



Для  
высшей  
школы

*И.И. Тугов*  
*Г.И. Кострыкина*

# Химия и физика полимеров



3 330000 658688

2241

546  
7 81

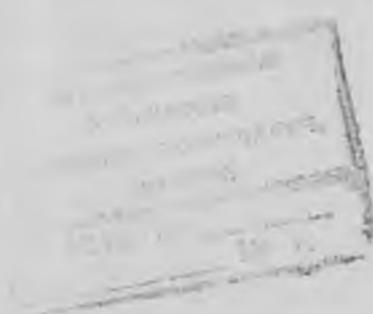
---



*И. И. Тугов  
Г. И. Кострыкина*

# **Химия и физика полимеров**

*Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей вузов*



**МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1989**

ББК 6П7.55

Т81

УДК 541.6 : [54+53](075.8)

Рецензенты: кафедры технологии пластмасс Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова и Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С. М. Кирова

Тугов И. И., Кострыкина Г. И.

Т81 Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1989. — 432 с.: ил.

ISBN 5—7245—0243—7

Даны современные представления о строении полимеров, особенностях их свойств (химических, физических и физико-химических), методах исследований структуры. Рассмотрена связь между строением полимеров и их основными свойствами. Описаны способы получения полимеров. Показана роль физико-химических процессов при переработке, эксплуатации и разрушении полимеров.

Для студентов химико-технологических специальностей при изучении курса «Химия и физика полимеров». Может быть использована для повышения квалификации работников, связанных с получением, переработкой и применением полимеров в народном хозяйстве.

Т  $\frac{1706000000-075}{050(01)-75}$  75—89

ББК 6П7.55

ISBN 5—7245—0243—7

© Издательство «Химия», 1989 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Глава 1. Структура полимеров . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1. Структура макромолекулы . . . . .	9
1.1.1. Химическое строение . . . . .	9
1.1.2. Молекулярная масса . . . . .	23
1.1.3. Конфигурация макромолекул . . . . .	28
1.1.4. Конформация, размеры и форма макромолекул . . . . .	37
1.2. Надмолекулярная структура . . . . .	48
1.2.1. Надмолекулярная структура аморфных полимеров . . . . .	51
1.2.2. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров . . . . .	54
1.2.3. Ориентированное состояние полимеров . . . . .	64
1.2.4. Структурная модификация . . . . .	67
1.3. Методы исследования структуры полимеров . . . . .	68
1.3.1. Исследование структуры макромолекулы . . . . .	69
1.3.2. Исследование надмолекулярной структуры . . . . .	85
1.4. Гибкость полимеров . . . . .	89
1.4.1. Термодинамическая гибкость . . . . .	91
1.4.2. Кинетическая гибкость . . . . .	95
<i>Контрольные вопросы . . . . .</i>	105
<b>Глава 2. Получение полимеров . . . . .</b>	<b>106</b>
2.1. Полимеризация . . . . .	107
2.1.1. Радикальная полимеризация . . . . .	111
2.1.2. Сополимеризация . . . . .	120
2.1.3. Ионная полимеризация . . . . .	121
2.1.4. Ионно-координационная полимеризация . . . . .	136
2.2. Поликонденсация . . . . .	144
<i>Контрольные вопросы . . . . .</i>	154
<b>Глава 3. Химические превращения полимеров . . . . .</b>	<b>155</b>
3.1. Особенности химических реакций полимеров . . . . .	155
3.2. Химические превращения, не вызывающие изменения степени полимеризации . . . . .	163
3.2.1. Внутримолекулярные превращения . . . . .	163
3.2.2. Полимераналогичные превращения . . . . .	168
3.3. Реакции, приводящие к изменению молекулярной массы . . . . .	172
3.3.1. Соединение (сшивание) макромолекул . . . . .	172
3.3.2. Отверждение . . . . .	179
3.4. Реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации и молекулярной массы . . . . .	190
3.4.1. Химическая деструкция . . . . .	192
3.4.2. Физическая деструкция . . . . .	198
3.5. Старение и стабилизация полимеров . . . . .	222
<i>Контрольные вопросы . . . . .</i>	225

<b>Глава 4. Физические и фазовые состояния и переходы</b>	<b>226</b>
4.1. Стеклообразное состояние и стеклование	232
4.1.1. Теории стеклования	234
4.1.2. Методы определения температуры стеклования	238
4.1.3. Влияние структуры полимера на температуру стеклования	239
4.2. Высокоэластическое состояние	241
4.3. Вязкотекучее состояние	253
4.3.1. Механизм течения	254
4.3.2. Влияние структуры полимера на температуру текучести	257
4.4. Релаксационные процессы в полимерах	259
4.5. Фазовые переходы	267
4.5.1. Механизм кристаллизации	268
4.5.2. Плавление кристаллов	273
4.5.3. Влияние напряжения на кристаллизацию	274
4.5.4. Влияние структуры полимера на кристаллизацию	276
<i>Контрольные вопросы</i>	279
<b>Глава 5. Физические свойства полимеров</b>	<b>280</b>
5.1. Механические свойства	280
5.1.1. Деформационные свойства	280
5.1.2. Прочностные свойства	316
5.2. Теплофизические свойства	352
5.2.1. Теплоемкость	352
5.2.2. Теплопроводность	357
5.2.3. Температуропроводность	363
5.2.4. Тепловое расширение	365
5.3. Электрические свойства	368
5.3.1. Свойства полимерных диэлектриков	369
5.3.2. Свойства полимерных полупроводников и электропроводящих материалов	383
5.3.3. Свойства полимерных электретов	387
<i>Контрольные вопросы</i>	391
<b>Глава 6. Истинные растворы полимеров и коллоидные системы</b>	<b>393</b>
6.1. Истинные растворы	394
6.1.1. Набухание	394
6.1.2. Термодинамика растворения	400
6.1.3. Термодинамическое сродство полимера и наполнителя	402
6.1.4. Фазовое равновесие в системе полимер — растворитель	406
6.1.5. Свойства растворов полимеров	411
6.2. Коллоидные системы	414
6.2.1. Дисперсии и эмульсии	415
6.2.2. Студни	416
6.2.3. Смеси полимеров с пластификаторами	418
6.2.4. Смеси полимеров	422
6.2.5. Наполненные полимеры	425
<i>Контрольные вопросы</i>	428
<b>Список рекомендуемой литературы</b>	<b>429</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Можно без преувеличения сказать, что химия, физика, физико-химия полимеров — одни из наиболее быстро развивающихся областей науки. Начав существовать как самостоятельный раздел химической науки в 30-х годах нашего столетия, химия и физика полимеров достигли в настоящее время высокого уровня развития. Крупнейшие отрасли промышленности: резиновой, пластических масс, химических волокон, пленок, лаков и клеев, электроизоляционных материалов — перерабатывают и применяют полимеры. Развитие практически любой отрасли народного хозяйства сегодня невозможно без применения полимеров.

Широкое использование и высокие темпы роста производства полимеров обусловлены, в первую очередь, разнообразием их физических, химических и механических свойств. Для направленного изменения свойств, т. е. для установления связи состав — структура — свойства, необходимо владеть знаниями о структуре полимеров и способах ее регулирования в процессе синтеза. Решение этой задачи требует серьезного анализа и обобщения обширной информации в области химии и физики полимеров, накопленной за последние годы. Отбирая эту информацию для учебного пособия, авторы руководствовались тем, что в какой бы области полимерной науки и технологии ни работал специалист, он должен владеть знаниями не только в этой области. Действительно, современный химик-синтетик должен знать не только методы синтеза мономеров и полимеров, но и хорошо разбираться в том, как свойства получаемого им полимера зависят от химической природы исходных веществ — мономеров. Исследователь, занимающийся физикой и механикой полимеров, должен иметь четкое представление об их химическом строении. Наконец технолог, работающий в области переработки полимеров, должен знать и химию полимеров, и их физические и эксплуатационные свойства, а также свойства их растворов.

В предлагаемом учебном пособии изложены современные представления о структуре полимеров, особенностях их свойств, способах регулирования структуры. В отличие от других пособий по химии и физике полимеров описаны методы исследования структуры полимеров, большое внимание уделено их теплофизическим и электрическим свойствам. Рассмотрены способы получения полимеров, а также направленной физической и химической модификации их с целью создания материалов с требуемыми свойствами. В конце каждой главы даны контрольные вопросы, которые помогут студентам в усвоении пройденного материала.

## СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

*Полимеры* — это природные и синтетические соединения, молекулы которых, как следует из их названия (*поли* — много, *мера* — часть), состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

Группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера, называется *составным звеном*. Составное звено, которое многократно повторяется, называют *повторяющимся составным звеном*, а группы на концах цепи — *концевыми группами*. Молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп, называется *макромолекулой*.

Вещества, из которых образуется полимер, называют *мономерами* (*моно* — один). Если при получении полимера мономер полностью входит в его состав, то составное повторяющееся звено является *мономерным звеном*. Если же получение полимера сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, например воды, газов, то строение составного (или повторяющегося составного) звена будет отличаться от строения мономера и называть такое звено мономерным нельзя.

Полимеры, полученные из одного мономера, называются *гомополимерами*, а из двух или более — *сополимерами*.

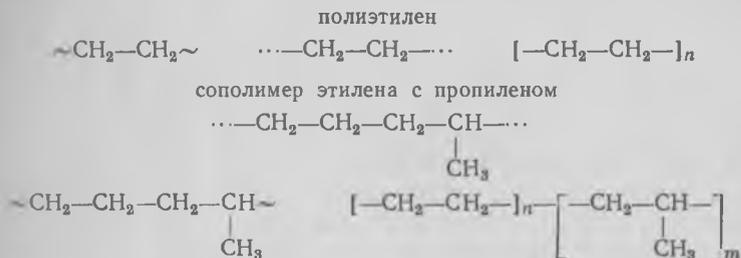
Число повторяющихся звеньев ( $n$ ) можно варьировать в широких пределах — от десятков до десятков тысяч. Как правило, в одном полимере содержатся макромолекулы различной длины, т. е. с разным числом составных повторяющихся звеньев.

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста числа повторяющихся звеньев. При этом заметно изменяются физические и химические свойства, но при достижении определенного значения  $n$  они перестают изменяться, несмотря на дальнейшее увеличение числа звеньев. С этого момента соединение становится полимером. Таким образом, полимер — это соединение, построенное из многократно повторяющихся одного или более составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями, число которых достаточно для проявления комплекса свойств, остающихся практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев.

Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают вещества, называемые *олигомерами* (*олиго* — немного). Они проявляют свойства, характерные как для мономеров, так и для полимеров; при добавле-

или удалении одного или нескольких повторяющихся звеньев наблюдается заметное изменение некоторых их свойств. Число повторяющихся звеньев у олигомеров невелико — несколько единиц или десятков.

Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой *поли-*, а олигомеров — с приставкой *олиго-*. Химическая формула полимера (олигомера) может быть изображена несколькими способами, например:



При одинаковом химическом строении низкомолекулярных соединений и полимеров последние обладают рядом особенностей:

полимер может существовать только в конденсированном твердом или жидком состоянии; переход в газообразное состояние невозможен без разрыва молекулы;

растворы полимеров (даже разбавленные) имеют очень высокую вязкость, значительно превышающую вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных веществ;

скорость растворения полимеров существенно меньше и растворению, как правило, предшествует набухание; существует ряд полимеров, которые вообще не растворяются, а только набухают;

при удалении растворителя полимер выделяется не в виде кристаллов, как низкомолекулярное соединение, а в виде пленки;

полимеры можно переводить в ориентированное состояние: например, продавливанием через фильеры можно получить волокна;

для некоторых полимеров (эластомеров) характерны большие обратимые деформации, во много раз превосходящие упругую деформацию низкомолекулярных материалов;

химические реакции полимеров отличаются от аналогичных реакций низкомолекулярных веществ скоростью и протеканием большого числа побочных реакций; свойства полимеров резко изменяются при действии очень небольших количеств реагента.

Специфические свойства полимеров обусловлены особенностями их структуры, знание основных параметров которой необходимо для создания научно обоснованных методов их регулирования.

*Структурой* полимера (как любой сложной системы) называют устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними. Каждый структурный элемент в любом теле подвержен одновременному воздействию многочисленных, непрерывно изменяющихся по величине и направлению сил (электрических, магнитных, механических и др.), вызывающих притяжение или отталкивание этих элементов друг от друга. Находясь в непрерывном (броуновском) движении, каждая структурная единица стремится занять наиболее выгодное, «удобное» равновесное положение, характеризующееся минимальной энергией и максимальной неупорядоченностью, соответствующей максимальной энтропии.

В газах структурной единицей являются атомы, поведение которых подчиняется движениям электронов и управляется законами квантовой механики. В низкомолекулярных жидкостях и твердых телах структурной единицей становятся молекулы, движения которых зависят от взаимодействия не только электронов составляющих их атомов, но и комбинаций атомов и самих молекул друг с другом.

В полимерных телах структурными элементами являются макромолекулы. Движение каждого атома в мономерном звене, каждого мономерного звена в макромолекуле и каждой макромолекулы зависит от совокупности сил, действующих на электронном, атомном, молекулярном уровнях в каждое данное мгновение.

Так же, как атомы и молекулы, находящиеся в непрерывном движении, макромолекулы стремятся занять наиболее энергетически выгодное, равновесное положение друг относительно друга, образуя так называемую *надмолекулярную структуру*.

При рассмотрении структуры полимеров необходимо учитывать:

строение концевых групп, отличающихся от строения основного повторяющегося звена; для полимеров высокой молекулярной массы это несущественно, но для олигомеров достаточно заметно;

неоднородность по химическому составу, т. е. разноразность полимеров вследствие протекания побочных реакций при их получении;

неоднородность по числу повторяющихся составных звеньев, обусловленную статистическим характером протекания реакций получения полимера;

различное пространственное расположение звеньев в макромолекуле;

надмолекулярную структуру.

Рассмотрим структуру полимера на молекулярном (т. е. структуру макромолекулы) и надмолекулярном уровнях.

## 1. СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Структура макромолекулы — это сложное понятие, включающее химическое строение, длину и распределение по длинам и молекулярным массам, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

### 1.1.1. Химическое строение

Характеристикой химического строения макромолекулы является химическое строение ее повторяющегося составного звена. По химическому строению повторяющегося звена полимеры делятся на органические, неорганические и элементоорганические.

*Органические* полимеры содержат в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. В боковые группы могут входить водород, галогены, соединенные непосредственно с углеродом, или атомы других элементов, непосредственно не соединенных с углеродом основной цепи.

*Неорганические* полимеры состоят из неорганических атомов и не содержат органических боковых радикалов.

*Элементоорганические* полимеры — это соединения, макромолекулы которых наряду с атомами углерода содержат неорганические фрагменты. По составу главных цепей их делят на три группы:

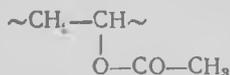
соединения с неорганическими цепями, обрамленные боковыми органическими группами;

соединения, в главной цепи которых находятся атомы углерода, а боковые группы содержат любые другие атомы, за исключением азота, серы, кислорода и галогенов, соединенных непосредственно с атомом углерода;

соединения с органонеорганическими цепями.

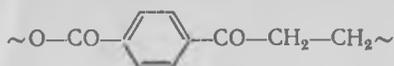
Соединения каждого класса можно разделить на *гомоцепные* и *гетероцепные*. У гомоцепных соединений цепи построены из атомов одного элемента, у гетероцепных — на разных.

При делении на гомоцепные и гетероцепные полимеры состав боковых групп не учитывают. Например, в поливинилацетате группы —CO—O— находятся в боковых ответвлениях



а главная цепь макромолекулы полимера образована только из атомов углерода, и поэтому это соединение относится к гомоцепным производным предельных углеводородов, имеющим боковые сложноэфирные группы. В полиэтилентерефталате груп-

пы  $-\text{CO}-\text{O}-$  входят в состав главной цепи, которая состоит из атомов углерода и кислорода



поэтому его относят к кислородсодержащим гетероцепным соединениям.

*Органические гомоцепные полимеры* — это обычно карбоцепные соединения, главные цепи которых построены из атомов углерода. Они делятся на алифатические (предельные и непредельные) и ароматические углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры и т. д.:

#### Алифатические предельные

Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{CH}_3$
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{OH}$
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$
Полиакролеин	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}=\text{CH}$
Поливинилметилкетон	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$
Поливиниламин	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{NH}_2$
Полинитроэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{NO}_2$
Полиакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$
Полиметилакрилат	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$
Полиакриламид	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
	 $\text{C}\equiv\text{N}$

### Алифатические непредельные



### Ароматические



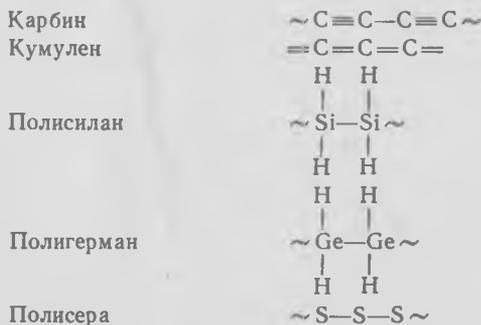
### Жирноароматические



*Неорганические гомоцепные* полимеры получены только из элементов III—VI групп Периодической системы, наибольшее практическое значение имеют полимеры, состоящие из элементов IV и VI групп. С увеличением номера ряда внутри каждой группы возрастает степень делокализации и обобщения электронов, резко снижается энергия  $\sigma$ -связей между атомами одного и того же элемента, т. е. способность элементов к образованию прочных связей.

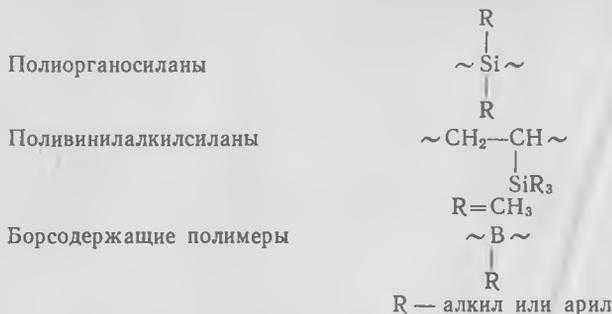
Отсутствие органических обрамляющих боковых групп также оказывает существенное влияние на свойства неорганических макромолекул. В органических полимерах электронные орбитали атомов боковых групп защищают главную цепь от атаки нуклеофильных или электрофильных агентов, определяют характер межмолекулярных взаимодействий. В неорганических высокомолекулярных соединениях этот эффект не проявляется.

Ниже приведены названия и формулы некоторых гомоцепных неорганических полимеров:



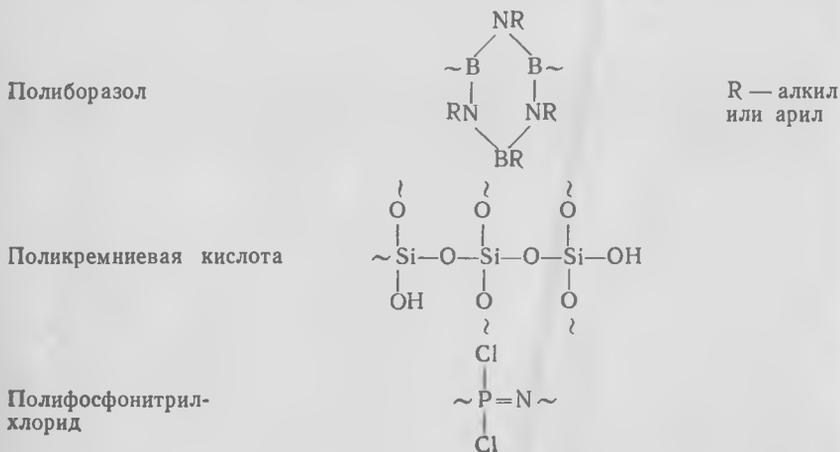
Число гомоцепных неорганических полимеров довольно ограничено, большее распространение получили *гомоцепные элементоорганические* полимеры, состоящие из неорганических цепей, обрамленных органическими радикалами,

или из органических цепей (карбоцепные) с боковыми элементоорганическими группами:



Органические гетероцепные полимеры делят на классы в зависимости от природы функциональной группы, повторяющейся в главной цепи; соответственно различают кислород-, азот-, серусодержащие соединения и др. Они могут быть алифатическими или ароматическими в зависимости от того, алифатические или ароматические группировки находятся между функциональными группами. В табл. 1.1 приведены представители органических гетероцепных полимеров.

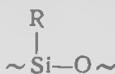
Неорганические гетероцепные полимеры построены из атомов элементов групп III (B, Al), IV (Si, Ge, Te, Pb, Sn), V (P, As, Sb) и VI (S, Se, Te), а также кислорода и азота; возможны также сочетания элементов III группы с P, а V — с B. Ниже приведены некоторые представители этих полимеров:



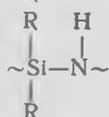
Большую группу гетероцепных полимеров образуют элементоорганические соединения, из которых наибольшее практическое значение имеют полимеры, состоящие из неорганических цепей с органическими боковыми группами. К ним относятся кремнийсодержащие полимеры, главные цепи которых состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, азота, серы, металлов и т. д.

К наиболее распространенным кремнийорганическим полимерам относятся следующие:

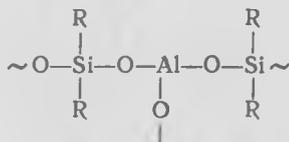
Полиорганосилоксаны



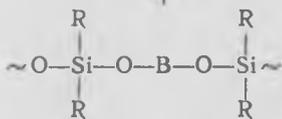
Полиорганосилазаны



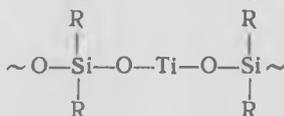
Полиалюмоорганосилоксаны



Полиборорганосилоксаны

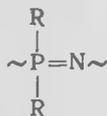


Полититанорганосилоксаны



Полимеры, содержащие в основной цепи третий гетероатом — металл, называются полиметаллоорганосилоксанами.

К гетероцепным элементоорганическим полимерам с неорганическими цепями относятся и полиорганофосфазены:

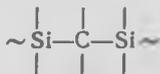


Полимеры с органонеорганическими цепями могут быть построены из атомов углерода, кремния и т. д. К ним относятся:

Полякарбораны



Поликарбосиланы



Поликарбосилоксаны

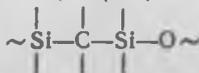
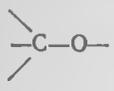
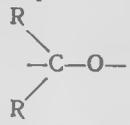
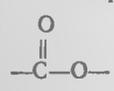
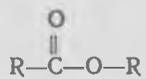
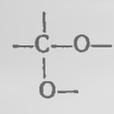
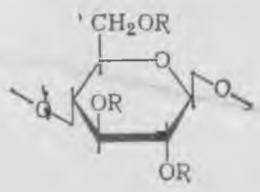
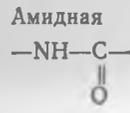
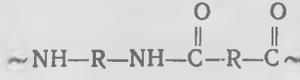
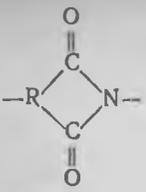
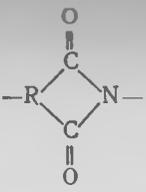
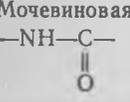
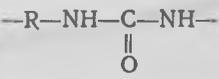
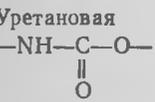
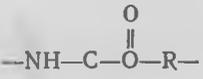
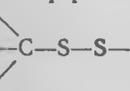
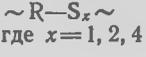
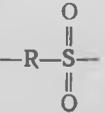
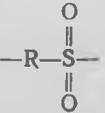
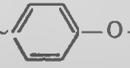
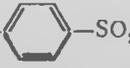


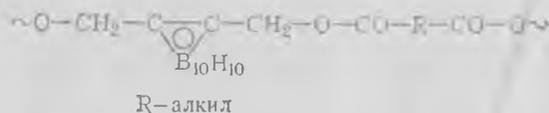
Таблица 1.1. Гетероцепные полимеры различных классов

Функциональная группа	Полимер		
	название класса	строение звена	представители
<b>Кислородсодержащие</b>			
Простая эфирная 	Простые полиэфиры		Полиметиленоксид ~CH <sub>2</sub> -O~ Полиэтиленоксид ~CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O~
Сложноэфирная 	Сложные полиэфиры		Полиэтилентерефталат ~CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CO-  -CO-O~
<b>Азотсодержащие</b>			
Ацетальная 	Ацетали		Целлюлоза
Амидная 	Полиамиды		Полигексаметиленадипамид ~NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NHCO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO~
Имидная 	Полиимиды		Полипропиленглицимид
Мочевинная 	Полимочевина		Полинонаметиленмочевина ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -NH-C-NH~
Уретановая 	Полиуретаны		~(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ~
<b>Серусодержащие</b>			
Тиоэфирная 	Полисульфиды		Полиэтиленсульфид ~CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S~
Сульфоная 	Полисульфоны		Поли- <i>pp'</i> -оксидифенилсульфон ~  -O-  -SO <sub>2</sub> -  ~ Полиоктенсульфон ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -SO <sub>2</sub> ~

В поликарбосиланах и поликарбосилоксанах между атомами кремния могут располагаться алифатические или ароматические звенья:



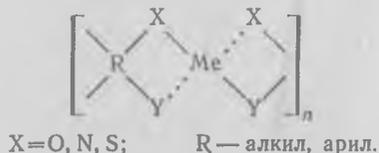
Соединения с органическими цепями и боковыми элементоорганическими радикалами имеют главные цепи, построенные из углерода и серы или углерода и азота, углерода и кислорода, а боковые группы — из кремния, фосфора, бора, олова, свинца. Примером может служить полиметилен-2-карборамилметилакрилат:



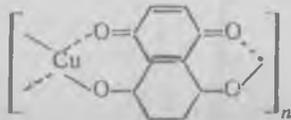
Рассмотренные выше полимеры и олигомеры состоят в основном из повторяющихся составных звеньев, в которых атомы соединены химическими ковалентными связями. Существуют также полимеры, звенья которых представляют собой внутримолекулярные циклы, образованные ионом металла (комплексобразователь) и внутрисферным заместителем (лиганд). Связь между ними осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи (побочная валентность) и ионной связи (главная валентность).

