения 490, 493, 516
Термогравиметрия 323 489
Термодинамика полимеризации 211 сл., 231 сл.
— растворения 488
Термомеханический метод 370, 445, 510
Термостабильность полимеров 231, 318, 320, 323 сл.
Термоэластоласты 279
Тета температура Флори и Фокса 496, 554
Течение вязкое 357, 385, 390 сл.,
— кривая 359, 404
— ламинарное 357, 502, 532
— полимеров механизм 402 сл.
— «химическое» 399, 643, 646
Тиксотропия 503
Турбидиметрия 207, 272, 552

Угол, диэлектрических потерь 563
— механических потерь (сдвига **фаз**) 387 сл.
Ультразвук 273, 640
Ультрафильтрация 529
Упругость, запаздывающая 392, 395
Уравнение, Аррениуса 101, 118, 233, **253**
— Бачинского 400
— бинарной сополимеризации 131
— Больцмана 373, 377
— Гаммета — Тафта 201, 239
— Карозера 45, 48—49, 54
— Колмогорова — Аврама 427, 444
— Максвелла 393
— Морзе 413
— Мунн — Ривлина 379
— Никольского 588
— Ньютона 357 сл., 391
— Смолуховского 101
— Флори 51
— Хаггинса 531
— Штаудингера 530 сл., 574
— Эйнштейна 433, 531
Устойчивость кинетическая 212, 233
Усталость 424, 645

Фазер диаграмма 429, 448
Фенолиз 624
Феноло-альдегидные полимеры (Фенопла- сты) 302 сл., 470
Ферменты (энзимы) 332 593, 608
Флуоресценции метод 466, 558
Формование полимеров 300, 406 450 505
Форполимер 224, 248, 299
Фотография на полимерах 467 611
Фототиз 637
Фотополимеризация 86, 117 120 138
Фотоупругость 462
Фотохромные полимеры 611
Фракционирование полимеров 141, 197, 547 сл.
Фторнитрозокаучук 295
Фторопласт (тефлон) 277, 294
Функциональность мономеров 40, 45, 49 сл., 62, 72

Хемиграфия 619
Химическая активация 242
«Химическое формование» 70, 77, 258, 303
Химические превращения полимеров 7, 595, 600, 640 сл.
Хлорин 392
Хрупкое разрушение 411, 419, 424, 433
 α -Химография 333

Целлюлоза 286, 341—344
— деструкция 13 сл., 625 631
Целлюлозоиноиты 342
Цементы 350
Центрифугирование в градиенте плотности 544
Ценные реакции 82 сл., 615, 627 сл.
Цепь, кинетическая 85, 119
— материальная 85, 121
Циакри 301
Циклизация полимеров 597, 612
Циклокаучук 612
Циклосилоксаны 320

Экструзия 282, 287
Эластомеры 7, 281, 286, 509
Эластоэометрия 528
Электрическая прочность 569
Электроосаждение 507 сл.
Электропроводность полимеров 568 сл.
Элементарная ячейка 426, 429
Энергия активации
— — вязкого течения 402 сл.
— — деструкции 629, 633
— — поликонденсации 59
— — полимеризации 88—103, 118, **123 150**, 216 253
Эпнтаксия 440
Эффект, конфигурационный 598
— надмолекулярный 601
— сопряжения 234 сл., 244
— сосуда 601 сл.
— экранирования 236 сл., 510, 513
Эффективность иницирования 87, 94

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) 16
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 15, 137, 177