Акцептором электронов являются металлы практически всех групп Периодической системы, кроме пятой. Донорами служат атомы, способные отдавать электроны для образования связи (O, N, S, F, Cl). Эти полимеры получили название *координационных, внутрикомплексных, хелатных, клешневидных*. Они относятся к гетероцепным полимерам, в зависимости от строения цепи могут быть органическими и неорганическими.

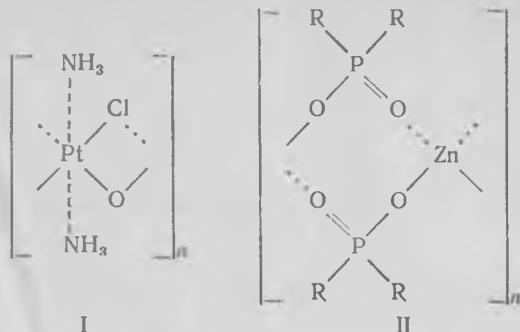
К органическим относят полимеры, основная цепь которых содержит внутрикомплексные циклы, состоящие из органических лигандов:



Примером может служить полимер нафтазарина с медью:



Неорганические полимеры не имеют в основной цепи атомов углерода, а обрамляющие группы могут быть неорганическими (I) или органическими (II)



Таким образом, на примере рассмотренных типичных представителей различных классов полимеров показано, что, несмотря на различную природу атомов в повторяющихся звеньях, их объединяет общее: связи между атомами и между звеньями являются химическими или координационными. Они имеют длину 0,1—0,2 нм и высокую энергию\*.

Ниже приведены значения энергии  $\sigma$ -связей (кДж/моль) в некоторых гомо- и гетеросоединениях:

Si—Si	189	C—C	336
Si—C	241	C—B	420
Si—S	256	B—B	257
Si—O	373	C—S	258

Химические связи в макромолекуле по энергии значительно превышают любые другие связи между структурными единицами:

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
Химическая		Водородная	До 50
ионная	590—1050	Дисперсионная	До 40
ковалентная	До 710	Ориентационная	До 20
металлическая	110—350	Индукционная	До 2

От природы атомов в звеньях зависит не только энергия связей, но и их полярность. Эти показатели являются очень низкими, поскольку определяют ряд эксплуатационных свойств полимеров, например стойкость к действию высоких температур, агрессивных сред, электрические свойства и др.

\* Энергия связи — это энергия, выделяющаяся при образовании данной связи, или энергия, необходимая для диссоциации данной связи.

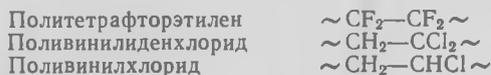
В зависимости от полярности связей полимеры делят на неполярные и полярные. Количественно степень полярности оценивается дипольным моментом  $\mu_0$  (Кл·м), равным произведению заряда  $q$  на расстояние  $r$  между зарядами. Ниже приведены значения дипольных моментов ряда производных метана  $\text{CH}_3\text{—X}$ , содержащих полярные группы (X):

X	$\mu_0 \cdot 10^{30}$ , Кл·м	X	$\mu_0 \cdot 10^{30}$ , Кл·м
$\text{CH}_3$	0,00	Cl	6,104
$\text{CH}=\text{CH}_2$	1,167	$\text{COCH}_3$	9,640
$\text{OCH}_3$	4,302	CN	13,142
ОН	5,637	$\text{NHCOCH}_3$	13,743
$\text{COOCH}_3$	5,737	$\text{SO}_2\text{CH}_3$	14,810

Дипольный момент макромолекулы равен векторной сумме дипольных моментов полярных групп, распределенных вдоль цепи.

К неполярным полимерам относят, например, органические карбоцепные алифатические полимеры: полиэтилен, полипропилен, полиизопрен, полибутадиен, полиизобутилен. Их дипольный момент равен или близок нулю. Полярные полимеры содержат в составе повторяющегося звена группы с полярными связями ( $\text{C—OH}$ ,  $\text{C—COOH}$ ,  $\text{C—NH}_2$ ,  $\text{C—CN}$ ,  $\text{C—Cl}$ ), и их дипольный момент отличен от нуля. К полярным полимерам относятся, например, поливиниловый спирт, целлюлоза, крахмал, содержащие большое количество групп ОН, полинитрилоакрил, поливинилхлорид и др.

Полярность полимера зависит и от симметричности расположения полярных групп в повторяющемся составном звене. При симметричном их расположении электрические поля компенсируются и  $\mu_0$  таких полимеров равен нулю. Сравним три полимера:



Первый является неполярным, несмотря на наличие сильно полярных групп  $\text{C—F}$ , поскольку эти группы расположены симметрично. Полярность второго и третьего полимеров выше, так как электронная плотность смещена к группе  $\text{C—Cl}$ , причем ввиду меньшей компенсации электрических полей поливинилхлорид является более полярным полимером.

Ниже приведены значения дипольных моментов  $\mu$  некоторых полимеров при температуре 293—298 К (растворитель для

всех полимеров, кроме поливинилхлорида толуол, для поливинилхлорида диоксан):

	$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м		$\mu \cdot 10^{30}$ , Кл·м
Полиизопрен	0,934	Полихлоропрен	4,837
Поливинилизобутиловый эфир	3,569	Поливинилхлорид	5,3704—5,6039
Полиэтиленоксид	3,636	Поливинилацетат	6,1042
Полиметилметакрилат	4,503		

Поскольку каждая структурная единица цепи содержит электроны и положительно заряженные ядра, она обладает локальным электрическим полем, которое оказывает влияние на соседние структурные элементы. В результате этого между химически несвязанными атомами, принадлежащими одной макромолекуле или разным, возникает взаимодействие, проявляющееся в притяжении и отталкивании. Назовем это взаимодействие физическим. На большом расстоянии между несвязанными атомами действуют силы притяжения, но при достаточном сближении (исключая возможность химического взаимодействия) проявляются силы отталкивания. В результате атомы располагаются на некотором расстоянии, характеризующемся минимальной потенциальной энергией. Для многих органических соединений эти расстояния составляют 0,3—0,5 нм. Таким образом, физические связи внутри макромолекул или между ними, так же как и в низкомолекулярных веществах, имеют электрическую природу. Их образование не сопровождается смещением или переходом электронов и происходит на расстояниях, превышающих длину химических связей, т. е. для этих связей характерно дальнее действие.

В зависимости от строения молекул между ними могут проявляться дисперсионные, ориентационные и индукционное взаимодействие. *Дисперсионные* связи образуются между молекулами любой структуры и обусловлены возникновением мгновенных диполей в атомах и молекулах при вращении электронов вокруг ядер.

Для полярных молекул наряду с дисперсионным взаимодействием характерно диполь-дипольное, или *ориентационное*, взаимодействие. При взаимодействии полярных молекул (диполей) с неполярными последние могут поляризоваться в поле диполей. Между постоянными и наведенным диполями возникают силы, называемые *индукционными*. Энергия дисперсионных ( $U_d$ ), ориентационных ( $U_{ор}$ ) и индукционных ( $U_{ин}$ ) связей может быть оценена из соотношений:

$$U_d = -3U_{н1}U_{н2}\alpha_1\alpha_2/[2r^6(U_{н1}+U_{н2})]; \quad (1.1)$$

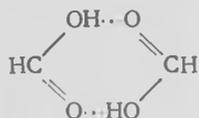
$$U_{ор} = -3\mu^2\mu^2/(3kTr^6); \quad (1.2)$$

$$U_{ин} = -2\mu^2\epsilon/r^6, \quad (1.3)$$

где  $U_{n1}, U_{n2}$  — энергии ионизации молекул;  $\alpha_1, \alpha_2$  — поляризуемость;  $r$  — расстояние между молекулами;  $\mu_1, \mu_2$  — дипольные моменты;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

Как следует из приведенных уравнений, энергия связей возрастает с повышением поляризуемости и дипольного момента, практически не зависит от температуры (за исключением ориентационного взаимодействия) и резко уменьшается с ростом расстояния между атомами.

Промежуточное положение между физическими и химическими связями занимает *водородная связь*. Она образуется между электроотрицательными атомами (обычно F, O, N, реже Cl, S) и атомами водорода (связь обозначается тремя точками):



Длина ее 0,24—0,32 нм, энергия в зависимости от природы атомов изменяется от 17 до 50 кДж/моль:

C—H ... O	17—26
O—H ... O	25—50
C—H ... N	26—33
F—H ... F	27

При образовании единичных физических связей уровень физического взаимодействия можно оценить по соотношениям (1.1)—(1.3). В полимерах вследствие цепного строения макромолекул вероятность физических контактов повышается. Потенциальная энергия  $i$ -й макромолекулы  $U_i(r)$  при взаимодействии с  $N$  молекулами, расположенными на расстоянии  $r_i$  от нее, суммируется:

$$U(r) = \sum_{i=0}^{r_i=\infty} U_i(r). \quad (1.4)$$

Поэтому суммарная энергия межмолекулярного физического взаимодействия даже для неполярных молекул может достигать существенных значений, а для полярных — стать соизмеримой с энергией химических связей или даже превосходить ее.

Мерой интенсивности межмолекулярного физического взаимодействия является плотность энергии когезии (ПЭК). Она эквивалентна работе удаления взаимодействующих молекул или атомов на бесконечно большое расстояние, что равносильно испарению или возгонке. ПЭК равна потенциальной энергии единицы объема вещества:

$$\text{ПЭК} = -E/V = -N_A E_0/V, \quad (1.5)$$

где  $E$  — мольная потенциальная энергия вещества;  $V$  — мольный объем;  $N_A$  — число Авогадро;  $E_0$  — потенциальная энергия одной молекулы.

Иногда для оценки энергии когезии используют показатель, называемый параметром растворимости  $\delta_r$  [(Дж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]:

$$\delta_r = \sqrt{E/V}. \quad (1.6)$$

Для низкомолекулярных веществ его обычно определяют по величине теплоты испарения вещества или поверхностного натяжения. Для полимеров эти методы неприменимы, поскольку полимеры нелетучи и имеют высокую вязкость. Поэтому ПЭК для полимеров определяют косвенными методами, в частности по свойствам системы полимер—растворитель. Обычно за  $\delta_r$  полимера принимают  $\delta$  жидкости, которая является наилучшим растворителем этого полимера. (Лучшим считается тот растворитель, в котором степень набухания максимальна при условии отсутствия теплового эффекта смешения и изменения объема системы.)

Если в системе проявляются не только дисперсионные силы, но и ориентационные, индукционные, водородные, то вводят понятие о трехмерном параметре растворимости  $\delta_T$ :

$$\delta_T = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_{op}^2 + \delta_v^2}, \quad (1.7)$$

где  $\delta_d$ ,  $\delta_{op}$ ,  $\delta_v$  — параметры растворимости, учитывающие дисперсионное ( $\delta_d$ ) ориентационное и индукционное ( $\delta_{op}$ ) взаимодействия и образование водородных связей ( $\delta_v$ ).

В табл. 1.2 приведены значения  $\delta_r$  для некоторых растворителей. Определяя  $\delta_p$  полимера по  $\delta_r$  растворителя, необходимо учитывать тип связей, которые образует полимер с растворителем.

Параметр растворимости полимера определяют и расчетным путем, исходя из условия аддитивности сил взаимодействия отдельных атомных групп и радикалов и предполагая, что силы взаимодействия в повторяющемся звене полимера аналогичны силам, действующим в низкомолекулярном соединении. Значение  $\delta_p$  может быть вычислено по формуле Смолла:

$$\delta_p = (\Sigma G_i)/V = (\rho_p \Sigma G_i)/M_{зв}, \quad (1.8)$$

где  $\Sigma G_i$  — сумма констант притяжения отдельных групп;  $\rho_p$  — плотность полимера;  $M_{зв}$  — молекулярная масса повторяющегося составного звена (значения  $G_i$  для некоторых групп приведены в табл. 1.3).

Таблица 1.2. Параметры растворимости  $\delta_r$  [(МДж/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>] некоторых растворителей

Растворитель	$\delta_d$	$\delta_{op}$	$\delta_v$	$\delta_T$
Ацетон	16,15	10,86	7,24	20,75
Бензол	19,5	1,07	2,13	19,43
Гексан	15,42	0	0	15,42
Диоксан	19,81	1,92	7,67	20,72
Изопропилацетат	15,66	3,83	7,88	17,47
Ксилол	18,42	1,07	3,20	18,74
Пропанол	16,51	7,03	18,11	25,35
Толуол	18,79	1,49	2,13	18,98
Хлорбензол	19,77	4,47	2,13	20,26
Хлороформ	18,42	3,20	5,96	19,68
Циклогексан	17,42	0	0	17,42
Циклогексанон	18,42	8,73	5,33	19,70
Тетрахлорид углерода	18,42	0	0	18,42
Этилацетат	15,85	5,54	9,59	19,26
Этилбензол	18,53	0,64	1,49	18,74

Таблица 1.3. Константы притяжения некоторых групп ( $G_i$ ) при 25°C

Группа	$G_i$ , (мкДж·м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Группа	$G_i$ , (мкДж·м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
	-190	-CF <sub>2</sub> -	307
	39	-CF <sub>3</sub>	560
	57	-Cl	510—550
-CH=	227	-Br	695
-CH <sub>2</sub> -	231	-I	869
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1503	-O- (простые эфиры)	143
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1345	-CO- (кетоны)	562
=CH <sub>2</sub>	388	-CO-O- (сложные эфиры)	634
-CH <sub>3</sub>	438	-S- (сульфиды)	460
	40—60	CN	838
	454	SH	644
	583		

Этой формулой можно пользоваться для оценки  $\delta_n$  с большой точностью в основном для неполярных и малополярных полимеров. Особенно большая погрешность получается в случае образования водородных связей. В табл. 1.4 приведены значения  $\delta_n$  некоторых полимеров.

Для разноразмерных полимеров при расчете  $\delta_n$  необходимо учитывать содержание и структуру аномальных звеньев, а для олигомеров — число и тип концевых групп.

Итак, в полимерах наряду с химическими связями внутри повторяющихся составных звеньев и между ними существует сетка из физических связей. Эти связи подвижны, так как возникают при сближении атомов и разрушаются при их удалении. Поскольку любая система находится в тепловом движении,

Таблица 1.4. Параметры растворимости  $\delta_n$  некоторых полимеров

Полимер	$\delta_n$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Полимер	$\delta_n$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Политетрафторэтилен	12,7	Полипропилен	18,8—19,2
Полидиметилсилоксан	14,9—15,5	Полиметилметакрилат	18,6—19,4
Полиэтилен	15,7—17,0	Поливинилацетат	19,2—19,6
Полиизобутилен	15,9—16,6	Поливинилхлорид	19,2—20,6
Полиизопрен	16,2—17,0	Полиэтилентерефталат	21,9
Полибутадиев	16,6—17,2	Полиакрилонитрил	25,6—31,5
Полихлоропрен	16,8—18,8	Полигексаметиленадипамид	27,8
Полистирол	17,4—19,0	Целлюлоза	31,9

то физическая сетка непрерывно флуктуирует по объему, поэтому ее называют также и *флуктуационной*. Таким образом, химическое строение повторяющегося звена полимера определяет энергию химических связей в звене и между звеньями, тип и уровень физического взаимодействия (сетки) внутри и между макромолекулами.

### 1.1.2. Молекулярная масса

Для низкомолекулярных веществ молекулярная масса  $M$  является константой, характеризующей данное соединение. Для полимеров  $M$  определяется как произведение  $M$  повторяющегося составного звена  $M_{зв}$  на число таких звеньев  $n$ :  $M = M_{зв}n$ . Как уже было сказано выше, полимер состоит из макромолекул, содержащих различное число звеньев, а следовательно, имеющих различные длину и молекулярную массу. Поэтому можно говорить о *полидисперсности* полимеров. Полидисперсность является следствием случайного (статистического) характера реакций образования полимера, а в некоторых случаях и следствием разрушения или соединения макромолекул. Поэтому, когда говорят о  $M$  полимера, всегда имеется в виду ее усредненное значение  $\bar{M}$ . Но при одинаковом значении  $\bar{M}$  полимеры могут различаться полидисперсностью. Этот факт свидетельствует о необходимости рассмотрения в качестве характеристики полимера кривых распределения по длинам или по молекулярной массе, называемых *кривыми молекулярно-числового (МЧР) и молекулярно-массового распределения (ММР)*.

Существуют два типа графического изображения молекулярно-массового распределения: интегральная и дифференциальная

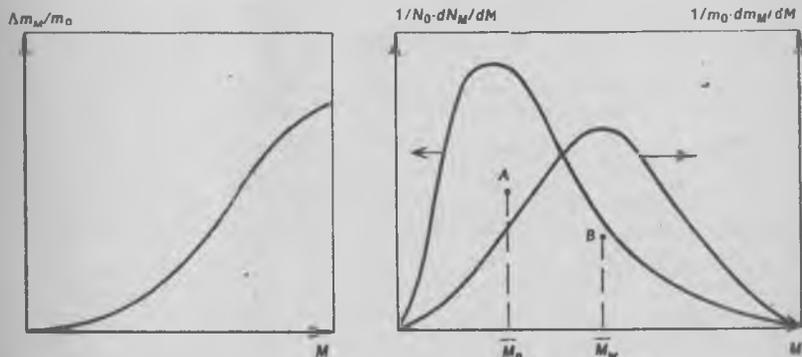


Рис. 1.1. Кривая интегрального молекулярно-массового распределения

Рис. 1.2. Кривые дифференциального молекулярно-числового и молекулярно-массового распределения

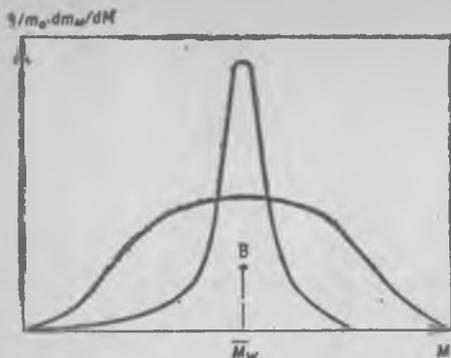


Рис. 1.3. Кривые молекулярно-массового распределения двух образцов с одинаковой средней молекулярной массой

ная кривые. Интегральная кривая распределения (рис. 1.1) — это зависимость между молекулярной массой  $M$  и интегральной (кумулятивной) долей (массовой или числовой) всех фракций полимера с молекулярной массой, меньшей или равной  $M$ . Если интегральную долю  $\Delta t_M$  выразить как отношение к общей массе  $m_0$ , то относительная интегральная доля  $\Delta t_M / m_0$  будет изменяться от 0 до 1. Функция, отражающая соотношение между интегральной долей и молекулярной массой, называется функцией интегрального распределения. Дифференциальная кривая распределения (рис. 1.2) представляет собой зависимость от молекулярной массы  $M$  мольной (молекулярно-числовое распределение) или массовой доли фракций (молекулярно-массовое распределение) молекулярной массы  $M$ . Мольная и массовые доли фракций равны

$$\frac{1}{N_0} \cdot \frac{dN_M}{dM}; \quad \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm_M}{dM},$$

где  $N_0$  — общее число молекул;  $N_M$  — число молекул с молекулярной массой  $M$ ;  $m_0$  — общая масса полимера;  $m_M$  — масса полимера с молекулярной массой  $M$ .

Как видно из рис. 1.2, кривые МЧР и ММР не совпадают. Это связано с тем, что макромолекулы различной молекулярной массы вносят неодинаковый вклад в МЧР и ММР: высокомолекулярные фракции оказывают большее влияние на ММР, а низкомолекулярные — на МЧР. Кривые распределения могут иметь один максимум (унимодалные), два (бимодалные) или несколько (полимодалные). При одинаковом значении средней молекулярной массы полимеры могут иметь различное ММР — широкое или узкое (рис. 1.3).

Кроме графического изображения молекулярно-массовое или молекулярно-числовое распределение может быть описано аналитическими функциями. Для характеристики распределения используют средние значения молекулярных масс и ширину распределения.

Среднечисловую молекулярную массу  $\bar{M}_n$  определяют по кривой МЧР.  $\bar{M}_n$  — это абсцисса центра тяжести площади,

ограниченной кривой числового распределения и осью абсцисс (точка  $A$  на рис. 1.2):

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i M_i, \quad (1.9)$$

где  $n_i$  — числовая доля фракции макромолекул  $i$ -го вида с молекулярной массой  $M_i$ ;  $N$  — число фракций.

Для полимеров с достаточно высокой молекулярной массой суммирование можно заменить интегрированием, а дискретную функцию на непрерывную:

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

где  $\rho_n$  — непрерывная дифференциальная числовая функция ММР;  $\rho_n(M)dM$  — числовая доля молекул,  $M$  которых находится в интервале от  $M$  до  $M+dM$ .

$\bar{M}_w$  — это абсцисса центра тяжести площади, ограниченной кривой массового распределения и осью абсцисс (точки  $B$  на рис. 1.2):

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i. \quad (1.11)$$

где  $w_i$  — массовая доля фракции макромолекул  $i$ -го вида с молекулярной массой  $M_i$ .

Для непрерывного ММР

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M^2 dM \bigg/ \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM, \quad (1.12)$$

где  $\rho_w(M)$  — непрерывная дифференциальная массовая функция распределения, равная  $\rho_n(M)M/\bar{M}_n$ ;  $\rho_w(M)dM$  — массовая доля молекул,  $M$  которых находится в интервале от  $M$  до  $M+dM$ .

Ширину молекулярно-массового или молекулярно-числового распределения оценивают соотношением средних значений массовой и числовой молекулярных масс, которое называется *показателем полидисперсности*  $K_d$ :  $K_d = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ . При  $K_d=1$  полимер монодисперсен, т. е. состоит из молекул одной длины и одинаковой молекулярной массы. Для полимеров это довольно редкий случай, за исключением биополимеров. Для синтетических и большинства природных полимеров  $K_d > 1$ , т. е. полимеры полидисперсны, причем величина  $K_d$  может изменяться в широких пределах (до 20).

Для экспериментального определения молекулярно-массового или молекулярно-числового распределения необходимо провести фракционирование полимера на узкие фракции, определить

$M$  каждой фракции, ее мольную и массовую доли. Методы определения ММР и МЧР описаны в разд. 1.3.

Кроме рассмотренных усреднений по мольной или массовой доле молекул, используют другие способы усреднения, определяемые методикой измерения молекулярных масс. По зависимости гидродинамических свойств полимеров от молекулярной массы, например по изменению вязкости, коэффициента диффузии и других свойств, определяют среднегидродинамические молекулярные массы. К ним относятся средневязкостная  $\bar{M}_\eta$ , среднедиффузная  $\bar{M}_d$  и др. В общем виде

$$\bar{M}_q = \frac{\int_0^{\infty} M^q \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{q-1} \rho_n(M) dM} \quad (1.13)$$

При  $q=1$  получается величина  $\bar{M}_n$ , при  $q=2$  —  $\bar{M}_w$ , а при  $q=3$  и 4 получают  $\bar{M}_z$  и  $\bar{M}_{z+1}$ . Могут быть рассчитаны и более высокие степени усреднения; обычно  $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1}$ .

Средняя молекулярная масса полимеров в зависимости от требований, предъявляемых к получаемым из них изделиям, изменяется в широких пределах — от нескольких десятков тысяч до миллионов. Варьирование молекулярной массы и ширины ММР осуществляется изменением условий при получении полимера (см. гл. 2) или путем специальной обработки за счет механохимического воздействия (см. гл. 3). Ниже приведены значения среднемассовой молекулярной массы и коэффициента полидисперсности некоторых полимеров:

	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
Полиэтилен		
низкого давления	50—800	1,5—25
высокого давления	30—400	5—25
Сополимер этилена с пропиленом ( $\approx 50 : 50$ )	70—150	2—5
цис-1,4-Полибутадиен	100—350	1,2—2,6
цис-4-Полиизопрен	500—1000	3—5
Сополимер бутадиена со стиролом		
полученный радикальной полимеризацией	400—800	5—7
полученный ионной полимеризацией	200—250	2,1—2,5

Олигомеры характеризуются теми же показателями, что и полимеры: интегральной и дифференциальной функциями числового и массового распределения, средними значениями числовой и массовой молекулярной массы, шириной распределения, т. е. степенью полидисперсности. Эти показатели, так же как и для полимеров, зависят от способа получения олигомера. Так,

вели  $M_w$  стереорегулярного олигобутадиена, полученного на титановом катализаторе, составляет  $(35 \div 38) \cdot 10^3$ , то при использовании никелевого катализатора она снижается до  $(1,5 \div 3,0) \cdot 10^4$ ;  $M_w/M_n$  в первом случае составляет 5—13, а во втором  $\bar{y} = 2,5$ .

Олигомеры с функциональными группами теоретически должны содержать такие группы на концах молекул, т. е. должны быть бифункциональными. Но в реальных олигомерах существуют молекулы с большим числом групп, а также молекулы без функциональных групп. Поскольку концентрация групп и их распределение определяют ряд важных свойств, то для олигомеров с функциональными группами наряду с молекулярно-массовыми характеристиками вводят дополнительные.

1. Распределение по типам функциональных групп (РТФ), которое может быть представлено в виде интегральной или дифференциальной числовой или массовой функции.

2. Среднечисловая и среднемассовая функциональность:

$$\bar{f}_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i f_i}{\sum_{i=1}^N N_i}; \quad \bar{f}_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i^2 f_i}{\sum_{i=1}^N N_i f_i} \quad (1.14)$$

(где  $N_i$  — число молекул с функциональностью  $f_i$ ):

3. Степень неоднородности по функциональности, количественной характеристикой которой служит отношение  $\bar{f}_w/\bar{f}_n$ .

4. Молекулярная масса, приходящаяся на одну функциональную группу и называемая эквивалентной ( $M_0$ ):

$$M_0 = M_\phi / c_\phi \cdot 100$$

(где  $M_\phi$  — молекулярная масса функциональных групп;  $c_\phi$  — их концентрация).

Таким образом, полная характеристика олигомеров с функциональными группами должна включать характеристики молекулярной массы и функциональности. Ниже представлены такие характеристики олигобутадиена с различными функциональными группами:

	COOH	Cl	ООН
$M_n \cdot 10^{-3}$	2,0—4,0	3,0	2,0
$M_w/M_n$	1,5—1,6	1,5	1,6
$\bar{f}_n$	2,0	2,0	1,75
$\bar{f}_w$	2,5	2,5	2,0
РТФ, %			
монофункциональные	10	10	38,2
бифункциональные	75—80	75—80	49,6
трифункциональные и более	10—15	10—15	12,2

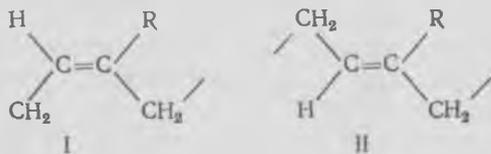
Таким образом, полимеры характеризуются высокой молекулярной массой (т. е. относятся к высокомолекулярным соеди-

нениям) и значительной неоднородностью по длинам и молекулярной массе макромолекул. Неоднородность оказывает значительное влияние на основные свойства полимеров: низкомолекулярные фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а высокомолекулярные оказывают обратное влияние — обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но затрудняют переработку.

### 1.1.3. Конфигурация макромолекул

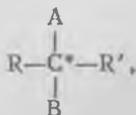
В общем случае для всех химических веществ понятие конфигурации включает в себя определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся при тепловом движении. Переход из одной конфигурации в другую невозможен без разрыва химических связей. Для полимера, состоящего из повторяющихся звеньев, выделяют несколько конфигурационных уровней (подсистем): конфигурацию звена, конфигурацию присоединения звеньев (ближний конфигурационный порядок), конфигурацию присоединения больших блоков (дальний конфигурационный порядок), конфигурацию цепи. Ближний порядок — это порядок, который распространяется только на соседние элементы (звенья), дальний — порядок, который сохраняется на расстояниях, значительно превышающих размеры элемента.

**Конфигурация звена.** Для характеристики конфигурации звена используют понятия и определения, принятые в органической химии. Так, для полимеров, полученных из углеводородов с сопряженными двойными связями, характерно существование звеньев в двух изомерных формах (конфигурациях) *цис*-(I) и *транс*-(II):

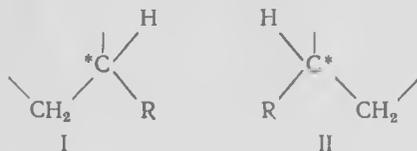


Стереоизомерным центром таких звеньев является двойная связь; в *цис*-форме заместители располагаются по одну сторону от плоскости двойной связи, в *транс*-форме — по разные стороны.

Другим распространенным типом конфигурационной изомерии является *l, d*-изомерия звеньев строения



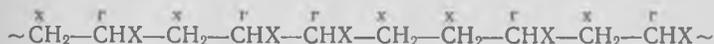
где  $R, R'$  — заместители различного строения, обуславливающие асимметричность атома углерода  $C^*$ . Этот атом углерода является стереоизомерным центром. Например, для полимеров со звеньями  $-CH_2-CHR-$ , где  $R$  может быть любым радикалом, возможно существование звена в виде двух изомеров  $l$  — левовращающий (I) и  $d$  — правовращающий (II):



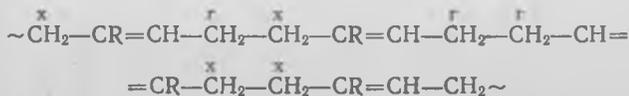
Конфигурация присоединения звеньев (ближний порядок). Ближний конфигурационный порядок можно рассматривать в двух аспектах: во-первых, с точки зрения присоединения звеньев вдоль цепи полимера (структурная изомерия), и во-вторых, с позиций пространственного порядка повторяющегося составного звена (пространственная изомерия).

**Структурная изомерия.** При образовании цепной структуры звенья могут присоединяться друг к другу несколькими способами: к концу одного звена (к «хвосту») присоединяется начало («голова») другого — присоединение «голова к хвосту»; конец одного звена присоединяется к концу другого — присоединение «хвост к хвосту»; начало одного звена соединяется с началом другого — присоединение «голова к голове». Структурно-регулярным считается полимер, в котором звенья присоединяются преимущественно по типу «голова к хвосту». Присоединения «голова к голове» или «хвост к хвосту» являются структурно-нерегулярными участками цепи. Рассмотрим структурную изомерию на некоторых примерах.

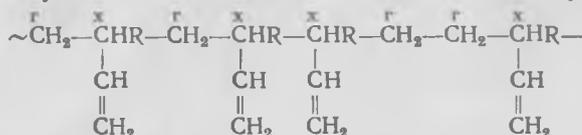
Если в мономере типа  $CH_2=CHX$  группу  $CH_2$  считать «хвостом» (х), а группу  $CHX$  — «головой» (г), то в полимере будут содержаться структуры трех перечисленных выше типов:



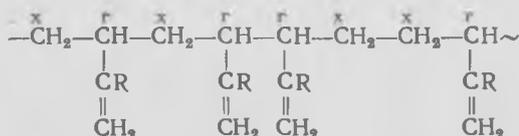
В полимере, полученном из диеновых мономеров, набор структур будет более многообразным. Мономер типа  $CH_2=CR-CH=CH_2$ , где  $R=H, CH_3, Cl$  и др., может вступать в реакции или по обоим двойным связям, или по одной. Если в реакции участвуют обе двойные связи, то полимер может содержать структуры «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту»:



Если в реакции присоединения участвует одна двойная связь, то возможно образование структур типа 1,2-(I) или 3,4-(II). Эти звенья могут соединяться друг с другом также по типу «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту»:



I



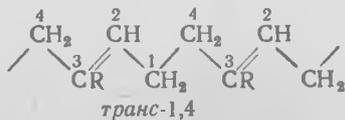
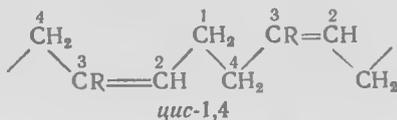
II

Для сополимеров сохраняются типы структурной изомерии, но набор структурных изомеров увеличивается. Так, сочетание повторяющихся звеньев различного строения может быть случайным статистическим или упорядоченным в виде диад (два звена), триад (три звена), тетрад (четыре звена) и т. д. Звенья внутри диады, триады и т. д. могут соединяться так же, как в приведенных выше полимерах.

Рассмотрим в качестве примера сополимер бутадиена и стирола. Для этого сополимера возможно или последовательное чередование звена бутадиена А и звена стирола В  $\sim \text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B} \sim$ , или сочетание звеньев в виде диад, триад и т. д., причем последние могут распределяться регулярно (I) или статистически (II)



*Пространственная изомерия.* Полимер можно считать пространственно регулярным (стереорегулярным), если последующее звено присоединяется к предыдущему в той же изомерной форме. Для полимеров, состоящих из повторяющихся звеньев типа  $\sim \text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$ , характерны стереоизомерные структуры, состоящие из звеньев, соединенных в положении *цис*-1,4 или *транс*-1,4:



Для таких полимеров стереоизомерной плоскостью является плоскость двойных связей.

Как уже отмечалось ранее, для виниловых полимеров, содержащих асимметричный атом углерода, характерно существование звеньев в виде правых (правовращающих) или левых (левовращающих) стереоизомеров. При соединении однотипных стереоизомеров (*l* или *d*) образуются *изотактические* структуры ближнего порядка, а при последовательном их чередовании — *синдиотактические*. Стереоизомерной плоскостью для таких полимеров является плоскость основной цепи, состоящей из асимметричных атомов углерода (рис. 1.4).

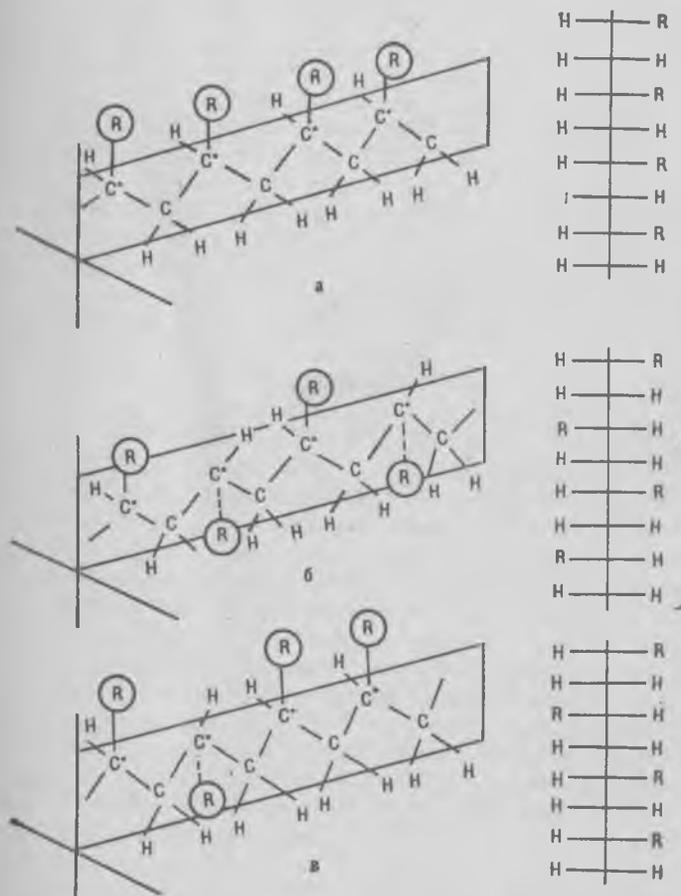


Рис. 1.4. Различные конфигурации полимеров типа  $\sim\text{CHR}-\text{CH}_2\sim$ :  
*а* — изотактическая; *б* — синдиотактическая; *в* — атактическая

Для звеньев типа СНХ—СНУ возможны конфигурации диизотактические и дисиндиотактические и, следовательно, ближний конфигурационный порядок присоединения звеньев с диизо- и синдиотактической конфигурацией.

Конфигурация присоединения больших блоков (дальний порядок). Для гомополимеров можно говорить о том, что дальний конфигурационный порядок отражает регулярность цепи. Цепь считают структурно- или стереорегулярной, если ближний конфигурационный порядок распространяется на всю макромолекулу.

Мерой стереорегулярности полимера является содержание структур определенной конфигурации. Полимер считается стереорегулярным, если содержание звеньев иной конфигурации не превышает нескольких процентов и не оказывает влияния на основные свойства полимера. При соизмеримом содержании *цис*- и *транс*-изомеров полимер будет нестереорегулярным.

Для полимеров с повторяющимся звеном СН<sub>2</sub>—СНХ характерно разделение на изотактические и синдиотактические полимеры, т. е. полимеры, сохраняющие изо- или синдиотактическое присоединение звеньев на протяжении всей молекулы. Аналогично для полимеров, полученных из мономеров типа СНХ—СНУ, возможно существование диизотактических и дисиндиотактических конфигураций дальнего порядка.

Полимеры, в которых изо (диизо)- или синдио (дисиндио) тактические группировки соединяются хаотически, являются нерегулярными и называются *атактическими* (см. рис. 1.4), хотя на каком-то участке для них возможен ближний конфигурационный порядок.

Как уже указывалось, для сополимеров характерно существование ближнего конфигурационного порядка в виде упорядоченного чередования повторяющихся звеньев или их диад, триад, тетрад и других последовательностей. При нерегулярном чередовании последовательностей получают *статистические сополимеры* (рис. 1.5). Если последовательности имеют достаточную длину, т. е. дальний конфигурационный порядок, и становятся соизмеримыми между собой, то образуются или *привитые*, или *блок-сополимеры*.

Привитые сополимеры имеют основную цепь, к которой присоединены (привиты) боковые цепи. Основная и боковая цепи могут быть гомополимерами или сополимерами, могут соединяться непосредственно или через низкомолекулярное соединение. Привитые полимеры не только проявляют свойства составляющих их макромолекул, но и приобретают новые, не характерные для исходных компонентов.

Блок-сополимеры построены из последовательностей звеньев, например А и В, имеющих дальний конфигурационный порядок. Блок-сополимеры могут быть нескольких типов А—В,



Рис. 1.5. Схематическое изображение сополимеров: а — статистический; б, в — привитые; г, д, е, ж — блок-сополимеры

$A-B-A$ ,  $[-A-B]_n$ . Блоки полимеров могут соединяться между собой линейно или в виде лучей, а также через низкомолекулярное соединение X (см. рис. 1.5). Каждый из блоков может быть или гомополимером или сополимером. Как правило, блок-сополимеры сочетают в себе свойства составляющих их блоков.

Конфигурация цепи определяется соединением последовательностей из звеньев или блоков, имеющих дальнейший конфигурационный порядок. Такие последовательности могут соединяться с образованием *линейных* полимеров. Однако число линейных полимеров невелико. К ним относятся некоторые природные полимеры, например *цис*-полиизопрен (натуральный каучук) и целлюлоза. Для большинства же полимеров характерно нарушение линейности в результате образования разветвленных структур. *Разветвленным* полимером называют полимер, имеющий наряду с основной цепью длиной  $l$  боковые цепи длиной  $l_0$ , связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава. Разветвленные полимеры могут иметь короткие ( $l_0 \ll l$ ) и длинные ( $l_0 \rightarrow l$ ) ветвления; последние разделяют на регулярные (звездообразные, гребнеобразные) и статистические («древовидные») (см. рис. 1.6).

Характеристикой конфигурации цепи может служить *разветвленность*, которую оценивают следующими показателями:

функциональностью ветвлений  $f_v$  — числом ветвей, выходящих из каждого узла разветвления;

плотностью разветвления  $\rho_v$ , равной числу разветвленных звеньев  $n_v$ , отнесенных к их общему числу  $n$ :  $\rho_v = n_v/n$ ;

средним числом ветвей в макромолекуле  $l_v$ ;

фактором разветвленности  $g$ .



Рис. 1.6. Схематичное изображение разветвленных полимеров: а — с короткими боковыми цепями; б — с длинными боковыми цепями; в — регулярные звездообразные трех- и четырехлучевые; г — гребнеобразные; д — статистические

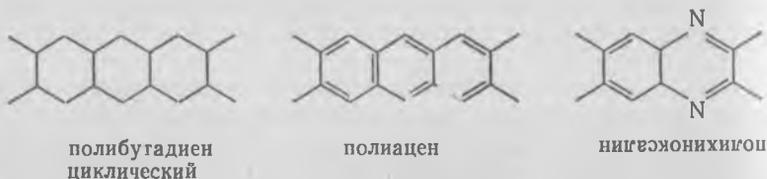
Эти величины связаны между собой соотношениями:

$$l_v = (f_v - 1)n_v + 1 = (f_v - 1)\rho_v n + 1;$$

$$\left. \begin{aligned} g^{-2} &= (1 + n_v/7)^{1/2} + 4n_v/9\pi & \text{при } f=3 \\ g^{-2} &= (1 + n_v/6)^{1/2} + 4n_v/3\pi & \text{при } f=4 \end{aligned} \right\} \text{ для монодисперсного полимера}$$

В ряде случаев плотность разветвления полимеров достигает некоторого критического значения  $\rho_v, k_p$ , при котором в системе возникают *сшитые* структуры. Сшитыми или сетчатыми называют полимеры, цепи которых соединены между собой химическими связями в единую сетку. Сетчатые структуры могут быть плоскими или пространственными, в сетку могут соединяться две макромолекулы или несколько (вплоть до сшивания всех макромолекул), сшивающие связи могут быть распределены регулярно или статистически.

При соединении двух макромолекул могут образоваться *лестничные* полимеры — полимеры со сдвоенной цепью или с регулярной линейной сеткой (рис. 1.7). К ним, как правило, относятся полимеры, макромолекулы которых состоят из конденсированных циклов, соединенных между собой через два или более общих атомов, например:



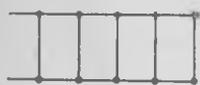
Если циклы соединены через один общий атом, то такие лестничные полимеры называются спирополимерами:



полифенилен

В реальных лестничных полимерах регулярность сетки нарушается, и часто конденсированные полициклические фрагменты чередуются с линейными и разветвленными участками. Такие полимеры называются полулестничными или блок-лестничными полимерами.

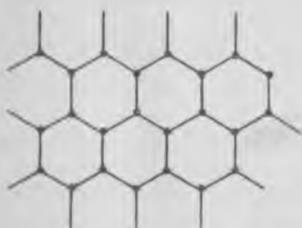
Если макромолекулы соединяются между собой химическими связями с образованием двухмерной сетки, то такие полимеры называют *плоскими сетчатыми*. Примером таких полимеров может служить графит.



а



б



в



г



д



е

▣ — узлы полимера А

⊙ — узлы полимера Б

Рис. 1.7. Схематическое изображение сетчатых полимеров:

а — лестничные; б — полулестничные; в — плоско-сетчатые; г — пространственно-сетчатые из одного полимера (1, 2, 3 — макромолекулы, темные точки — узлы); д, е — пространственно-сетчатые из полимера А (сплошные линии) и полимера Б (пунктир)

Трехмерные сетчатые полимеры, цепи которых соединены между собой в трех направлениях, могут быть построены регулярно или характеризоваться статистическим расположением макромолекул и швиков. Примером регулярно построенного пространственного сетчатого полимера является полимер, состоящий из углеродных атомов, — алмаз.

Среди полимеров наиболее распространены статистические пространственные сетчатые, которые называют также гелями. Такие сетки обычно получают или при синтезе полимера, или специальной обработкой линейных и разветвленных полимеров, при которой протекают реакции структурирования. В статистических сетках распределение узлов сшивания, т. е. точек связывания, приближается к статистическому. В качестве примера таких сеток можно привести сетку из цепей натурального каучука, сшитую пероксидами. Для характеристики таких сеток более часто используют следующие параметры:

функциональность узлов  $f_y$ , определяемую как число цепей, сходящихся в узле;

молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами,  $M_c$ ;

число цепей между узлами в единице объема  $N_c$ ;

число молей цепей  $n_c$ , заключенных между узлами;

показатель сшивания  $\gamma_c$  — число поперечных связей на одну макромолекулу;

число узлов в единице объема  $\nu_c$ ;

степень сшивания  $\beta_c$  — доля сшитых звеньев на одну макромолекулу.

Поскольку швики распределены в основном статистически, то все перечисленные показатели являются средними величинами и связаны между собой следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \bar{n}_c &= \rho / \bar{M}_c = \bar{N}_c / N_A; & \bar{\nu}_c &= (N_c \bar{f}_y) / 2 = (N_A \rho \bar{f}) / 2 \bar{M}_c; \\ \bar{\gamma}_c &= \bar{M}_n / \bar{M}_c; & \beta_c &= M_{,в} / \bar{M}_c; & \gamma_c &= \beta_c n, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где  $\rho$  — плотность полимера;  $N_A$  — число Авогадро;  $\bar{M}_n$  и  $M_{,в}$  — средняя молекулярная масса полимера и молекулярная масса мономерного звена;  $n$  — степень полимеризации.

Согласно статистической теории бесконечная сетка (гель) монодисперсных макромолекул образуется в так называемой точке гелеобразования при условии  $\gamma_c = 1$  и  $\beta_c \approx 1/n$ . В случае сополимеров из повторяющихся звеньев с различной реакционной способностью в реакциях сшивания  $\beta_c = (1/n)s$ , где  $s$  — доля звеньев, способных к сшиванию.

В идеальных сетках все бесконечные цепи должны быть связаны между собой химическими связями и не иметь свободных концов и несвязанных макромолекул. Однако реальные сетки отличаются от идеальных наличием растворимой части полиме-

ва, влияемой золь-фракцией и включающей несшитые молекулы и низкомолекулярные фракции несвязанных концов, зацеплений, неравномерным распределением поперечных связей. Эти отклонения, являющиеся дефектами сетки, учитываются поправителем, называемым активной долей сетки ( $V_a$ ):

$$V_a = 1 - 2(\bar{M}_c / \bar{M}_n). \quad (1.17)$$

Тогда действительное число узлов (эффективное число узлов  $v_{эф}$ ) равно

$$v_{эф} = v_c [1 - 2(\bar{M}_c / \bar{M}_n)]. \quad (1.18)$$

Наибольшая дефектность сетчатой структуры наблюдается в точке гелеобразования. При этом образуется несовершенная сетчатая структура с большим числом свободных концов. Структура таких сеток, называемых микрогелем, зависит, в частности, от типа и способа получения полимера. Так, при получении статистического сополимера бутадиена и стирола методом эмульсионной полимеризации образуется рыхлый микрогель, т. е. с невысокой плотностью сшивания, а микрогель полиизопрена, полученного полимеризацией в растворе, характеризуется наличием плотного ядра, из которого выходят длинные концы цепей. По мере увеличения плотности сшивания дефектность сетки снижается и приближается к единице при  $\bar{M}_c \rightarrow \frac{1}{2}\bar{M}_n$ .