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие	3
Условные обозначения	4
Глава I. Общие сведения о высокомолекулярных соединениях	5
Основныe отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных	6
Большие цепные молекулы и их строение	8
Высокомолекулярные соединения и различные типы полимеров	21
Влияние межмолекулярных сил на свойства высокомолекулярных соединений	27
Молекулярная масса высокомолекулярных соединений	30
Мономеры — исходные продукты для синтеза высокомолекулярных соединений	32
Получение полимеров из низкомолекулярных соединений	40
Литература	42
Глава II. Поликонденсация	43
Равновесная поликонденсация	43
Кинетика поликонденсации в расплаве	65
Совместная поликонденсация (сополиконденсация)	67
Особенности трехмерной поликонденсации	69
Неравновесная поликонденсация	76
Поликонденсация в твердой фазе	80
Литература	81
Глава III. Радикальная полимеризация	82
Ингибиторы и регуляторы	110
Роль кислорода и примесей при радикальной полимеризации	113
Скорость радикальной полимеризации	115
Влияние различных факторов на радикальную полимеризацию	117
Молекулярномассовое распределение при радикальной полимеризации	127
Сополимеризация	129
Литература	143
Глава IV. Ионная полимеризация	145
Катионная полимеризация	148
Анионная полимеризация	164
Стереорегулярные полимеры и ионнокоординационная полимеризация	173
Кинетика полимеризации на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта	188
Ионная сополимеризация	199
Литература	204
Глава V. Другие виды полимеризации	205
Полимеризация мономеров, содержащих тройную связь, карбонильных соединений и изоцианатов	205
Миграционная полимеризация	206
Полимеризация циклов	211
Полимеризация полиеновых мономеров	223
Литература	230
Глава VI. Зависимость реакционной способности винильных мономеров от их строения и некоторых других факторов	231
Литература	246
Глава VII. Практические методы осуществления процесса полимеризации	247
Литература	261
Глава VIII. Другие методы синтеза полимеров. Олигомеры, блок-сополимеры и привитые сополимеры	262
Литература	280
Глава IX. Наиболее важные синтетические и природные полимеры	281
Литература	351
Глава X. Физико-механические свойства полимеров. Фазовое состояние полимеров	355
Деформация полимеров	355

	Стр.
Гибкость цепных молекул и ее связь с физико-механическими свойствами полимеров	361
Релаксационные явления	383
Сочетание упругой деформации и течения	392
Вязкотекучее состояние полимеров	400
Стеклообразное состояние полимеров	406
Механическая прочность полимеров	413
Кристаллическое состояние полимеров	425
Ориентационные явления в полимерах	458
Композиционные полимерные материалы	470
Наполнители и их влияние на физико-механические свойства полимеров	476
Литература	478
Глава XI. Растворы высокомолекулярных соединений	478
Природа растворов высокомолекулярных соединений. Кинетика и термодинамика растворения	478
Концентрированные растворы высокомолекулярных соединений, структурообразование и студии	500
Пластификаторы и пластификация	509
Разбавленные растворы полимеров	520
Литература	522
Глава XII. Молекулярная масса полимеров. Форма макромолекулы	523
Методы определения молекулярных масс высокомолекулярных соединений	523
Фракционирование полимеров и кривые распределения по молекулярным массам	547
Методы определения формы макромолекулы	554
Литература	559
Глава XIII. Электрические свойства полимеров	560
Полимерные диэлектрики	560
Полнэлектролиты	570
Непосредственное преобразование химической энергии в механическую (хемомеханические процессы)	580
Ионообменные высокомолекулярные соединения (иониты)	582
Электрические дипольные моменты полимеров	593
Литература	594
Глава XIV. Химические превращения полимеров	595
Полимераналогичные превращения	605
Образование нелинейных полимеров и сеток	612
Деструкция полимеров	621
Старение полимеров и методы их защиты	644
Литература	650
Предметный указатель	651

Альфред Максович Шур

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Зав редакцией С. Ф. Кондрашкова
 Редактор А. В. Бородин
 Мл редакторы С. М. Ерохина, Т. С. Костян, Г.
 Л. С. Макаркина
 Художник В. В. Гарбузов
 Художественный редактор Т. М. Скворцова
 Технический редактор А. К. Нестерова
 Корректор С. К. Марченко

ИБ № 2050

Изд № Хим 626 Сдано в набор 11.01.80 Подп в печать 13.01.81 Формат 60×90^{1/16} Бум тип.
 № 3 Гарнитура литературная Печать высокая Объем 41 усл печ л 41,25 усл кр-отт.
 46 49 уч-изд л Тираж 15 000 экз Заказ № 78 Цена 1 р 80 к
 Издательство «Высшая школа», Москва, К 51, Неглинная ул., д. 29 14
 Типография изд-ва «Уральский рабочий», г. Свердловск, просп. Ленина, 49

СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ В ПОЛИМЕРЫ