По плотности сшивания сетки можно разделить на редкие и густые. К редким относятся сетки, имеющие  $v_c$  до  $10^{29} \text{ м}^{-3}$ , а к густым — сетки с большей плотностью. По структуре различают сетки, полученные из одного полимера, — однофазные, из смеси двух полимеров — двухфазные и взаимопроникающие, не связанные между собой химическими звеньями (см. рис. 1.7).

#### 1.1.4. Конформация, размеры и форма макромолекул

Размеры макромолекулы определяются ее длиной  $l$  и диаметром  $d$ . Если макромолекулу представить в форме вытянутой цепи определенной конфигурации, то рассчитать  $l$  и  $d$  не составляет труда. Например, для полиизобутилена (ПИБ) диаметр и длина мономерного звена составляют 0,5 и 0,154 нм соответственно. Если число таких звеньев  $10^4$ , то макромолекула ПИБ будет иметь длину  $0,154 \cdot 10^4$  нм, а отношение длины к диаметру составит 3100. Однако рассматривать макромолекулу в виде вытянутой цепи в форме плоского зигзага нельзя, поскольку при этом не учитываются роль взаимодействия (притяжения и отталкивания) атомов и их групп, в частности боковых, и влияние теплового движения, которое существует при любой температуре, отличной от абсолютного нуля.

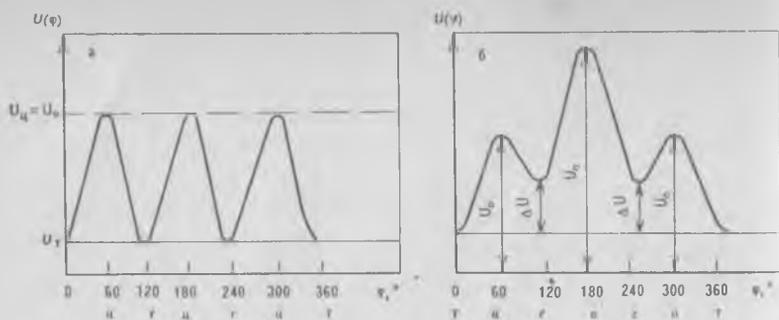
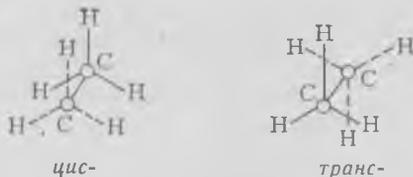


Рис. 1.8. Зависимость потенциальной энергии  $U(\varphi)$  молекулы этана (а) и молекулы дихлорэтана (б) от угла поворота  $\varphi$  метильной группы (ц — *цис*-конформация, т — *транс*-конформация, з — *гош*-конформация)

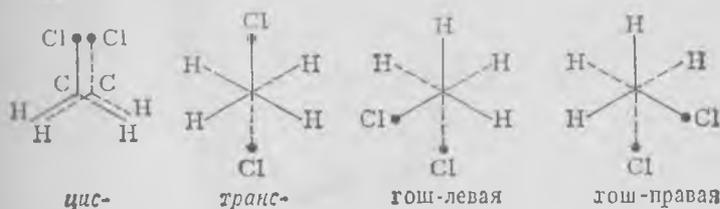
С учетом этих факторов в каждый определенный момент времени макромолекулы принимают определенные *конформации*. Каждая конформация характеризуется только ей одной присущим определенным расположением в пространстве атомов и групп. Переход из одной конформации в другую осуществляется за счет вращения, поворота или колебания вокруг одинарных связей под действием теплового движения или внешних сил и не сопровождается разрывом валентных химических связей.

Конформационные перестройки происходят и в низкомолекулярных органических соединениях. В качестве примера рассмотрим молекулу этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ . Колебание группы атомов вокруг связи  $\text{C—C}$  с частотой  $\approx 10^{10} \text{ c}^{-1}$  сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы, которое описывается синусоидальной кривой. Конформации, соответствующие минимуму энергии, являются устойчивыми, их называют *конформерами* или *конформационными изомерами*. Остальные конформации представляют собой такие энергетические состояния, которые молекула должна пройти при переходе из одной устойчивой конформации в другую. Молекула этана может существовать в двух положениях: *цис* и *транс*:



Эти положения энергетически неравноценны: в *цис*-форме будут сильнее проявляться силы отталкивания, поэтому *транс*-

форма более энергетически выгодна и ей соответствует минимум энергии (рис. 1.8). Переход из одной формы в другую, например из *цис*- в *транс*-, происходит за счет поворота группы  $\text{CH}_3$  на угол  $60^\circ$ . Потенциальная энергия при этом изменяется от  $U_{\text{ц}}$  до  $U_{\text{т}}$ . При последующем переходе *транс*- в *цис*-форму группа  $\text{CH}_3$  должна повернуться еще на  $60^\circ$ , при этом необходимо преодолеть потенциальный барьер вращения  $U_0$  за счет накопленной кинетической энергии ( $kT$ ). Вращение групп в таких молекулах является практически свободным, т. е. незаторможенным ( $kT > U_0$ ). По мере усложнения структуры вращение групп вокруг связей становится все более заторможенным, поскольку изменяется величина потенциального барьера вращения. Так, в молекуле дихлорэтана  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  свободу вращения и тем самым существование определенных конформаций ограничивает атом хлора. Наиболее энергетически выгодна *транс*-форма, а *цис*-форма из-за проявления сил отталкивания является неустойчивой. Для нивелирования сил отталкивания Cl поворачивается на угол  $120^\circ$ , образуя так называемую «скошенную» *гош*-форму (левую  $+120^\circ$ , правую  $-120^\circ$ ):



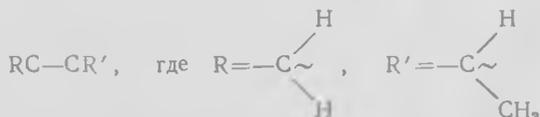
Эти *гош*-формы менее стабильны, чем *транс*- ( $U_{\text{г}} > U_{\text{т}}$ ), но более устойчивы по сравнению с *цис*-формой ( $U_{\text{г}} < U_{\text{ц}}$ ). Переход из одной формы в другую возможен только при условии, что кинетическая энергия молекулы  $kT$  больше потенциального барьера вращения  $U_0$ . Если это не соблюдается, то группы только колеблются относительно положений с минимумом энергии. Для большинства органических соединений величина потенциального барьера  $U_0$  в газовой фазе составляет 4—19 кДж/моль:

$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	11,7	$\text{CH}_3-\text{OH}$	4,5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3$	14,3	$\text{CH}_3-\text{SH}$	4,45
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16,4	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	8,0
$\text{CH}_3-(\text{CH}_3)_3$	18,5	$\text{CH}_3-\text{SH}_2$	7,1
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,2	$\text{CF}_3-\text{CF}_3$	18,3
$\text{CH}_3-\text{CF}_3$	15,5	$\text{SiH}_3-\text{SiH}_3$	4,2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	13,9	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	15,5

$U_0$  зависит от типа заместителя и его полярности: с увеличением объема заместителей или их полярности (например, при замене  $\text{CH}_3$  на Cl или F) значение  $U_0$  повышается. Атомы кис-

лорода, серы, азота, а также двойные связи снижают эту величину.

Рассмотрим, каким образом происходит изменение конформаций макромолекулы. Можно условно представить полимер в виде молекулы этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ , у которой атомы водорода заменены на радикалы  $\text{R}$  и  $\text{R}'$ , являющиеся звеньями макромолекулы. Например, макромолекулу полипропилена можно представить как



Звенья могут вращаться вокруг связей только в том случае, если валентные углы не фиксированы и влияние заместителей основной цепи отсутствует. Звенья такой цепи могут принимать любые конформации. В действительности такие цепи не существуют, их условно называют *свободно-сочлененными*. В реальных макромолекулах валентные углы строго фиксированы, и уже поэтому число конформаций ограничено. Кроме того, вероятность существования тех или иных конформеров, так же как и для простых химических соединений, будет определяться соотношением сил притяжения и отталкивания, т. е. внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Это взаимодействие для полимеров, как мы уже говорили, может быть ближнего (например, между соседними атомами и группами) и дальнего порядка (между группами, расположенными на значительном расстоянии). Существенно большее влияние оказывает взаимодействие ближнего порядка.

Переход из одной конформации в другую, так же как и для низкомолекулярных соединений, определяется соотношением потенциального барьера вращения и кинетической энергии молекулы. Существование взаимодействий ближнего и дальнего порядка накладывает настолько существенные ограничения на вращение звеньев вокруг одинарных связей, что оно становится заторможенным и вероятны лишь повороты на некоторый угол  $\phi$ , величина которого определяется химическим строением и конфигурацией макромолекулы.

Конформация звена. Повторяющиеся звенья большинства полимеров, как правило, представляют собой смесь поворотных изомеров. Так, для виниловых полимеров  $\text{CH}_2\text{—CHX}$  характерно существование трех поворотных изомеров: *транс* и двух *гаиш* (левого и правого).

Ближний конформационный порядок проявляется в образовании различных конформаций при присоединении звеньев друг к другу. Для виниловых и винилиденовых полиме-

ров возможно существование соседних звеньев в *транс*- и *гош*-конформациях (*a* — повторяющееся звено):



Для диеновых полимеров (полихлоропрена, полибутадиена) также были обнаружены такие же *транс*- и *гош*-конформации относительно групп  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ .

Ближний конформационный порядок предусматривает и конформационный набор в малых последовательностях, например диадах, триадах и т. д. Расстояние между группами, одинаково расположенными в пространстве, называется *периодом идентичности*. Изменение набора конформеров влечет за собой и изменение периода идентичности. Ниже приведены данные о периоде идентичности (тип конформации и величина периода) для виниловых полимеров ( $T$  — *транс*,  $\Gamma_{\text{л}}$  и  $\Gamma_{\text{пр}}$  — *гош* левая и правая; цифры — число повторяющихся конформеров):

Тип конформации	Период, нм	Тип конформации	Период, нм
$T_2$	0,25	$(T\Gamma_{\text{пр}})_3$	0,62
$T_4$	0,50	$(T\Gamma_{\text{л}})_3$	0,62
$T\Gamma_{\text{л}}T\Gamma_{\text{пр}}$	0,44	$T_3\Gamma_{\text{л}}T_3\Gamma_{\text{пр}}$	0,88
$\Gamma_{\text{л}4}$	0,36	$(T\Gamma_{\text{л}})_2(T\Gamma_{\text{пр}})_2$	0,85

Дальний конформационный порядок предусматривает определенное регулярное или нерегулярное сочетание малых последовательностей конформеров на достаточно большом протяжении цепи. На формирование дальнего конформационного порядка оказывают существенное влияние расположение и объем заместителей в цепи. Рассмотрим в качестве примера виниловые полимеры, простейшим представителем которых является полиэтилен. Минимум свободной для этого полимера энергии достигается в той из трех конформаций (*транс*-, *гош*-левая, *гош*-правая), которой должно соответствовать максимальное расстояние между достаточно объемными группами  $\text{CH}_2$ . Это условие выполняется, когда макромолекула на достаточно большом протяжении образует зигзагообразную *транс*-конформацию (рис. 1.9). В полипропилене атом водорода замещен на группу  $\text{CH}_3$ , имеющую больший объем. Обычно заместители располагаются таким образом, чтобы их электронные облака не перекрывались и не вызывали тем самым появления сил отталкивания. Для удовлетворения этому условию макро-

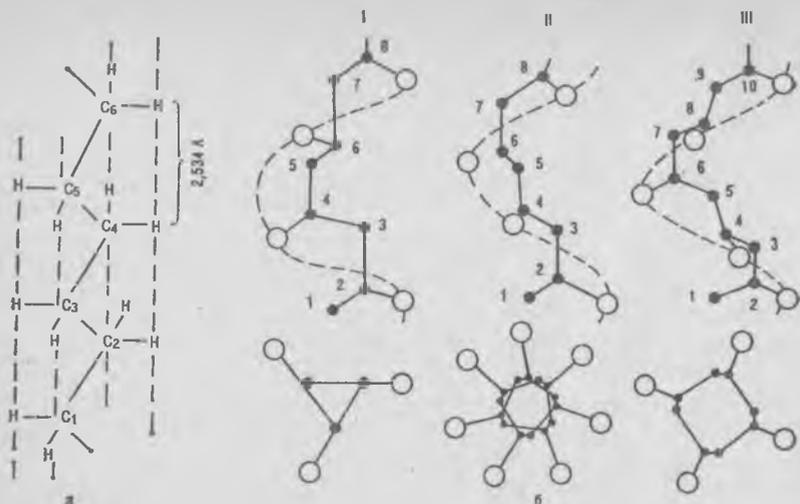


Рис. 1.9. Схематическое изображение плоской *транс*-конформации полиэтиленовой цепи (а) и различные спиральные конформации в изотактических полиолефинах (б) с различными заместителями R (светлые кружки):

*I* — в тригональных спиральных R = —CH<sub>3</sub>, —CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *II* — в гексагональных спиральных R = —CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, —CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>; *III* — в тетрагональных спиральных R = —CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

молекула изотактического полипропилена вместо плоского зигзага образует спиральную конформацию, в которой на три мономерных звена приходится один виток, а группы CH<sub>3</sub> повернуты относительно друг друга на 120°. Для синдиотактического полипропилена силы отталкивания, создаваемые группами CH<sub>3</sub>, практически не проявляются, и поэтому для него сохраняется конформация плоского зигзага (см. рис. 1.9).

Степень свернутости, или закрученности, спирали оценивается классом спирали  $X_y$ , где  $X$  — число звеньев,  $y$  — число витков. Эти величины определяются природой заместителя и его расположением. Так, если для полипропилена на один виток приходится три повторяющихся звена, то для политетрафторэтилена на каждые восемь повторяющихся звеньев приходится пять витков.

Конформация макромолекулы (цепи) — это размеры и конкретные формы, которые макромолекула принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил. (Следует отметить, что тепловое движение приводит к усреднению конформаций, и когда мы говорим о той или иной конформации, имеется в виду усредненная конформация.) В зависимости от соотношения этих сил и интенсивности теплового движения могут реализоваться различные конформации (рис. 1.10):

статистический клубок, т. е. более или менее свернутая конформация; такую конформацию обычно принимают макромолекулы полимеров, для которых интенсивность внутреннего теплового движения превалирует над внешними воздействиями, она характерна для многих полимеров, например линейных (полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиизопрен, тринитроцеллюлоза и др.), лестничных (полифениленсилоксан);

конформация спирали; эту конформацию обычно принимают макромолекулы, у которых дальний конформационный порядок в виде спирали иммобилизован, например, водородными связями; спиральная конформация характерна, как правило, для белков и нуклеиновых кислот;

конформация глобулы, т. е. очень компактной частицы в форме близкой к сферической; такую конформацию имеют макромолекулы полимеров с очень сильным внутримолекулярным взаимодействием, например полимеры, содержащие атомы фтора (политетрафторэтилен);

конформация стержня или струны (обнаружена для некоторых алкилполиизоцианатов);

складчатая конформация; характерна для полимеров в кристаллическом состоянии;

конформация коленчатого вала (например, у поли-*n*-бензамида).

Таким образом, конформация макромолекулы представляет собой сумму низших конформационных уровней. Например, конформацию макромолекулы полипропилена можно характеризовать следующим образом: конформация звена — *транс* и *гаус*; ближний конформационный порядок — *транс* и *гаус*; дальний —

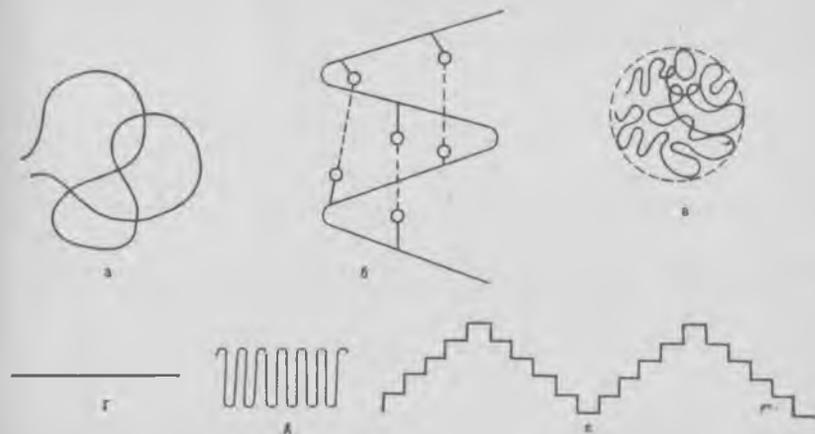


Рис. 1.10. Конформации макромолекул:

*a* — статистический клубок; *b* — спираль (○ — заместители, между которыми образуются водородные связи); *в* — глобула; *г* — струна; *д* — складчатая; *е* — коленчатый вал

спираль 3; конформация макромолекулы — статистический клубок в аморфном состоянии и складчатая в кристаллическом.

Следует отметить, что конформация макромолекулы может изменяться в зависимости от внешних факторов — температуры, напряжения и др. При этом затрагиваются все конформационные уровни: например, при деформации растяжения в макромолекуле полибутадиена изменяется ближний конформационный порядок (*gosh*-формы переходят в *транс*-) и конформация молекулы — статистический клубок переходит в конформацию, приближающуюся к вытянутой струне. Поэтому о конформации макромолекулы судят обычно в условиях отсутствия возмущающих факторов. Идеальные условия — это газовая фаза, но поскольку макромолекулы полимера не существуют в газообразном состоянии, то наиболее реальной моделью этого состояния является разбавленный раствор в так называемом  $\theta$ -растворителе при  $\theta$ -температуре, когда взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует и цепные макромолекулы имеют невозмущенные размеры.

Для любых конформаций, которые принимает макромолекула, характеристикой ее длины  $l$  является расстояние между концами  $r$ . Теоретический расчет размеров цепи был проведен для свободносочлененной цепи, т. е. цепи, у которой нет жестко фиксированных валентных углов и возможно свободное вращение атомов и групп вокруг одинарных связей (рис. 1.11). Если молекула полностью развернута, то  $r=l$ , т. е. длине молекулы, рассчитанной исходя из длины повторяющегося звена  $b$  и числа этих звеньев  $n$ , причем при расчете учитываются длина связей, значения валентных углов и конфигурация звена. Эту величину  $l$  называют *контурной* или *гидродинамической длиной цепи*. Для предельно свернутой молекулы  $r \rightarrow 0$ , а для любых промежуточных положений  $0 < r < l$ .

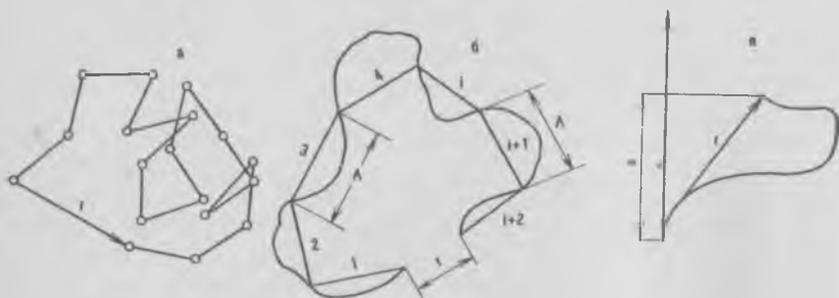
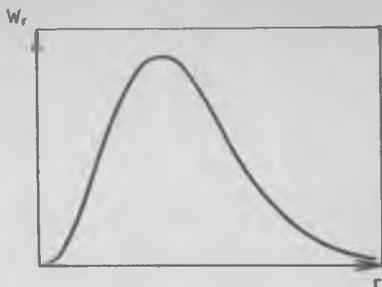


Рис. 1.11. Схематическое изображение макромолекулы в виде свободносочлененной цепи (а), цепи, состоящей из независимых сегментов (б) и червеобразной цепи (в);

$r$  — вектор расстояния между концами цепи;  $A$  — сегмент;  $l$  — персистентная длина цепи

Рис. 1.12. Кривая распределения расстояний между концами макромолекулы



Поскольку макромолекула находится в движении, занимая в каждый момент  $i$ -ю конформацию, то величина  $r$  является усредненной характеристикой и рассматривается как вектор, проведенный из одного конца цепи к другому. Среднее значение  $r$  по всем конформациям равно нулю, так как все направления равновероятны. Поэтому расстояние между концами цепи характеризуют или средним квадратом расстояния  $\bar{r}^2$ , или среднеквадратичным расстоянием  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ . Кривая распределения абсолютных значений расстояния между концами макромолекулы имеет вид, представленный на рис. 1.12, и описывается уравнением

$$W(r) = (4b^3/\sqrt{\pi}) \bar{r}^2_{св} \exp(-b^2 r^2_{св}), \quad (1.19)$$

$$b^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{l}{nb^2},$$

где  $W(r)$  — термодинамическая вероятность существования цепи;  $n$  — число повторяющихся звеньев;  $b$  — длина такого звена;  $r_{св}$  — расстояние между концами свободносочлененной цепи.

Анализ этого выражения показывает, что при  $r \rightarrow 0$  и  $r \rightarrow \infty$   $W(r) \rightarrow 0$ , т. е. эти состояния маловероятны. Максимальное значение  $W(r)_{\text{макс}}$ , т. е. наиболее вероятное расстояние между концами цепи, может быть рассчитано из условий определения максимума, т. е.

$$r^2_{св, \text{макс}} = 3/2nl^2_{зв} = nl^2_{св} \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} = l_{св} \sqrt{2M/M_{зв}}, \quad (1.20)$$

где  $l_{св}$  — длина связи;  $n = M/M_{зв}$  ( $M$  и  $M_{зв}$  — молекулярные массы полимера и звена);  $\beta$  — угол, дополнительный к валентному.

Степень свернутости макромолекулы оценивается отношением  $l/\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ , т. е. также зависит от молекулярной массы полимера.

Расстояние между концами макромолекулы можно также оценить по *персистентной длине* макромолекулы. Если макромолекулу представить в виде непрерывной червеобразной цепи с непрерывной кривизной (см. рис. 1.11, в), то  $a$  — проекция вектора расстояния между концами клубка на направление касательной к началу клубка — и есть персистентная длина цепи.

Размер молекулы характеризуют также средним радиусом инерции, или радиусом вращения  $\bar{R}^2$ . Для гауссовых клубков

$$\langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2} = 1/6 \langle r^2_{св} \rangle^{1/2}. \quad (1.21)$$

Реальную цепь можно рассматривать как свободносочлененную, если из длинной цепи выделить условно участки, конформации которых будут независимы друг от друга и влияние внутримолекулярного взаимодействия будет проявляться внутри этого участка. Такой участок цепи длиной  $A$ , положение которого не зависит от положения соседних участков, называют *термодинамическим сегментом* или *сегментом Куна*. Для реальных цепей справедливы приведенные выше зависимости, если вместо длины повторяющегося звена  $b$  использовать длину сегмента  $A$ , а вместо числа звеньев  $n$  — число сегментов  $Z$ . Тогда

$$W(\bar{r}) = (4b^3/\sqrt{\pi})\bar{r}^2 \exp(-b^2\bar{r}^2); \quad (1.22)$$

$$b^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{ZA^2}$$

(где  $\bar{r}^2$  — квадрат среднего расстояния между концами реальной цепи). В точке максимума (т. е. наиболее вероятной) размер клубка составляет:

$$\bar{r}^2 = 3/2ZA = nl_{св}^2 \frac{1 + \cos \bar{\varphi}}{1 - \cos \bar{\varphi}} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (1.23)$$

(где  $\bar{\varphi}$  — средний угол, в пределах которого разрешено вращение). При  $\cos \varphi = 0$  (условие свободного вращения) формула (1.23) переходит в (1.20), а при  $\cos \varphi = 1$   $\bar{r}^2 \rightarrow \infty$ , т. е. вероятна конформация вытянутой цепи. Для всех случаев заторможенного вращения ( $0 < \cos \varphi < 1$ ) величина  $\overline{\cos \varphi}$  определяется соотношением:

$$\overline{\cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U_0(\varphi)}{kT}\right) \cos \varphi d\varphi \bigg/ \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U_0(\varphi)}{kT}\right) d\varphi, \quad (1.24)$$

где  $U_0(\varphi)$  — потенциальный барьер вращения;  $k$  — константа Больцмана.

Можно выделить два предельных случая:

1)  $U_0(\varphi) \ll kT$ , т. е. вращение практически не заторможено, макромолекула может принимать бесконечное число конформаций;

2)  $U_0(\varphi) \gg kT$ , т. е. энергии не хватает для перехода из одной конформации в другую, и макромолекула может существовать в форме вытянутых цепей (одна конформация).

Кроме показателя, характеризующего расстояние между концами макромолекулы, т. е. длины, в понятие размера, как мы уже говорили, входит и диаметр макромолекулы  $d$  — диаметр цилиндра, описанного вокруг молекулы. Он определяется с учетом боковых групп, разветвлений и других конфигурационных характеристик (рис. 1.13). Так же как и длина,  $d$  является усредненной характеристикой, поскольку форма макромолеку-

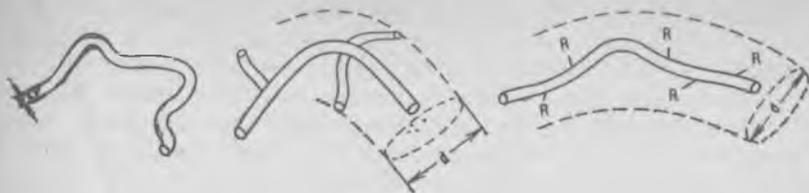


Рис. 1.13. Способы определения диаметра макромолекулы  $d$  ( $R$  — заместитель)

лы изменяется вследствие микроброуновского движения. Объем, занимаемый одной макромолекулой, — это так называемая координационная сфера, окружающая клубок. Концентрация полимера зависит от типа конформаций: в статистическом клубке она невелика и составляет в  $\theta$ -растворителе  $\approx 3\%$ . Чем сильнее взаимодействие внутри клубка, тем больше его плотность и меньше сфера, т. е. объем, поэтому концентрация полимера больше при глобулярной конформации по сравнению с конформацией статистического клубка.

Если макромолекула находится в условиях дальнедействующего взаимодействия (например, при взаимодействии с растворителем), то ее размеры определяются с учетом этих сил. В этом случае размеры зависят от параметра набухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{r}^2_{\theta} \rangle^{1/2} \quad (1.25)$$

(где  $r_{\theta}$  — расстояние между концами цепи в растворителе). По мере повышения термодинамического сродства полимера и растворителя размеры клубка увеличиваются, концентрация полимера в клубке понижается и при близких значениях параметров растворимости составляет около 1%.

Размеры макромолекулы зависят также от так называемого исключенного объема  $V_{\text{иск}}$ . Это объем, из которого данная полимерная молекула исключает все другие молекулы, что является результатом действия сил отталкивания между ними. Между  $V_{\text{иск}}$  и  $\alpha$  существует соотношение:

$$\lim_{V_{\text{иск}} \rightarrow \infty} \alpha^x = A V_{\text{иск}} \quad (1.26)$$

(где  $x$  — константа, составляющая от 1 до 6,67;  $A$  — постоянная).

Разветвленные молекулы характеризуются меньшими размерами клубка ввиду их большей плотности:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}_{\text{оразв}} = \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}_{\text{олин}} g, \quad (1.27)$$

где  $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}_{\text{оразв}}$  и  $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}_{\text{олин}}$  — среднеквадратичные расстояния между концами молекул разветвленного и линейного полимеров;  $g$  — фактор разветвленности.

Таким образом, конформации и размеры реальных макромолекул определяются комбинацией сил ближнего и дальнего порядков, интенсивностью внутреннего теплового движения, зависят от химического строения, молекулярной массы, конфигурации макромолекулы. Вполне естественно предположить, что в конденсированном состоянии, когда сильно возрастает роль дальнего действия ввиду высокой кооперативности системы, конформации макромолекул будут отличны от конформаций изолированной макромолекулы.

## 1.2. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

В результате действия водородных и межмолекулярных сил макромолекулы полимеров, так же как и молекулы низкомолекулярных соединений в конденсированном состоянии, вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной степени сложности и с разным временем жизни. Строение агрегатов зависит от химического состава взаимодействующих мономерных звеньев макромолекул, числа и размера атомов или групп, условий (температура, давление, среда и др.). Наиболее устойчивы структуры, в которых число межмолекулярных и водородных связей максимально. В ряде случаев отдельные макромолекулы объединяются во вторичные образования, вторичные — в образования третьего и четвертого порядка. Физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул, называется *надмолекулярной структурой*.

Взаимное расположение, размеры элементов надмолекулярной структуры зависят от конфигурации и конформации, химического состава мономерных звеньев и макромолекулы в целом, размеров отдельных атомов и строения их орбиталей, условий, при которых происходило структурообразование, продолжительности и скорости структурообразования и многих других факторов.

Чем сложнее химическое строение макромолекул, чем разнообразнее условия, в которых синтезировали, перерабатывали и хранили полимер, тем сложнее и разнообразнее надмолекулярные структуры в нем, менее однородны его свойства. Поскольку состав сырья, а также рецептуры и режимы получения и переработки полимеров могут колебаться, их надмолекулярные структуры различаются даже в пределах производственных партий.

Изучение надмолекулярной структуры полимеров крайне актуально, так как она определяет комплекс их физических свойств, скорость и механизм физико-химических и химических процессов. Вследствие различий в надмолекулярной структуре

часто изделия из одного и того же полимера имеют разные свойства.

Влияние надмолекулярных структур на формирование свойств можно проиллюстрировать на примере алмаза и графита — неорганических полимеров, образованных из атомов углерода. Алмаз представляет собой пространственный алифатический полимер кристаллического строения. Каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями с четырьмя другими атомами в трех направлениях. Длина связей равна длине обычной простой  $\sigma$ -связи С—С, т. е. 0,154 нм. Строение кристаллической решетки алмаза показано на рис. 1.14, а. Образованные из атомов углерода, лежащих в одной плоскости, циклогексановые циклы имеют конформацию «кресла» (рис. 1.14, б). Расстояние между атомами  $r_a$  равно 0,205 нм. Этот полимер отличается чрезвычайно высокой прочностью, твердостью, стойкостью к агрессивным средам.

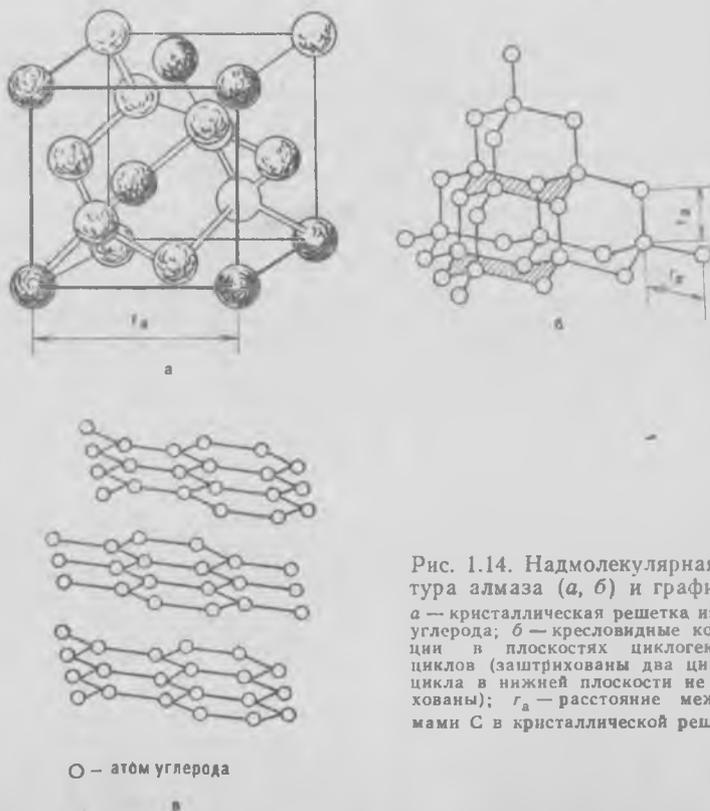


Рис. 1.14. Надмолекулярная структура алмаза (а, б) и графита (в): а — кристаллическая решетка из атомов углерода; б — кресловидные конформации в плоскостях циклогексановых циклов (заштрихованы два цикла, два цикла в нижней плоскости не заштрихованы);  $r_a$  — расстояние между атомами С в кристаллической решетке.

Графит имеет плоскосетчатое строение, аналогичное строению конденсированных ароматических соединений. Каждый слой представляет собой сетку гексагональных циклов, в вершинах которых расположены атомы углерода. Каждый атом связан с тремя другими ковалентными связями (расположенными под углом 2,07 рад друг к другу) длиной 0,142 нм. У всех атомов углерода четвертые валентные электроны не локализованы. Они образуют «электронный газ» и могут перемещаться внутри плоскости, обеспечивая хорошую электрическую проводимость. Слои расположены друг от друга на расстоянии 0,34 нм и связаны относительно слабыми межмолекулярными силами. Это обуславливает низкую прочность, способность скольжения слоев один по другому (рис. 1.14, в). Переход электронов из одной плоскости в другие затруднен, вследствие чего электропроводимость графита анизотропна: проводимость вдоль плоскостей в  $10^{14}$  раз выше, чем поперек плоскостей.

Наиболее разнообразными являются надмолекулярные структуры органических полимеров. По степени упорядоченности элементов надмолекулярных структур их можно разделить на две группы: аморфные и кристаллические. Критерием такого разделения может служить дифракция рентгеновских лучей или электронов, характеризующая степень упорядоченности структур. В кристаллических структурах существует дальний порядок расположения звеньев и цепей, и на рентгенограмме появляется серия рефлексов (точек, пятен, линий), а на дифракционных кривых — серия максимумов. Аморфные полимеры при рентгеноструктурном анализе не дают рефлексов, а характеризуются аморфным гало (см. разд. 1.3).

В кристаллических полимерах, как правило, существует трехмерный дальний порядок в расположении атомов, звеньев и цепей. Аморфные полимеры характеризуются ближним порядком лишь в расположении звеньев. Дальний порядок в расположении звеньев и цепей у них отсутствует. Однако такое деление отнюдь не означает, что аморфные полимеры беспорядочны и бесструктурны, а кристаллические — имеют бездефектную кристаллическую структуру.

Количественно оценить структуру веществ можно с помощью функции радиального распределения межатомных расстояний  $W(r_a)$ , представляющей собой относительную вероятность нахождения соседних атомов на расстоянии  $r_a$  от фиксированного атома. Вид функции  $W(r_a)$  для кристаллических и аморфных веществ показан на рис. 1.15. Вследствие существования дальнего порядка в кристаллах соседние атомы расположены на определенном расстоянии друг от друга, равном периоду кристаллической ячейки. Поэтому в случае кристаллических полимеров функция  $W(r_a)$  изменяется с периодическими всплесками, т. е. имеет ряд максимальных значений, соответствующих наиболее

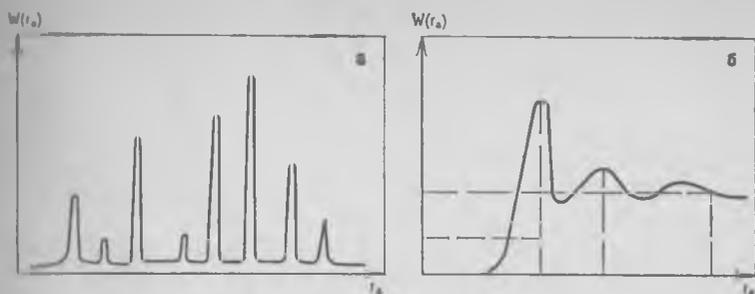


Рис. 1.15. Вид функции распределения межатомных расстояний  $W(r_a)$  для кристаллического (а) и аморфного (б) полимеров

вероятным расстояниям между соседними атомами в кристаллической ячейке. Функция  $W(r_a)$  аморфных полимеров имеет форму затухающей синусоиды, и после первых максимальных значений  $r_1$  и  $r_2$  перестает изменяться, что указывает на упорядоченное расположение первого слоя частиц и менее упорядоченное — второго, т. е. свидетельствует о существовании в аморфных полимерах ближнего порядка в расположении сегментов макромолекул при отсутствии дальнего, характерного для кристаллов.

### 1.2.1. Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Наиболее изучена надмолекулярная структура полимеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, таких, как белки, полисахариды.

Как уже указывалось, конформация макромолекул белков формируется под влиянием боковых полярных заместителей, образуя спираль в  $\alpha$ - или  $\beta$ -форме (фибриллярные белки) или глобулы (глобулярные белки). Эти структуры (для белков их называют иногда вторичными, первичной же называют конформацию звеньев ближнего порядка) усложняются скручиванием двух-трех  $\alpha$ -спиралей вместе в двух-трехтяжную спираль, закручиванием шести спиралей вокруг седьмой, свертыванием спиралей в клубки. Эти структуры называют третичными. Более высокий уровень надмолекулярных структур (четвертичная структура) возникает в результате агрегации нескольких макромолекул в общую систему при взаимодействии водородных, солевых, дисульфидных и других связей.

В полисахаридах (целлюлоза и крахмал, состоящий из амилозы и амилопектина) макромолекулы, свернутые в спираль, плотно уложены в пучки. Такая структура вследствие большого межмолекулярного взаимодействия является довольно устойчивой.

Менее определенные формы надмолекулярной организации наблюдаются у полимеров с невысоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, имеющих макромолекулы в конформации статистического клубка. Длительное время считали, что в конденсированном состоянии такие полимеры представляют собой конгломераты хаотически перепутанных клубков, образующих так называемый «молекулярный войлок». Однако такое представление не соответствует свойствам полимеров.

Впервые идея об упорядоченных областях в аморфных полимерах была высказана в 1948 г. Алфреем. На присутствие в аморфных полимерах областей с упорядоченным расположением макромолекул указывают следующие факторы.

1. Плотность аморфных полимеров обычно незначительно отличается от плотности кристаллических полимеров того же состава (плотность полиэтилена, обладающего идеальной кристаллической структурой, равна 1000, аморфного — 800 кг/м<sup>3</sup>). Если бы в аморфном полимере не содержалось упорядоченных областей, его плотность была бы значительно ниже плотности кристаллического.

2. Высокая скорость кристаллизации полимеров. При отсутствии областей с упорядоченной структурой продолжительность кристаллизации аморфных полимеров была бы значительно выше, чем наблюдается на практике.

3. Различными физико-химическими методами (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов под большими и малыми углами, электронная микроскопия и др.) было показано, что в аморфных полимерах существуют области с локальной упорядоченностью звеньев, которая сохраняется на расстоянии нескольких нанометров (т. е. ближний порядок), причем между упорядоченными и неупорядоченными областями нет четких границ.

Для объяснения надмолекулярной организации аморфных полимеров было предложено несколько моделей. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский предложили модель, согласно которой аморфные полимеры могут состоять либо из глобул, образованных свернутыми макромолекулами, либо из развернутых цепей, собранных в пачки. Однако последующие исследования показали, что «пачечная» теория ошибочна. Она, в частности, находится в противоречии с основными положениями кинетической теории высокоэластичности (см. гл. 4), которая хорошо подтверждается экспериментом. Так, с позиций этой модели практически невозможно объяснить способность некоторых полимеров к большим обратимым деформациям.

Одна из возможных моделей строения аморфных полимеров, предложенная Иехом, показана на рис. 1.16. Домены 1 образуются из многократно сложенных и параллельно расположенных участков одной или нескольких макромолекул. Степень упорядоченности доменов (дефектность), их размеры, число и

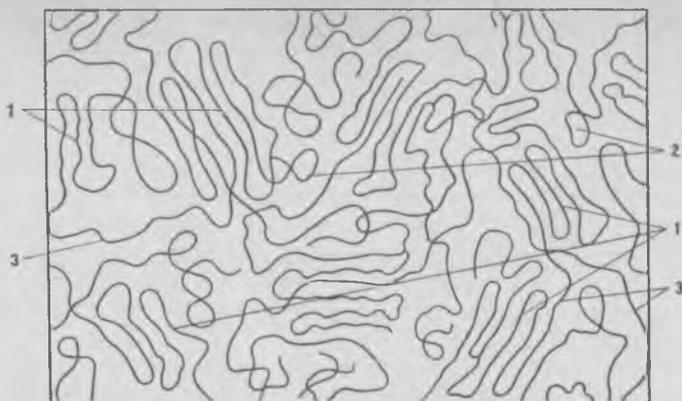


Рис. 1.16. Модель структуры аморфного полимера:

1 — упорядоченный домен; 2 — междоменное пространство; 3 — «проходные» макромолекулы

взаимное расположение зависят от условий, при которых происходило охлаждение полимера. Домены могут играть роль зародышей кристаллизации, являются переходным типом структуры от аморфного к кристаллическому. Между доменами находятся междоменные аморфные области 2, заполненные петлями и концами цепей, образующими домены, а также макромолекулами низкой степени полимеризации. Строение междоменных областей менее упорядочено, чем доменов, или вообще не упорядочено. Предполагается, что некоторые макромолекулы входят в состав нескольких доменов, т. е. являются «проходными». «Проходные» макромолекулы 3 соединяют домены и междоменные области в единую трехмерную структуру.

Есть основание считать, что различные домены могут агрегироваться и образовывать более сложные «наддоменные» структуры. Такая хорошо упорядоченная структура аморфных полимеров наблюдается в блок-сополимерах типа А—Б—А, например в блок-сополимерах изопрена со стиролом. В таких сополимерах блоки одного типа агрегируются в домены. Так как длина блоков в сополимере постоянна, домены образуют квазикристаллическую решетку с характерным периодом около 1 мкм, подобную решетке глобулярных кристаллов.

Модель Перепечко названа автором кластерной моделью. Под кластером понимают области с более или менее плотной упорядоченной упаковкой молекул или их частей по сравнению с основной разупорядоченной и менее плотной частью полимера. Плотность кластера, как правило, должна превышать среднюю плотность полимера, но упорядоченность и плотность кластера ниже, чем кристалла.

Морфология (характер расположения) цепей в кластерах определяется структурой полимера на молекулярном уровне, т. е. химическим строением его повторяющегося звена, молекулярной массой, степенью разветвленности макромолекул, наличием сетки зацеплений. Если подвижность цепи, молекулярная масса линейных полимеров или расстояние между узлами для сетчатых достаточно высоки для образования складчатой конформации, то кластер характеризуется складчатой морфологией. Если же подвижность цепи ограничена (например, из-за большого числа полярных групп или сетки зацеплений), то наиболее вероятной конформацией внутри кластера будет конформация вытянутой цепи.

Наряду с существованием некристаллизующихся кластеров предполагают существование так называемых кристаллических. Если полимер имеет молекулярное строение, обеспечивающее при определенных условиях трехмерную упорядоченную структуру в кластере, то такие кластеры способны кристаллизоваться и иметь кристаллическую структуру. Если размер кристаллических образований меньше так называемых «критических» размеров зародышей кристаллизации, то кристаллизация на этих кластерах развиваться не будет и полимер в целом останется аморфным. При достаточных размерах кристаллического кластера вероятно образование тех или иных кристаллических форм надмолекулярных структур.

### 1.2.2. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Для кристаллических полимеров характерен большой набор структурных элементов, характеризующих различные уровни надмолекулярной организации. Как уже отмечалось, полимерный кристалл, так же как и кристаллы низкомолекулярных веществ, характеризуется дальним порядком расположения повторяющихся структурных единиц. Таким повторяющимся элементом кристалла является элементарная ячейка с размерами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , содержащая определенным образом сгруппированные атомы. Для большинства известных полимеров эти параметры ячейки определены рентгенографическим методом (табл. 1.5).

Расположение макромолекул в кристаллических областях всегда строго определено: оси макромолекул параллельны друг другу, концы их находятся на поверхности кристаллического образования. Кристаллографическая ось  $c$  совпадает с осью макромолекулы. По форме кристаллографические ячейки делят на несколько типов: кубическая, орторомбическая, гексагональная и др. В ячейку входит, как правило, не вся молекула, а только ее небольшая часть (несколько повторяющихся звеньев), поэтому элементарная ячейка полимера часто аналогична ячейке

Таблица 1.5. Кристаллографические параметры различных полимеров

Полимер	Кристаллографическая система ячейки кристалла	Параметры элементарной ячейки, нм						Число мономерных звеньев в ячейке	Конформация цепей
		a	b	c	углы				
					$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
Полиэтилен	Орто	0,74	0,49	0,25	90	90	90	2	Z
монокристалл	Три	0,76	0,56	12	63	71	82	48	Z
Полипропилен изотактический	Моно	0,66	2,1	0,65	90	99,3	90	12	$X_y = 3_1$
Полиизобутилен	Орто	0,69	1,20	1,86	90	90	90	16	$X_y = 8_3$
цис-1,4-Полибутадиен	Моно	0,46	0,95	0,86	90	109	90	4	Z
цис-1,4-Полиизопрен	Моно	1,25	0,89	0,81	90	92	90	8	Z
транс-1,4-Полихлоропрен	Орто	0,9	0,82	0,48	90	90	90	—	—
Полиэтилентерефталат	Три	0,46	0,59	1,07	98	118	112	1	Z
Полиоксиэтилен	Моно	0,80	1,31	1,95	90	125	90	28	$X_y = 7_2$
Целлюлоза	Моно	0,83	1,03	0,79	90	84	90	2	Z
Тринитрат целлюлозы	Орто	1,22	2,5	0,9	90	90	90	4	Z

Обозначения: моно — моноклиная, орто — орторомбическая, три — тригональная, Z — зигзаг,  $X_y$  — спираль, цифры — типы спирали.

низкомолекулярных аналогов. Так, у полиэтилена ячейка идентична ячейке кристаллических *n*-парафинов. Конформация звеньев в ячейке соответствует минимуму внутримолекулярной энергии, определяется силами внутримолекулярного взаимодействия или водородными связями, т. е. молекулярным строением полимера, и очень часто совпадает с конформацией изолированной молекулы. Однако полимерные кристаллы характеризуются рядом особенностей.

1. Полимеры, как правило, не бывают полностью закристаллизованы. В кристаллах полимеров наряду с кристаллическими областями существуют аморфные участки с ближним порядком. В кристаллической фазе макромолекулы расположены наиболее упорядоченно и плотно, поэтому плотность кристаллической фазы  $\rho_{кр}$  больше средней плотности полимера  $\bar{\rho}$  и плотности аморфной фазы  $\rho_{ам}$ , т. е.  $\rho_{кр} > \bar{\rho} > \rho_{ам}$ . Значения  $\rho_{кр}$ ,  $\bar{\rho}$  и  $\rho_{ам}$  для некоторых полимеров (в кг/м<sup>3</sup>) приведены ниже:

	$\bar{\rho}$	$\rho_{кр}$	$\rho_{ам}$
Полиэтилен			
высокой плотности	940—960	1000	850
низкой плотности	920—930	990	850
Полиэтилентерефталат	1380	1450	1330
Поливинилхлорид	1140	1450	1100
Полихлортрифторэтилен	2090—2160	2190	2030
Полиформальдегид	1400	1500	1250

Соотношение между содержанием полимера в аморфной и кристаллической областях оценивается степенью кристалличности, представляющей собой долю полимера в закристаллизованном состоянии. При комнатной температуре степень кристалличности для наиболее распространенных полимеров лежит в пределах 10—90%:

Полиэтилен		Поликапроамид	30—60
высокой плотности	60—90	Полиэтилентерефталат	0—60
низкой плотности	40—60	Поливинилхлорид	0—40
Полипропилен	40—70	Полихлоропрен	10—30
Целлюлоза	30—70		

Степень кристалличности  $K_0$  (по объему) и  $K_m$  (по массе) можно определить по плотности:

$$K_0 = \frac{\bar{\rho} - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}}; \quad (1.28)$$

$$K_m = \frac{\bar{\rho} - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}} \frac{\rho_{кр}}{\rho_{ам}} = K_0 \frac{\rho_{кр}}{\rho}$$

Степень кристалличности зависит от регулярности строения макромолекул и условий кристаллизации. Любой вид нерегулярности (наличие звеньев, находящихся в другой конфигурации, разветвленности, сшивок и др.) снижает степень кристалличности (рис. 1.17).

Степень кристалличности ориентированных полимеров, как правило, повышается. Условия получения полимера, предопределяя регулярность макромолекул, изменяют степень кристалличности. Примером может служить полиэтилен, который получают при высоком и низком давлениях: при низком давлении образуется менее разветвленный полиэтилен с более высокими плотностью и степенью кристалличности.

2. Коэффициент молекулярной упаковки, т. е. отношение объема, занятого макромолекулами, к общему объему, в поли-

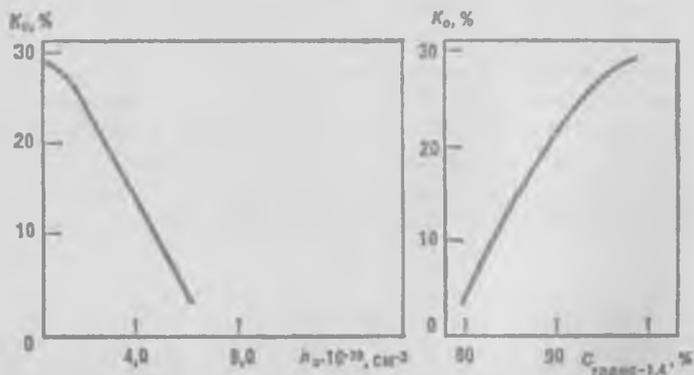


Рис. 1.17. Зависимость степени кристалличности  $K_0$  транс-1,4-полихлоропрена от числа сшивок  $n_c$  и содержания (C) звеньев транс-1,4

мерных кристаллах значительно ниже, чем у кристаллов низкомолекулярных веществ, и находится в пределах 0,65—0,73.

3. Поскольку одна и та же макромолекула многократно входит в кристаллографические ячейки, то четкой фазовой границы между кристаллической и аморфной частями, как правило, не существует.

4. Размер отдельных кристаллических областей с единой ориентацией кристаллографических осей, так называемых кристаллитов, довольно мал: примерно на два порядка меньше длины молекулярной цепи.

5. Кристаллы характеризуются значительной дефектностью, т. е. отклонением от правильного трехмерного порядка внутри кристаллов. Дефектность полимерных кристаллов может быть обусловлена как дефектами, характерными для низкомолекулярных соединений (например, включение посторонних атомов, искажения, вызванные тепловым движением, и др.), как и дефектами, специфичными для полимеров и обусловленными нарушением регулярности макромолекул. Следствием высокой дефектности полимерных кристаллов является снижение температуры плавления по сравнению с теоретически предсказуемой.

6. Для полимерных кристаллов характерна складчатая структура. В процессе кристаллизации растущий кристалл при достижении определенной длины начинает складываться «сам на себя» и снова входит в кристалл, образуя складку. Моменту образования складки соответствует минимум свободной энергии системы, т. е. образование складки термодинамически выгодно. Складчатая структура обнаружена экспериментально для многих полимеров и олигомеров. При образовании складчатой структуры дефекты, как правило, «выталкиваются» на поверхность складок, но могут входить и в складчатое образование (ламель).

7. Один и тот же полимер характеризуется набором кристаллических структур различной морфологии и различной дефектности. Причины подобной неоднородности кроются, в первую очередь, в полидисперсности по молекулярной массе, регулярности, конфигурации макромолекул и т. д. Кроме того, структура полимеров существенно изменяется при переработке и зависит от ее условий. Следствием этого является существование интервала температур плавления кристаллов.

Многообразие кристаллических структур и влияние на них внешних условий можно показать на примере полиэтилена. Он образует кристаллы различных модификаций с ромбической, гексагональной, моноклинной и триклинной элементарными ячейками, различающимися длиной осей и величиной углов между осями. При обычной температуре преобладают макромолекулы в форме плоского зигзага, образующие кристаллы с орторомбической ячейкой. При повышении температуры увели-

чивается интенсивность крутильных колебаний макромолекул вокруг связей С—С и форма ячейки из ромбической переходит в гексагональную, наиболее удобную для укладки макромолекул. При деформации происходит ориентация цепей и ячейки кристаллов приобретают моноклинную или триклинную форму.

Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются: кристаллиты, монокристаллы, фибриллы, сферолиты. Ниже приведены их минимальные (числитель) и максимальные (знаменатель) размеры (нм):

Макромолекулы	$0,2-0,5/10^2-10^4$
Кристаллиты	$2-10/10-50$
Монокристаллы	$10/10^3-10^4$
Фибриллы в сферолитах	$10^2-5 \cdot 10^3/10^4-10^6$
Сферолиты	$- /10^4-10^6$

*Кристаллит* представляет собой наименьшее кристаллическое образование с единой ориентацией кристаллографических осей. Поскольку длина молекулы полимера превышает максимальные размеры кристаллита, то при его формировании макромолекулы многократно складываются, образуя складчатую конформацию.

*Монокристалл* построен, как правило, из элементарных ячеек и, так же как и кристаллит, характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей. Все монокристаллы отличаются высокой степенью упорядоченности, т. е. малой дефектностью. По строению монокристаллы можно разделить на три вида: пластинчатые, фибриллярные, глобулярные.

*Пластинчатые монокристаллы* получены для многих полимеров при кристаллизации из разбавленных растворов (концентрация полимера 0,01—0,1%). Например, при кристаллизации линейного полиэтилена из разбавленных растворов в ксилоле или бензоле при 353—358 К получаются пластинчатые ромбовидные монокристаллы (рис. 1.18). Пластинчатые монокристаллы состоят из тонких пластинок чаще всего ромбовидной формы толщиной примерно 10—26 нм и размерами сторон до 1 мкм. Эти пластины называют *ламелями* (рис. 1.19, а). Поэтому часто пластинчатые кристаллы называют ламелярными. Ось *c*, совпадающая с осью макромолекулы, перпендикулярна плоскости ламели. Конформация макромолекулы в ламелях чаще всего бывает *складчатой* и образуется путем перегибов макромолекул под углом 3,14 рад (180°). Поэтому в первом приближении можно считать, что кристаллит есть не что иное, как ламель. В зависимости от молекулярной массы макромолекула может образовывать большее или меньшее число складок. Возвращение цепи в кристалл после выхода из него может происходить по-разному: цепь возвращается на строго определенном расстоянии от места выхода; цепь возвращается на некотором расстоянии от места выхода; цепь не возвращается в кристалл, обра-

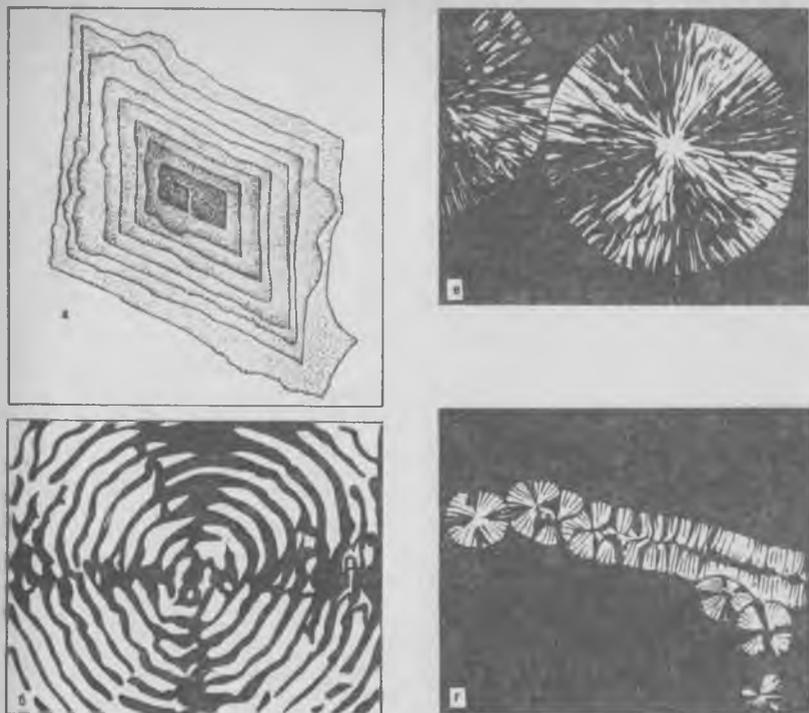


Рис. 1.18. Надмолекулярные структуры полимеров:

*a* — монокристалл (полиэтилен); *б* — кольцевой сферолит; *в* — радиальный сферолит; *г* — сферолитная лента (изотактический полистирол)

зую петли, концы. Последние два случая приводят к нарушению регулярности складывания. Нарушение регулярности складывания может произойти также и за счет нерегулярных участков макромолекул, при этом образуются петли внутри складок.

Несмотря на то что монокристаллы являются самыми совершенными кристаллическими структурами, степень кристалличности их практически никогда не достигает 100%. Часть молекул не входит в кристалл, а образует дефектные участки с низкой степенью упорядоченности, т. е. аморфную часть. Даже в идеальном складчатом кристалле области складывания не входят в кристаллит. Их доля может быть оценена отношением  $\Delta l_{ск}/l_{ск}$  (см. рис. 1.19, *a*, *б*) и составляет примерно 5—10%. Такой кристалл можно рассматривать как слойку, состоящую из кристаллических и аморфных областей. По мере роста дефектности толщина кристаллита все больше и больше отличается от толщины ламели. В общем случае *период складывания*, или *большой период L*, равен полной толщине ламели, т. е. сумме

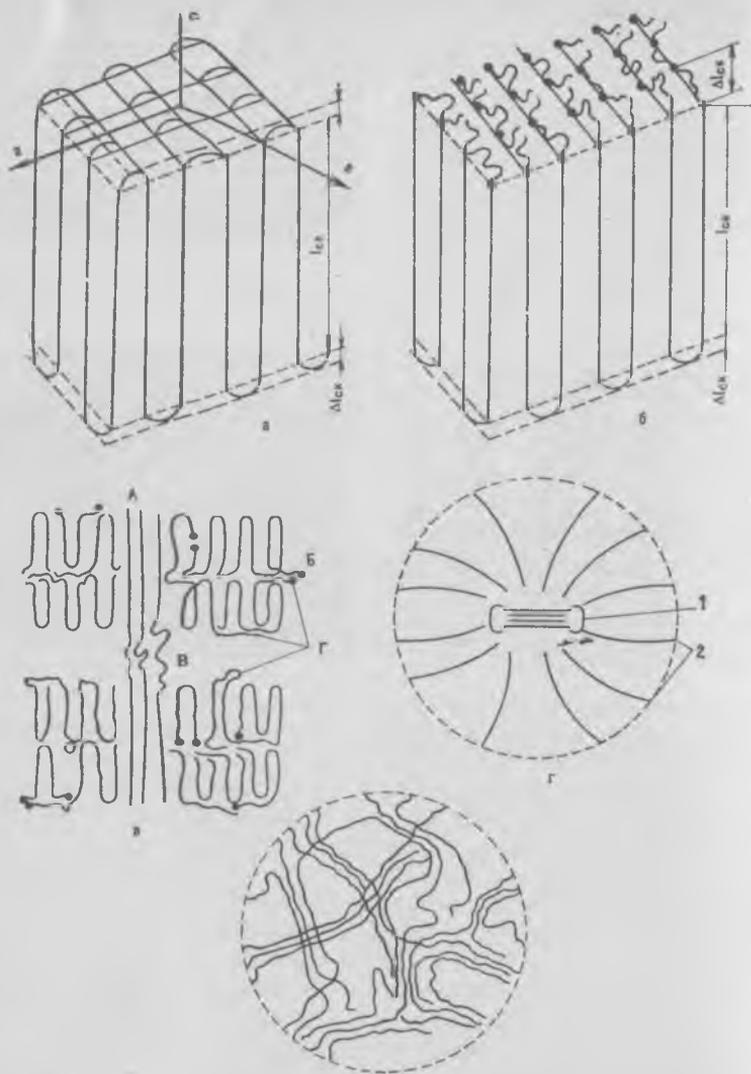
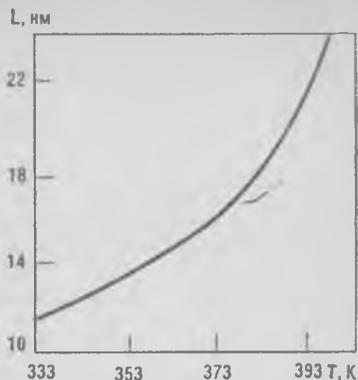


Рис. 1.19. Модели закристаллизованных полимеров:

*a* — ламель со складчатыми цепями и упорядоченным граничным слоем (*a*, *b*, *c* — оси кристаллографической ячейки); *b* — ламель ячейки со складчатыми цепями и разупорядоченным граничным слоем; *в* — структура «шиш-кебаб» (*A* — вытянутые цепи, *B* — «проходные» цепи, *B*, *Г* — дефекты); *г* — сферолит (*1* — центр сферолита, *2* — лучи сферолита); *д* — «бахромчатая мицелла»

рис. 1.20. Зависимость толщины ламели полиэтилена  $L$  от температуры его кристаллизации



Толщина кристаллита и удвоенной толщине дефектных областей ( $l_{\text{ср}} + 2\Delta l_{\text{ср}}$ ). Период складывания зависит от условий кристаллизации, в частности от температуры. Он увеличивается с ростом температуры и достигает наибольшей величины при температуре плавления (рис. 1.20). Поэтому в равновесных условиях не исключается возможность образования монокристалла из развернутых молекул.

Такие монокристаллы были получены для полиметиленоксида при твердофазной катионной полимеризации триоксана. Монокристаллы с выпрямленными цепями — наиболее совершенные кристаллические структуры в полимерах, в них практически отсутствуют дефекты, их плотность приближается к теоретической плотности бездефектного кристалла.

В определенных условиях могут образовываться кристаллы, в которых существуют участки с выпрямленными цепями и участки с цепями складчатой конформации (см. рис. 1.19, в). Эти структуры получили название «шиш-кебаб» (шашлык). Они образуются, например, при кристаллизации в условиях переохлаждения предварительно растянутых полимеров (полиэтилена, полиизопрена, полихлоропрена).

Ламели, являясь первичными элементами монокристаллов, могут компоноваться в различных вариантах, образуя разные морфологические формы: террасоподобные монокристаллы, полые пирамиды, звездообразные дендриты. Монокристаллы пластинчатого типа могут соединяться друг с другом, образуя структуры более высокого надмолекулярного уровня: *эдриты и овоиды*. Это кристаллические образования, одна из проекций которых имеет форму многогранника (эдриты) или овала (овоиды). Толщина этих структур обычно более 1 мкм, а длина может достигать нескольких миллиметров.

Прежде чем рассмотреть строение *фибриллярных монокристаллов*, остановимся на понятии «фибрилла». Этим термином обычно называют структуру, представляющую собой агрегат параллельно упакованных цепей. Длина фибриллы, как правило, намного превышает ее поперечные размеры. Толщина фибриллярных кристаллов обычно составляет 10—20 нм, а длина может достигать многих микрон. Фибриллярные кристаллы образуются из микрофибрилл, которые, в свою очередь, построены

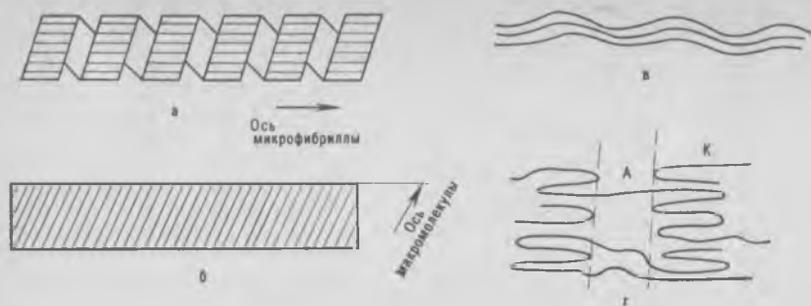


Рис. 1.21. Модель строения микрофибриллы:

*a, б* — микрофибрилла в монокристалле целлюлозы; *в* — микрофибрилла в белках; *г* — микрофибрилла в сферолите (*A* — аморфная часть, *K* — кристаллическая)

либо из выпрямленных цепей, либо из цепей складчатой конформации. Примером полимера, образующего фибриллярные монокристаллы, может служить целлюлоза. Отдельные микрофибриллы этого полимера представляют собой скрученную в спираль ленту. Макромолекулы в ленте находятся в сложенном состоянии, и их ось составляет определенный острый угол с осью ленты, а ось микрофибриллы параллельна оси макромолекулы (рис. 1.21, *a, б*). Следует отметить, что микрофибриллы в монокристаллах практически не содержат аморфных участков, т. е. по существу бездефектны. Для фибриллярных белков характерны спирально-кристаллические микрофибриллы (рис. 1.21, *в*).

В *глобулярных кристаллах* узлы решетки образованы макромолекулами в глобулярной конформации. Такие кристаллы характерны для биополимеров, имеющих высокую степень однородности по размерам, что является необходимым условием образования глобулярных кристаллов.

*Сферолиты* — это поликристаллические структуры, обладающие симметрией относительно центра (см. рис. 1.19, *г*), из которого и начинается рост структуры, как правило, путем соединения ламелей одинаковой ориентации. При большом числе зародышей кристаллизация может ограничиться образованием таких центров, которые называют *зернами*. При небольшом числе зародышей и высокой скорости кристаллизации происходит рост симметричных структур в двух или трех направлениях. Эти структуры называют *лучами*. Они могут быть образованы развернутыми макромолекулами или цепями в складчатой конформации. Поскольку длина лучей превосходит поперечные размеры, их можно рассматривать как фибриллы. В отличие от микрофибрилл в монокристаллах в сферолитах они построены из кристаллических и аморфных участков, которые связаны молекулами, называемыми «*проходными цепями*» (см. рис. 1.21, *г*).

Дефектность сферолитов существенно больше по сравнению с монокристаллами и для некоторых полимеров достигает 50—80%. По особенностям строения сферолиты разделяют на радиальные и кольцевые (см. рис. 1.18, б, в). Для кольцевых сферолитов характерно чередование аморфных и кристаллических участков вдоль радиуса сферолита, в радиальных — аморфные участки (темное поле) образуют характерный «мальтийский крест» (рис. 1.18, б). При высокой степени кристаллизации отдельные сферолиты соприкасаются своими поверхностями, образуя сферолитные ленты или заполняя весь объем полимера (рис. 1.18, в, г). Сферолиты невозможно выделить из полимера путем экстракции растворителем, поскольку они соединены друг с другом.

Если монокристаллы, как уже отмечалось, образуются при кристаллизации из разбавленных растворов, то сферолиты могут получаться при кристаллизации из более концентрированных растворов и при кристаллизации в блоке.

Рассмотрев особенности кристаллического состояния полимеров и морфологию надмолекулярных структур, остановимся на некоторых моделях, предложенных для кристаллических полимеров. Первой моделью закристаллизованного полимера была модель «бахромчатой мицеллы», или «бахромчатого кристаллита» (см. рис. 1.19, д), предложенная Германом, Генгроссом и Абитцем. Согласно этой модели кристаллические полимеры состоят из относительно совершенных кристаллитов размером до нескольких десятков нанометров, которые расположены в аморфной фазе. Эти кристаллиты связаны с аморфной матрицей молекулами, переходящими из одного кристаллита в другой через аморфные области. Эти молекулы назвали «бахромой». Такая модель объясняла одну из основных особенностей полимерных кристаллов: низкую степень кристалличности и сосуществование кристаллических и аморфных областей. Однако на основании этой модели практически невозможно предусмотреть существование монокристаллов и сферолитов.

Обращаясь к моделям полимерных моно- и поликристаллов, можно отметить, что в них входят некоторые элементы модели «бахромчатой мицеллы», а именно — чередование упорядоченных и разупорядоченных областей. Принципиальным отличием являются представления об упаковке макромолекул в упорядоченных областях и дефектах и их распределении.

В модели «складчатого кристалла», основоположниками которой считают Тилла, Келлера и Фишера, упорядоченные области образованы макромолекулами в складчатой конформации, а дефекты сосредоточены на торцевых гранях ламелей (см. рис. 1.19, а, б). Это объясняет возможность существования монокристаллов конечных размеров, сосуществование кристаллических и аморфных, т. е. дефектных, участков, степень кристаллич-

ности меньшую, чем 100%, возможность образования в зависимости от условий кристаллизации кристаллов различной степени упорядоченности и, следовательно, имеющих различные температуры плавления, т. е. все те особенности полимерных кристаллов, о которых шла речь выше. Существование монокристаллов с выпрямленными цепями не противоречит модели складчатого кристалла. В этом случае длина складки достигает длины макромолекулы. С помощью этой модели достаточно убедительно объясняется и строение фибрилл и сферолитов (см. рис. 1.19 и 1.21). Дефекты в сферолитах могут быть сосредоточены как внутри лучей (микрофибрилл), так и в межлучевом пространстве.

Если в модели складчатого кристалла можно говорить о какой-либо локализации дефектов, то модель «паракристалла» Хоземана предлагает рассматривать любое кристаллическое образование как несовершенный кристалл, т. е. паракристалл с непрерывным распределением дефектов. Несмотря на определенные преимущества этой модели при расчете степени кристалличности, ею практически невозможно воспользоваться для полимеров, у которых дефектность кристаллов превышает 75%.

Все рассмотренные выше надмолекулярные структуры полимеров, начиная с упорядоченных структур ближнего порядка (домены, кластеры) и кончая совершенными монокристаллами, в которых реализуется трехмерный дальний порядок, формируются в основном в условиях доминирующего влияния теплового движения. При наложении внешних деформирующих напряжений надмолекулярная структура будет изменяться и полимер будет переходить в особое состояние — ориентированное.

### 1.2.3. Ориентированное состояние полимеров

Особенность полимеров, которая отмечалась выше, — резкая анизотропия свойств в продольном и поперечном направлении — характерна, в первую очередь, для полимеров в ориентированном состоянии.

Ориентированным называют состояние полимеров, при котором оси макромолекул и надмолекулярных образований преимущественно располагаются вдоль осей ориентации. Ориентированные полимеры широко распространены в природе: волокна хлопка, льна, шелковые нити, шерсть, сухожилия, мышечная ткань и др. Синтетические ориентированные полимеры можно получить в процессе их синтеза, например полимеризацией в твердой фазе, когда мономер существует в форме монокристалла, полимеризацией жидкого полярного мономера в постоянном электрическом поле или полимеризацией из газовой фазы на ориентированной подложке.

В промышленности ориентацию полимеров проводят путем их одноосного или двухосного растяжения — так называемой вытяжки. Ориентационная вытяжка заключается в растяжении при определенных условиях неориентированных полимеров. Одноосно ориентированные полимеры, чаще всего волокна, получают растяжением образцов в одном направлении, при этом увеличивается длина образца, а поперечные размеры уменьшаются. Двухосная вытяжка применяется при ориентации пленок. Она может осуществляться в одну стадию путем одновременного растяжения пленки в двух взаимно перпендикулярных направлениях и в две стадии — путем растяжения пленки вначале в одном, а затем в перпендикулярном направлении. Под действием растягивающих сил все элементы структуры (отдельные макромолекулы, надмолекулярные образования) ориентируются в направлении действия этих сил. При этом связи между макромолекулами нарушаются, макромолекулы изменяют свою конформацию — распрямляются и сближаются. Распрямление и сближение макромолекул увеличивает межмолекулярное взаимодействие, повышает жесткость цепи (рис. 1.22).

Ориентация надмолекулярных структур происходит двумя путями: поворотом вдоль оси ориентирования или распадом исходных элементов надмолекулярной структуры, ориентированием образующихся при распаде элементов и отдельных макромолекул и формированием из них новых надмолекулярных образований вдоль оси ориентации.

Особенность ориентированного состояния заключается в том, что при ориентации полимеров разного химического строения

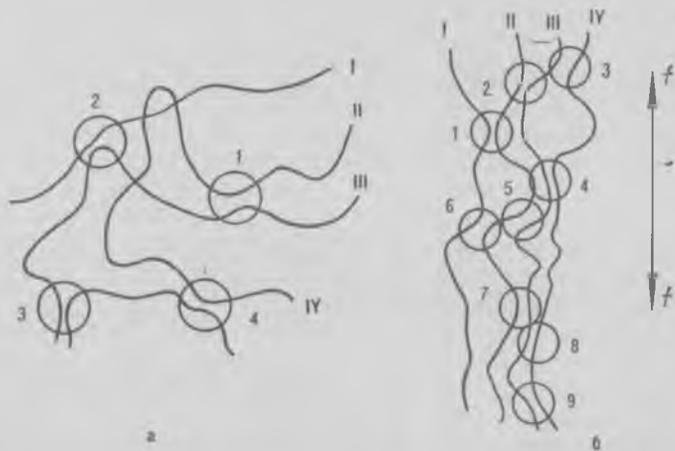


Рис. 1.22. Схема расположения макромолекул в неориентированном (а) и ориентированном в направлении действия силы (б) полимерах (I, II, III, IV — макромолекулы, 1, 2, 3, 4, ... — узлы)

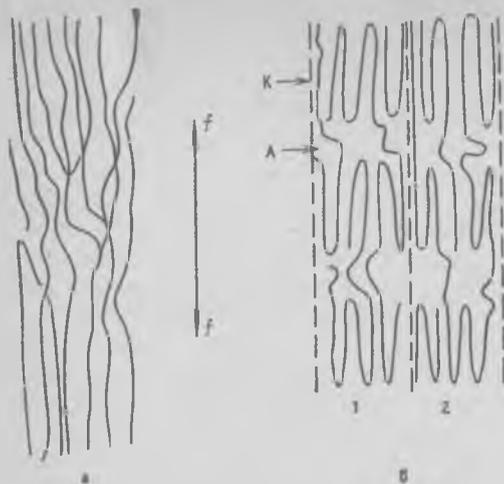


Рис. 1.23. Схема строения фибрилл в аморфном (а) и кристаллическом (б) полимерах (А — аморфная часть, К — кристаллическая, 1, 2 — микрофибриллы)

образуется однотипная фибриллярная структура. Схемы строения фибрилл в аморфных и кристаллических полимерах представлены на рис. 1.23. В аморфных полимерах фибриллы сравнительно гомогенны, а в кристаллических — существует продольная гетерогенность, обусловленная существованием кристаллических и аморфных (проходные молекулы) областей в микрофибриллах. Микрофибриллы за счет небольшого числа межфибриллярных цепей объединены в крупные фибриллярные элементы, которые и определяют структуру ориентированного полимера.

Наиболее распространенной характеристикой степени ориентации является величина  $\overline{\cos^2\theta}$ , где  $\theta$  — угол между осью данного участка структурного элемента и осью ориентации образца. В аморфных ориентированных полимерах ориентация никогда не бывает полной и  $\overline{\cos^2\theta}$  редко достигает 0,5. Это связано, в первую очередь, со стерическими затруднениями для перегруппировок и с высокой подвижностью макромолекул.

Кристаллические полимеры имеют две степени молекулярной ориентации — в кристаллитах она может быть очень высокой, и  $\overline{\cos^2\theta}$  достигает 0,95 и даже 1, тогда как в аморфных областях  $\overline{\cos^2\theta}$  не превышает 0,6—0,7. Однако эта величина выше, чем для полностью аморфного образца. Этот факт является важным, поскольку объясняет большую прочность ориентированных кристаллических структур, при учете того, что разрушение последних происходит по проходным цепям, т. е. по аморфным областям.

На основании рассмотренного выше строения фибрилл объяснима анизотропия свойств вдоль и поперек направления ориентации. Наличие большого числа узлов, высокая степень ориентации кристаллической и аморфной части обуславливают высокие значения жесткости и прочности в направлении ориентации. А небольшое число межфибриллярных проходных молекул приводит к слабой связанности микрофибрилл и как следствие этого к низкой прочности в поперечном направлении.

Возможность образования ориентированной структуры и ее сохранения после снятия нагрузки определяется *температурно-временными факторами*.

Роль температуры неоднозначна: с одной стороны, для изменения конформации макромолекулы должны обладать достаточным запасом кинетической энергии, т. е. быть достаточно подвижными, что и достигается повышением температуры; с другой стороны, тепловое движение разрушает исходную структуру, стремится дезориентировать макромолекулы и вернуть их в исходные конформации. Однако наряду с этими процессами идет и процесс образования новой ориентированной структуры. Вероятность сохранения новой структуры после снятия напряжения определяется соотношением прочности этой структуры (определяемой силами межмолекулярного взаимодействия, дефектностью кристаллов и др.) и интенсивностью тепловых флуктуаций.

Рассмотрим два примера. Гибкие полимеры (натуральный каучук, полибутадиен, полихлоропрен и др.) легко образуют ориентированную структуру при растяжении, но сохранить ее могут только под напряжением. После снятия деформирующей силы внутреннее тепловое движение нарушает достигнутый порядок и возвращает макромолекулы в исходное состояние — конформацию свернутого клубка, т. е.  $kT \gg U_0(\varphi)$ . Для ориентации жесткоцепных полимеров требуется большее напряжение, но за счет сильного межмолекулярного взаимодействия между ориентированными макромолекулами ориентированная структура может сохраниться при условии  $kT \ll U_0(\varphi)$ .

Вследствие многообразия процессов перестройки структуры при ориентации этот процесс протекает в течение определенного времени и, следовательно, требуется определенная скорость деформирования. Если скорость ориентации превышает скорости перестройки и образования новой структуры, то более вероятен процесс разрушения, чем ориентации. Поэтому для проведения ориентации требуются оптимальные для каждого полимера температура и скорость вытяжки.

#### 1.2.4. Структурная модификация

Структурная модификация — это направленное изменение свойств (физических и механических) за счет преобразования надмолекулярной структуры под влиянием физических воздействий при сохранении химического строения макромолекулы. Возможность структурной модификации обусловлена тем, что надмолекулярная структура полимеров является подвижной системой: в зависимости от условий одна форма может переходить в другую. Даже для таких малоподвижных систем, как графит, вероятен переход графита в алмаз в присутствии катализаторов

при температуре 1800—2800 К и давлении 4,9—7,8 ГПа. Значительно большей подвижностью обладают надмолекулярные структуры в органических полимерах. Так, при кристаллизации полиэтилена из разбавленного раствора в ксилоле образуются отдельные монокристаллы, кристаллизация из расплава этого же полимера приводит к образованию поликристаллов — сферолитов, а при кристаллизации в растянутом состоянии образуется структура типа «шиш-кебаб».

Структурная модификация может осуществляться различными способами.

1. Воздействием внешнего механического напряжения, приводящего к образованию ориентированного состояния.

2. Изменением температурно-временных режимов структурообразования. Наиболее часто изделия подвергают термообработке, в результате которой достигается желаемая надмолекулярная структура. Различают три метода обработки: закалку, отжиг, нормализацию. Закалку проводят в теплоносителе при быстром охлаждении (0,8—1,6 К/с). Она снижает степень кристалличности, твердость, повышает эластичность материала. Отжиг проводят в теплоносителе при медленном охлаждении (менее 0,8 К/с). Он повышает степень кристалличности, прочность, твердость. Нормализация осуществляется при медленном охлаждении в воздушной среде. Она способствует снижению остаточных напряжений, широко применяется для аморфных полимеров.

3. Изменением природы растворителя и режимов его удаления.

4. Введением в полимер малых добавок (несколько процентов) веществ, химически с ним не взаимодействующих, определяющих морфологию надмолекулярной структуры. К ним относятся поверхностно-активные вещества, различные неорганические или органические соединения, не растворяющиеся в полимере, и др. Введение мелкодисперсных частиц нерастворимых веществ (например, оксида цинка, технического углерода, индиго и др.) уменьшает размер кристаллических структур за счет увеличения числа зародышей кристаллизации, повышает прочностные и деформационные показатели. Например, полипропилен с крупной сферолитной структурой может быть растянут на 100—150%, а с мелкой, образованной в присутствии 1% (масс.) индиго, проявляет способность к растяжению до 500% и более. При этом несколько повышается и прочность.

### 1.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Термин «Структура полимеров», как мы уже говорили, включает в себя структуру самой макромолекулы и надмолекулярных образований, возникающих в результате агрегации макромолекулы. Поэтому методы исследова-

ния структуры полимеров целесообразно разделить на две группы: методы исследования структуры макромолекулы и методы исследования надмолекулярной структуры.

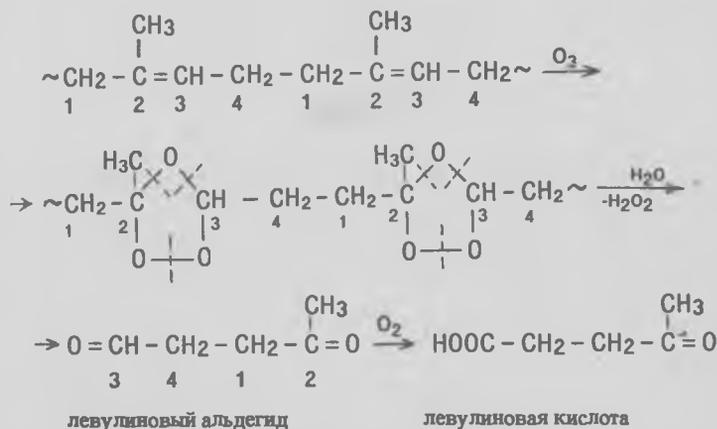
### 1.3.1. Исследование структуры макромолекулы

В качестве параметров, определяющих структуру макромолекул, обычно используют химическое строение звена, его молекулярную массу, конфигурацию и конформацию цепи, причем очень часто одними и теми же методами оценивают сразу химическое строение звена, природу концевых групп, конфигурацию и конформацию макромолекул.

Химическое строение полимеров определяют обычно химическими и физико-химическими методами, в частности спектральными.

Среди химических методов наиболее распространенным является расщепление макромолекул на низкомолекулярные соединения, которые идентифицируют различными способами, принятыми в аналитической химии. Этим методом определено строение природных полимеров, таких, как натуральный каучук и целлюлоза.

В качестве агента, вызывающего расщепление макромолекулы на низкомолекулярные продукты, часто используют озон. Так, при взаимодействии натурального каучука с озоном образуются озониды, которые затем легко распадаются с образованием стабильных продуктов. Основным продуктом разложения натурального каучука является левулиновый альдегид и левулиновая кислота (90%). Их образование указывает на то, что основным повторяющимся звеном являются остатки изопрена, соединенные между собой последовательно, причем конец одного звена соединяется с началом другого (присоединение 4,1- или «хвост к голове»):



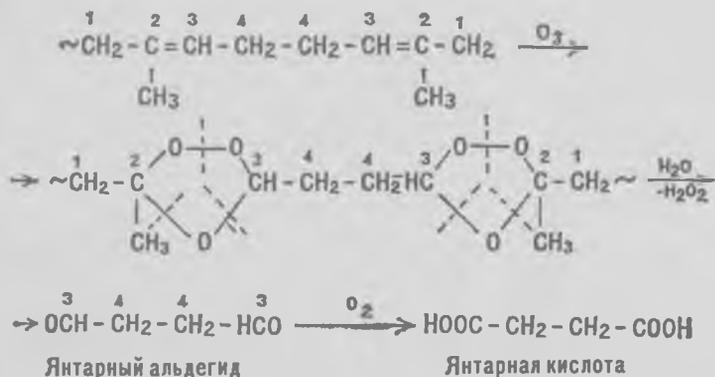
Кроме этих продуктов при реакции каучука с озоном выделяются незначительные количества уксусной кислоты и ацетальдегида (2%), муравьиной кислоты и  $\text{CO}_2$  (1—2%), метилглиоксала (0,4%). Образование этих продуктов дает информацию о природе концевых групп полимера и служит доказательством наличия концевых групп типа



Наличие концевых групп свидетельствует о том, что макромолекула натурального каучука имеет линейное строение, а преимущественное образова-

ние левулинового альдегида и левулиновой кислоты — о ее высокой регулярности.

Рассмотренный метод позволяет не только определить химическое строение повторяющегося составного звена и концевых групп, но также оценить конфигурацию макромолекулы. Например, присутствие в продуктах распада натурального каучука янтарной кислоты свидетельствует о наличии структурных изомеров, в которых звенья соединены «хвост к хвосту»:



Спектральные методы анализа основаны на способности полимера взаимодействовать с полем электромагнитного излучения, избирательно поглощая энергию на определенном его участке. При этом изменяется энергетическое состояние макромолекулы в результате таких внутримолекулярных процессов, как переходы электронов, колебания атомных ядер, вращение ядер, электронов, атомных групп, поступательное и вращательное движения молекулы как целого. Поглощение энергии происходит лишь в том случае, если разность между двумя энергетическими уровнями  $\Delta E$  соответствует энергии кванта:

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_2,$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с;  $\nu$  — частота,  $\text{с}^{-1}$ ;  $E_1$  и  $E_2$  — энергии молекулы в конечном (более высоком) и начальном (более низком) состояниях.

Для исследования структуры макромолекулы наиболее распространены являются методы абсорбционной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

Абсорбционная спектроскопия охватывает ультрафиолетовую УФ (0,1—0,4 мкм), видимую ВИ (0,4—0,8 мкм) и инфракрасную ИК (0,8—1000 мкм) области излучения.

При пропускании пучка монохроматического излучения через образец разные группы молекулы поглощают его при различных длинах волн. На кривой зависимости интенсивности пропускания от длины волны появляется серия полос с максимумами и минимумами пропускания. Такая кривая называется *спектром пропускания* или *спектром поглощения*. Спектр обычно характеризуется следующими показателями: положением пика поглощения по длине волны  $\lambda$  или частоте  $\nu$  либо по волновому числу  $\nu'$  в точке максимального поглощения  $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\nu_{\text{макс}}$ ,  $\nu'_{\text{макс}}$  ( $\nu' = 1/\lambda = \nu/v_{\text{св}}$ , где  $v_{\text{св}}$  — скорость света), интенсивностью полосы поглощения в % пропускания света  $T$  или в единицах оптической плотности  $D = \lg(T_0/T)$ , где  $T_0$  — 100%-е пропускание; шириной полосы поглощения  $\Delta\lambda$ .

Концентрация характеристических групп в молекуле, вызывающих поглощение в той или иной области, определяется, как правило, по уравнению Ламберта — Бугера — Бера:

$$D = \epsilon c l_{\text{сл}}, \quad (1.29)$$

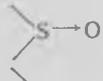
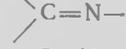
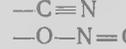
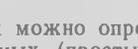
где  $\epsilon$  — коэффициент поглощения;  $C$  — концентрация групп, вызывающих поглощение;  $l_{\text{сл}}$  — толщина слоя образца.

УФ и ВИ спектроскопия. При поглощении макромолекулой УФ или ВИ света определенной энергии валентный электрон переходит со связанной орбитали ( $\pi$  или  $\sigma$ ) на промежуточную, так называемую разрыхляющую, характеризующуюся более высокой энергией ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ). Кроме того, возможен переход несвязанных электронов внешней орбитали ( $n_s$ ) на разрыхляющую  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  орбиталь.

УФ спектроскопия применяется для качественной и количественной оценки химического строения полимеров, содержащих группы, поглощающие электромагнитное излучение в УФ и ВИ областях спектра. Такие группы называют хромофорами; типичными хромофорами являются:

	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$
C=C	175; 185
C=C	175; 195; 223
C=O	160; 185; 280
C=C—C=C	217
	184; 200; 255

Кроме хромофоров полосы поглощения дают функциональные группы, которые, вступая в сопряжение с хромофором за счет неподеленной пары электронов, образуют новый хромофор. Эти группы называют аукохромами:

	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$		$\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$
	204		210
—N=O	300, 665		190
—NO <sub>2</sub>	210, 271		>160
			230

По спектрам в УФ и ВИ областях можно определить химическое строение полимера, например наличие двойных (простых или сопряженных) или тройных углерод-углеродных связей, ароматических колец, кислород-, азот- или серосодержащих и других группировок, для которых характерны  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n_s \rightarrow \sigma^*$  и  $n_s \rightarrow \pi^*$  переходы. Оценить же конфигурацию и конформацию макромолекулы этим методом практически невозможно.

Следует обратить внимание на довольно значительную ширину полос поглощения в УФ и ВИ спектре. Это связано с тем, что одновременно с переходом валентных электронов происходит изменение колебательных и вращательных уровней; кроме того, имеет место наложение полос поглощения, характерных для различных хромофоров. Это затрудняет интерпретацию спектров. Химическое строение полимера в большинстве случаев определяют по атласам УФ и ВИ спектров для полимеров известного строения или по спектрам модельных образцов.

Ввиду высокого коэффициента поглощения определяемых групп в УФ спектрах толщина слоя полимера должна быть невысокой (несколько микрометров). Это затрудняет приготовление образцов для съемки. Обычно ис-

пользуют растворы полимеров в растворителях, прозрачных в исследуемой области.

ИК спектроскопия охватывает интервал частот  $12500\text{--}10\text{ см}^{-1}$ , при этом область частот  $650\text{--}10\text{ см}^{-1}$  называют дальней инфракрасной, область  $4000\text{--}12500\text{ см}^{-1}$  — ближней, а область  $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  — просто инфракрасной. Если в УФ и ВИ спектроскопии принято оперировать понятием «длина волны», то в ИК спектроскопии обычно используют понятие «волновое число». Поглощение в ИК области обусловлено колебаниями атомов, сопровождающимися изменением межатомных расстояний (валентные колебания) и углов между связями (деформационные колебания). Эти изменения обычно не затрагивают электронного состояния молекулы, а сопровождаются изменением ее дипольного момента, которое зависит от симметрии системы. Например, если молекула гомоядерная ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.), то центры положительных и отрицательных зарядов при колебаниях совпадают, и дипольный момент во всех случаях будет равен нулю. Такие колебания не сопровождаются поглощением ИК излучения, и их называют неактивными. При колебаниях в молекулах, состоящих из разных атомов, центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают и в результате этого происходит изменение дипольного момента. Эти колебания называют активными. Они и приводят к появлению полос поглощения в спектре. Изменение дипольного момента молекулы при колебаниях характерно и для молекул, не имеющих постоянного дипольного момента (например, для тетрахлорида углерода  $\text{CCl}_4$ ).

Каждая молекула характеризуется колебательной энергией  $E_{\text{кол}}$ :

$$E_{\text{кол}} = h\nu'v_{\text{св}}(i + 1/2), \quad (1.30)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $\nu'$  — волновое число;  $i$  — квантовое число, принимающее целые значения: 0; 1; 2 и т. д.

При комнатной температуре большинство молекул находится в состоянии с  $i=0$ ; при этом  $E_{\text{кол}} = 1/2 h\nu'v_{\text{св}}$ . Основной переход происходит при поглощении энергии падающего на молекулу излучения, при котором квантовое число изменяется от 0 до 1. Изменение колебательной энергии при поглощении излучения определяется соотношением  $\Delta E_{\text{кол}} = h\nu'v_{\text{св}}$ . Отсюда следует, что положение полос поглощения по шкале волновых чисел зависит от энергии, необходимой для перехода из состояния с  $i=0$  в состояние с  $i=1$  и зависящей от строения молекулы, ее полярности, массы и других факторов.

Рассмотрим для примера области полос поглощения, обусловленные валентными колебаниями группы  $\text{C—X}$ , где  $\text{X} = \text{H}, \text{O}, \text{Cl}$ . Вероятность изменения дипольного момента при поглощении ИК света возрастает при переходе от  $\text{H}$  к  $\text{Cl}$ ; в этом же направлении уменьшается частота поглощения, обусловленная валентными колебаниями связи  $\text{C—X}$ . Так, для  $\text{C—H}$  область поглощения расположена при  $2970\text{--}2890\text{ см}^{-1}$ , для  $\text{C—O}$  — сдвигается до  $1270\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ , а полосы поглощения групп  $\text{C—Cl}$  проявляются уже при  $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ .

Для приближенной оценки влияния массы атомов на частоту колебаний можно использовать соотношение, выведенное для двухатомной молекулы:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m}, \quad (1.31)$$

где  $f$  — силовая постоянная, характеризующая упругие силы, возникающие при отклонении атомов от положения равновесия;  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  — приведенная масса атомов.

Влияние массы наиболее ярко видно на примере группы  $\text{C—N}$  при замене водорода на дейтерий. Если  $\nu'_{\text{сн}} = 3000\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu'_{\text{сд}}$  составляет  $2200\text{ см}^{-1}$ . Силовая постоянная  $f$  возрастает с увеличением кратности связей. Поэтому валентные колебания связи  $\text{C—N}$  имеют волновое число  $\approx 1300\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{C} = \text{N} = 1640\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ , а  $\text{C} \equiv \text{N} = 2250\text{ см}^{-1}$ .

Число полос поглощения в спектре зависит от числа атомов в молекуле. Для многоатомной молекулы колебательное движение раскладывают на несколько составляющих, каждую из которых можно рассматривать независимо от остальных. Эти компоненты называют нормальными колебаниями системы. Для молекулы из  $N$  атомов характерно  $3N$  степеней свободы, так как положение каждого атома по отношению к выбранной системе определяется тремя координатами. Для характеристики перемещения и вращения молекулы как единого целого требуется  $3+3=6$  координат, поэтому для характеристики внутреннего движения атомов остается  $3N-6$  степеней свободы. Число полос поглощения таких молекул также будет составлять  $3N-6$ . На первый взгляд кажется, что спектр полимера должен быть сложным и содержать большое число полос поглощения. Однако если учесть, что повторяющиеся единицы колеблются в одной фазе, а полимер состоит в основном из повторяющихся звеньев, то ясно, что спектр полимера будет довольно простым. Если в звене содержится  $N'$  атомов, то число колебаний будет равно  $3N'$  за вычетом 3 колебаний, связанных с поступательным движением цепи, и одного колебания за счет вращения вокруг оси цепи, т. е.  $3N'-4$ . Это соотношение справедливо для линейной цепи бесконечной длины. Однако на практике это наблюдается редко, поскольку кроме основных полос в спектре появляются обертоны (кратные значению основной частоты  $2\nu$ ,  $3\nu$  и т. д.) и комбинационные тоны (сумма двух колебаний). Это приводит к увеличению числа полос поглощения. Спектр усложняется также и за счет колебаний концевых групп.

Однако число полос может и уменьшиться по ряду причин, к которым относятся: попадание основных частот за пределы области  $650-4000\text{ см}^{-1}$ , наиболее характерной для большинства спектрофотометров; слишком слабые для наблюдения основные частоты; расположение основных частот близко друг от друга, что приводит к их слиянию; наличие «вырожденной» полосы от нескольких поглощений одной и той же частоты, но разных знаков в молекулах с высокой симметрией; возможность проявления некоторых колебаний из-за отсутствия изменений дипольного момента. В качестве примера рассмотрим спектр линейного полиэтилена. Число колебаний повторяющегося составного звена  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  равно 14, но только пять активны в инфракрасной области: полосы валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  при  $2851$  и  $2919\text{ см}^{-1}$ , полосы при  $1467$  и  $1473\text{ см}^{-1}$ , связанные с изменением валентного угла между связями  $\text{CH}$  в группе  $\text{CH}_2$ , и полосы маятниковых колебаний той же группы (деформационные) в виде дублета при  $720$  и  $731\text{ см}^{-1}$ .

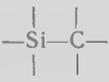
Таким образом, метод ИК спектроскопии можно с успехом применять для идентификации химического строения повторяющегося составного звена полимера. Наиболее достоверная информация может быть получена для высокомолекулярных образцов регулярной структуры с линейной конфигурацией цепи, когда вклад концевых групп, аномальных звеньев, точек разветвления и нерегулярности других типов минимален. Однако именно усложнение спектра за счет влияния концевых групп, составных звеньев другой природы позволяет определить строение, а в ряде случаев и содержание этих групп.

Качественное определение химического строения полимера (повторяющегося звена, концевых групп, других аномальных звеньев) включает приготовление образцов, определение спектра и его идентификацию.

Образец для съемки может быть получен различными способами: растворением в растворителе, который не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области; в виде пленки, полученной прессованием или отливом раствора полимера на подложку; в виде суспензии в иммерсионной жидкости; в виде таблеток, прессованных с бромидом калия, и др. Выбор способа зависит от природы полимера, которая определяет его растворимость, способность к пленкообразованию и т. д.

Для определения строения полимера редко проводят полный теоретический расчет колебательного спектра, чаще используют метод характеристиче-

Таблица 1.6. Характеристические частоты полимеров (с — сильная полоса, ос — очень сильная, ср — средней интенсивности, сл — слабая, ш — широкая, уз — узкая)

Полимер	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Ширина	Группа
<i>цис</i> -Полибутадиен	735—740	с	ш	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —
Полибутадиен-1,2	912	с	уз	CH <sub>2</sub> =CH—
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	1380	ср	уз	—CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>   —C=CH—   —CCl=CH
<i>транс</i> -1,4-Полихлоропрен	840 1662	ср с	ш уз	
Статистический сополимер бутадиена со стиролом	1600, 1500	ср	уз	
Статистический сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты	912	с	уз	CH <sub>2</sub> =CH—
	975	с	уз	—CH=CH— <i>транс</i> -1,4
	2230	с	уз	—CH <sub>2</sub> —CH—   CN
	912	с	уз	CH <sub>2</sub> =CH—
	975	с	уз	—CH=CH— <i>транс</i> -1,4
Сложные полиэфиры	1740	с	уз	
Полиизоцианаты	2275	с	уз	—N—C—    O
Полисилоксаны	900—700	с	ш	
	1076—1020	ос	ш	—Si—O— 

ских частот. Предварительно на модельных образцах известной структуры определяют ИК спектр, выявляют полосы поглощения, характерные для той или иной группы атомов, и составляют специальные таблицы, в которых указывают тип группы, волновое число, характеристику интенсивности (сильная, средняя, слабая) и ширину полосы. Пользуясь этими таблицами, можно определить химическое строение составных звеньев полимера. В табл. 1.6 приведены некоторые характеристические частоты для ряда полимеров.

При количественном анализе для учета неселективного поглощения, обусловленного рассеянием света, и учета перекрывания соседних полос поглощения используют метод базовой линии, отсекающей неселективное поглощение. Способы ее построения приведены в монографиях и руководствах по ИК спектроскопии.

Для проведения сравнительных количественных анализов необходимо проводить испытания при одинаковой толщине образца. Подобрать такие образцы довольно трудно, особенно если используется образец в виде пленки, суспензии, таблеток. Поэтому для исключения влияния толщины образца

применяют метод внутреннего стандарта. В качестве последнего может быть использовано вещество, имеющее легко определяемую полосу поглощения. В ряде случаев в качестве полосы внутреннего эталона может быть использована полоса, присущая самому полимеру, которая также легко определяется, не перекрывается другими полосами и не изменяется в процессе исследования. В этом случае концентрацию той или иной группы определяют по отношению к оптической плотности полосы внутреннего эталона.

Несомненным достоинством ИК спектроскопии является возможность определения по ИК спектрам не только химического строения звеньев, но и конфигурации и конформации макромолекул полимера на разных уровнях.

От конфигурации звена зависят групповые характеристические частоты. В качестве примера можно привести некоторые непредельные полимеры: в полибутадиене звенья в положении *транс*-1,4- идентифицируют по полосе 967—975 см<sup>-1</sup>, а для конфигурации *цис*-1,4 характерна полоса поглощения при 730—740 см<sup>-1</sup>. Ближний и дальний конфигурационный порядок в расположении звеньев, а именно структурная и пространственная изомерия также может быть определена по ИК спектрам. Так, для анализа состава сополимера этилена с пропиленом используют полосы деформационных колебаний (маятниковых) групп CH<sub>2</sub> при 720 см<sup>-1</sup> и группу полос пропилена при 970 см<sup>-1</sup>. Положение полосы CH<sub>2</sub> в спектре зависит от длины блока (—CH<sub>2</sub>—)<sub>n</sub>, которая определяется соотношением структурных изомеров «голова к голове», «хвост к хвосту» и «голова к хвосту». Ниже показано, как зависит положение полосы маятниковых колебаний группы CH<sub>2</sub> от длины блоков сополимера этилена и пропилена:

<i>n</i>	1	2	3	4	5
Волновое число, см <sup>-1</sup>	815	752	735	—	723

Пространственная изомерия (*цис*-, *транс*-, *изо*- и *синдио*-изомеры) также может быть определена по ИК спектрам по стереочувствительным полосам. Например, в полипропилене такими полосами являются полосы, связанные с валентными колебаниями группы CH<sub>3</sub> или с деформационными колебаниями группы CH<sub>2</sub>. Ниже приведены некоторые стереочувствительные полосы для *синдио*- (А), *изо*- (Б) и *атактического* (В) полипропилена:

	Волновое число, см <sup>-1</sup>		
	А	Б	В
Валентные колебания CH <sub>3</sub>	2886	2878	—
Деформационные колебания CH <sub>2</sub>	811	807	840

Для оценки конфигурации макромолекулы метод ИК спектроскопии имеет ограниченное применение, поскольку в большинстве случаев структура точек разветвления мало отличается от структуры групп в основной цепи. Однако необходимо отметить, что в полиэтилене количественно определяют степень разветвленности по полосе 1378 см<sup>-1</sup> с помощью компенсационного метода, заключающегося в сравнении разветвленного и линейного полиэтилена.

Конформацию звеньев определяют с помощью так называемых конформационных полос, параметры которых зависят только от конформации звена. Типичными примерами конформационных полос являются полосы при 1450 (*транс*-форма) и 1435 см<sup>-1</sup> (*гош*-форма) в спектре полибутадиена. Полиэтилентерефталат также имеет в спектре полосы, характерные для *транс*-конформации группы —O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— при 1473, 1343, 1120, 973 и 845 см<sup>-1</sup>, и для *гош*-конформации этой группы при 1455, 1370, 1100, 1043 и 898 см<sup>-1</sup>.

Ближний и дальний конформационный порядок в макромолекуле оценивают по полосам регулярности. Появление этих полос обусловлено следую-

щими правилами. В ИК спектре проявляются колебания, при которых соседние звенья колеблются в одной фазе или при сдвиге фазы на угол закручивания спирали. Наиболее отчетливо конформационные полосы проявляются в кристаллических полимерах, где обеспечивается дальний порядок (полипропилен и др.). В спектре расплавов (аморфное состояние) большинство полос пропадает, и на их месте появляются слабые полосы, которые связывают с наличием спиральной конформации ближнего порядка. Например, в ИК спектре полипропилена оптическая плотность полосы при  $998 \text{ см}^{-1}$  пропорциональна доле изотактической спирали, содержащей более 12 мономерных звеньев, а полоса при  $973 \text{ см}^{-1}$  характеризует блоки, состоящие из 4 и более звеньев. Конформационные полосы были обнаружены для многих полимеров: поливинилхлорида ( $638, 603 \text{ см}^{-1}$ ), полистирола ( $1364, 1312, 920, 898 \text{ см}^{-1}$ ), полиэтилентерефталата ( $1387, 1100 \text{ см}^{-1}$ ) и др.

В последнее время для исследования структуры полимеров применяют спектроскопию внутреннего отражения. Суть метода заключается в регистрации излучения, полностью отраженного от границы двух сред, различающихся по оптической плотности. Образец в виде пленки, пластинки приводит в контакт с призмой или пластинкой, изготовленными из вещества, показатель преломления которого  $n_1$  больше, чем у исследуемого полимера ( $n_2$ ). Падающий свет направляется на покрывающее образец полимера вещество (пластинку) под определенным углом  $\theta$  и после попадания в глубь образца отражается от призмы. При этом образец полимера селективно поглощает электромагнитные излучения тех или иных частот в зависимости от своей структуры, ослабленный пучок света отражается и измеряется его интенсивность.

При условии  $\theta > \theta_{кр}$ ,  $\theta_{кр} = n_2/n_1$  происходит полное отражение. Путем многократного прохождения света поглощение можно усилить. Поэтому этот метод получил название многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Метод МНПВО применяется в УФ, ВИ и ИК областях. Пластинки для внутреннего отражения изготавливают из материалов с высоким показателем преломления (германий — для ИК области, титанаты бария и стронция — для УФ области).

Метод МНПВО используют для исследования полимеров, препарирование которых сложно. К ним относятся шитые полимеры, полимеры, наполненные непрозрачными наполнителями, биологические препараты, полимерные покрытия на подложках, поглощающих свет, и др.

Несмотря на большую информативность метода ИК спектроскопии, в ряде случаев результаты анализа являются неоднозначными по разным причинам, например вследствие перекрывания полос поглощения, характерных для различных групп, высокой поглощающей способности и др. Поэтому для однозначной характеристики химического строения цепи полимера кроме метода ИК спектроскопии привлекают метод ультрафиолетовой и видимой спектроскопии, а также метод ядерного магнитного резонанса.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Этот метод основан на способности образцов, помещенных во внешнее магнитное поле, поглощать электромагнитное излучение в области радиочастот ( $1-500 \text{ МГц}$ ). Кривая зависимости интенсивности поглощения радиочастот от напряженности внешнего магнитного поля дает спектр ЯМР.

Метод ЯМР фиксирует переходы между энергетическими уровнями магнитных ядер во внешнем магнитном поле. Поглощают электромагнитное излучение лишь те ядра, у которых спиновое квантовое число  $i$  отлично от нуля. К таким ядрам относятся:  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  со спином  $i = 1/2$ ,  $^{35}\text{Cl}$ , имеющий спин  $3/2$ , и др. Их называют магнитными; они имеют магнитный момент  $\mu$ , который определяется соотношением

$$\mu = \gamma \left( i \frac{h}{2\pi} \right), \quad (1.32)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, постоянное для данного атомного ядра.

Рассмотрим поведение ядра со спином  $1/2$ , например  $^1\text{H}$ . В магнитном поле напряженностью  $H_0$  ядра с магнитным моментом  $\mu$  располагаются на двух уровнях с энергиями  $+\mu H_0$  и  $-\mu H_0$ , что соответствует двум ориентациям\* магнитного момента: ориентации, совпадающей с направлением приложенного магнитного поля (параллельная ориентация, нижний энергетический уровень), и ориентации, противоположной направлению приложенного поля (антипараллельная ориентация, верхний энергетический уровень). Разность энергий уровней составляет  $2\mu H_0$ . При воздействии на ядро электромагнитного излучения с частотой  $\nu_0$  протон в параллельной ориентации поглощает энергию  $\Delta E = h\nu_0$  и может перейти на верхний энергетический уровень с антипараллельной ориентацией (зеemanовское расщепление) при условии равенства энергии между уровнями и энергии поглощаемого излучения. Отсюда следует, что резонанс будет наблюдаться при условии  $h\nu = 2\mu H_0$ . В ЯМР спектрометрах обычно используются постоянное магнитное поле с  $H_0 = 14\,000 - 71\,000$  Гс, и по этому уравнению можно рассчитать  $\nu_0$  для ядер различной природы. Например, для ядра  $^1\text{H}$  при  $H_0 = 14\,000$  Гс частота электромагнитного излучения, при которой имеет место резонанс, составляет 60 МГц, а для ядра  $^{13}\text{C}$   $\nu_0 = 15,1$  МГц.

Одной из основных характеристик спектра ЯМР является положение полосы поглощения по оси частот. Радиочастотное поле резонансной частоты  $\nu_0$  возбуждает переходы спинов между двумя уровнями с выделением или поглощением энергии, причем вероятность обоих переходов одинакова. При выравнивании заселенностей обоих уровней поглощение энергии прекращается и происходит уменьшение резонансного сигнала (т.е. насыщенность сигнала ЯМР). Однако при обычных условиях заселенность обоих уровней не бывает одинаковой из-за самопроизвольного перехода ядер с верхнего уровня с большей энергией на нижний уровень с меньшей энергией. Это явление называется релаксацией. В результате заселенность нижнего уровня выше, и поэтому в целом образец поглощает энергию. Поглощенная энергия определяет вторую характеристику ЯМР спектра — интенсивность сигнала линии поглощения. Как правило, интенсивность сигнала  $A$  пропорциональна числу ядер  $N_n$  и квадрату резонансной частоты  $\nu_0$  и уменьшается с ростом температуры:

$$A = N_n (h\nu_0)^2 / kT. \quad (1.33)$$

Потеря энергии происходит в результате спин-решеточной релаксации, когда энергия  $E$  передается на соседние атомы той же молекулы или на соседние атомы в молекуле растворителя, и вследствие спин-спиновой релаксации, в процессе которой энергия переносится на соседние ядра. За время релаксации  $\tau_n$  принимают время, за которое разность заселенностей спиновых уровней уменьшится в  $e$  раз. Существует зависимость между  $\tau_n$  и шириной линии сигнала  $\Delta\nu$  (принцип неопределенности):  $\Delta\nu\tau_n = \text{const}$ . Обычно время спин-спиновой релаксации  $\tau_{n2}$  намного меньше времени спин-решеточной  $\tau_{n1}$ . Поэтому можно приближенно считать  $\Delta\nu = 1/\tau_{n2}$ . Таким образом, третьей характеристикой ЯМР спектра является ширина сигнала.

В твердых телах, в том числе и в полимерах, взаимное расположение ядер практически не изменяется во времени, обмен энергией происходит очень быстро и время релаксации очень мало (например, время спин-спиновой релаксации  $\tau_{n2} = 10^{-4} - 10^{-5}$  с). Поэтому согласно принципу неопределенности ширина линии в спектре ЯМР твердых полимеров большая ( $10^4$  Гц). Этот метод называют методом ЯМР широких линий. В растворах полимеров, в которых молекулы совершают интенсивное тепловое движение, время релаксации  $\tau_{n2}$  увеличивается и составляет уже несколько секунд, что приводит к появлению в спектре очень узких линий поглощения (доли Гц). Этот метод называют ЯМР высокого разрешения.

\* В общем случае число ориентаций равно  $2i+1$ .

Для характеристики химического строения полимеров используют ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ . Наиболее широко изучен метод ЯМР на ядре  $^1\text{H}$  — так называемый протонный магнитный резонанс (ПМР). В последнее время успешно развивается метод ЯМР на  $^{13}\text{C}$  и других ядрах. Интенсивность сигнала  $^{13}\text{C}$  намного меньше интенсивности протона, но селективность этого метода выше. Для получения спектра ЯМР полимер растворяют в растворителе, не содержащем ядер, резонанс которых изучается, чтобы на спектр полимера не накладывался спектр растворителя.

При интерпретации спектров ЯМР высокого разрешения определяют четыре характеристики: положение полосы поглощения, ее интенсивность, ширину и характеристику расщепления линии (последний показатель характерен только для спектров ЯМР высокого разрешения).

Как уже указывалось, положение линии в спектре ЯМР определяется типом ядра. Казалось бы, что ядра одного вида должны характеризоваться одной линией поглощения. Однако в реальных атомах ядра находятся в окружении электронов, которые в поле постоянного магнита создают вторичное магнитное поле напряженностью  $H'$ , направленное против внешнего поля  $H_0$ . Поэтому атомные ядра будут находиться в магнитном поле с напряженностью  $H_{эф}$ , меньшей  $H_0$  на величину  $H' = H_0\sigma_s$ :

$$H_{эф} = H_0 - (1 - \sigma_s), \quad (1.34)$$

где  $\sigma_s$  — константа экранирования, зависящая от электронного окружения ядра: чем больше электронов расположено вблизи ядра, тем больше  $\sigma_s$ .

При определенной частоте резонанс ядра в атоме наступает при больших полях (на величину  $H_0\sigma_s$ ), чем резонанс ядра, полностью лишённого электронной оболочки. Разность в положении линий поглощения исследуемого протона и ядра без электронной оболочки называют химическим сдвигом (х. с.). На практике для сравнения используют обычно стандартные вещества, относительно которых и измеряют химический сдвиг, поскольку не существует ядер без электронов. В качестве эталонов в ЯМР спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  используют тетраметилсилан (ТМС) или гексаметилдисилан (ГМДС). Эталон дает линию высокой интенсивности, расположенную в области более сильных полей, чем сигналы большинства других протонов. Выражают химический сдвиг в безразмерных единицах — миллионных долях (м. д.) от напряженности приложенного магнитного поля  $H_0$  или рабочей частоты  $\nu_0$  спектрометра:

$$\text{х. с.} = (\Delta\nu/\nu_0) \cdot 10^6 = (\Delta H/H_0) \cdot 10^6, \quad (1.35)$$

где  $\Delta\nu$  или  $\Delta H$  — расстояние от интересующей нас линии до линии эталона.

В ЯМР спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наиболее распространена шкала  $\delta$ . В этой шкале линия эталона ТМС принята за нуль, а все сдвиги, расположенные в более слабых полях, имеют положительный знак. Таким образом, увеличение  $\delta$  соответствует уменьшению константы экранирования  $\sigma_s$ .

Различия в электронном окружении  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  приводят к тому, что для протонного ядерного резонанса линии наблюдаются в интервале  $\approx 20$  м. д., а в случае резонанса на  $^{13}\text{C}$  этот интервал увеличивается до 400 м. д. Это обуславливает большую информативность метода ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ . В табл. 1.7 приведены значения химического сдвига для некоторых функциональных групп. Как видно из таблицы, для одной и той же группы атомов характерна не одна линия, а некоторый интервал химического сдвига. Это обусловлено влиянием природы заместителей, их расположения в пространстве, образованием водородных связей и другими факторами, в той или иной мере изменяющими константу экранирования. Заместители в линейных и разветвленных молекулах оказывают разное влияние. Чувствительность химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  к структурным изменениям выше, чем в ЯМР спектрах  $^1\text{H}$ , примерно на порядок.

Таблица 1.7. Химические сдвиги некоторых групп при ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$

Протонсодержащие группы	$\delta$ , м. д.	Углеродсодержащие группы	$\delta$ , м. д.
$-\text{CH}_3$	0,8—4,3	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0
$-\text{CH}_2$	1,1—4,7	$-\text{C}-$ (алканы)	5—55
$-\text{CH}-$	1,4—5,3	$=\text{C}-$ (олефины)	100—150
$=\text{CH}$ (олефины)	4,0—6,5	$\equiv\text{C}-$	65—90
$\equiv\text{CH}$	2,3—2,9	$=\text{C}-$ (ароматические соединения)	110—150
$=\text{CH}$ (ароматические соединения)	6,5—8,3	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 1 2 3	70—95 ( $\text{C}_1, \text{C}_2$ ) 200—215 ( $\text{C}_3$ )
$-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ (альдегиды)	9—10,5	$-\text{C}=\text{N}$	30—70
		$-\text{C}-\text{O}$	(насыщенные соединения) 40—85
		$-\text{C}-\text{S}$	10—70
$-\text{OH}$ (спирты)	2,0—4,5	$\text{C}=\text{N}$	насыщенные соединения 145—165 ненасыщенные соединения 110—120
$-\text{OH}$ (фенолы)	4,5—9,0	$\text{C}=\text{O}$ (альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры)	175—225 155—185
$-\text{OH}$ (кислоты)	9,0—20	$\text{C}=\text{O}$ (ангидриды)	150—165
$\text{N}-\text{H}$ (амины)	1,0—2,4	$\text{C}=\text{S}$ (тионы)	220—235
$\text{NH}$ (амиды)	5,0—8,0	$-\text{C}\equiv\text{N}$	110—125
$-\text{SH}$ (сульфиды)	1,2—4,7		

Интенсивность линии в спектре ЯМР характеризует энергию, поглощенную образцом при резонансе, и определяется площадью под кривой линии поглощения. Она пропорциональна числу ядер и позволяет оценить их относительное содержание.

При достаточном разрешении линия поглощения может быть в виде нескольких компонент, т. е. происходит ее расщепление. Это связано с влиянием соседних ядер, которое проявляется через электроны химических связей. Число пиков (мультиплетность сигнала) зависит от числа ядер соседних групп и равно  $n+1$ , где  $n$  — число соседей. Расстояние между линиями каждого дуплета одинаково и называется константой спин-спинового взаимодействия  $J$  (измеряется в Гц). Соотношение интенсивностей линий при  $n=1$  равно 1:1, при  $n=2$  линия расщепляется на триплет при соотношении интенсивностей 1:2 и т. д. Константа спин-спинового взаимодействия очень чувствительна к структуре взаимодействующих ядер, зависит от геометрии связей между ядрами, длины валентных углов и т. д.

Техника ЯМР, так же как и ИК и УФ спектроскопии, включает приготовление образца, получение спектра и его интерпретацию. Для того чтобы получить достаточно узкие сигналы с хорошим разрешением, образец полимера обычно готовят в виде вязкого раствора невысокой концентрации ( $\approx 10\%$ ) в растворителях, не содержащих анализируемых ядер. Например, в ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  наилучшими растворителями считают тетрахлорид углерода и сероуглерод. Некоторые полимеры (разветвленные, сшитые) не могут быть переведены в раствор. Поэтому для их анализа сначала разрушают химическую сетку различными способами (пиролиз, кипячение с определенными реагентами и т. д.), а затем анализируют продукты пиролиза. Интерпретацию спектров ЯМР высокого разрешения проводят с помощью корреляционных таблиц и каталогов спектров ЯМР известных полимеров.

Таким образом, методы ЯМР, ИК и УФ спектроскопии позволяют оценить химическое строение повторяющихся звеньев и конфигурацию звена, ближний и дальний конфигурационный порядок в присоединении звеньев, разветвленность макромолекулы, конформацию звеньев и макромолекулы в целом.

Среднечисловую молекулярную массу  $\bar{M}_n$  экспериментально определяют методами, чувствительными к изменению числа молекул: мембранной осмометрии, эбулиоскопии, криоскопии и по содержанию концевых групп.

**Мембранная осмометрия.** В основе этого метода лежит явление осмоса. Если растворитель отделить полупроницаемой мембраной от раствора полимера в том же растворителе, то химические потенциалы растворителя в обеих ячейках не будут равны между собой. Это обуславливает перенос растворителя через мембрану в раствор. Разность давлений по обе стороны от мембраны в состоянии равновесия называют осмотическим давлением  $\pi$ . Для разбавленных растворов полимеров в  $\theta$ -растворителе

$$\pi/c = RT/\bar{M}_n, \quad (1.36)$$

При использовании любых других растворителей среднечисловую молекулярную массу можно рассчитать по данным измерения осмотического давления растворов полимера различных концентраций, используя выражение

$$\pi/c = RT(1/\bar{M}_n + A_2c + A_3c^2 + \dots), \quad (1.37)$$

где  $\pi/c$  — приведенное осмотическое давление;  $A_2$ ,  $A_3$  — вириальные коэффициенты.

Поскольку третий член выражения пренебрежимо мал по сравнению с другими, то выражение принимает вид

$$\pi/c = RT/\bar{M}_n + A_2c. \quad (1.38)$$

Кривая зависимости  $\pi/c$  от  $c$  представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $RT/\bar{M}_n$ , с тангенсом угла наклона, равным  $A_2$ . Второй вириальный коэффициент  $A_2$  определяется свойствами полимера, растворителя и их взаимодействием:

$$A_2 = (\rho_s/\rho_n^2 M_s) (1/2 - \chi), \quad (1.39)$$

где  $\rho_s$  — плотность растворителя;  $\rho_n$  — плотность полимера;  $M_s$  — молекулярная масса растворителя;  $\chi$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель.

Интервал молекулярных масс, определяемых этим методом, составляет  $5 \cdot 10^3 - 10^6$ .

Криоскопия основана на различии между температурами замерзания раствора и чистого растворителя. Изменение температуры замерзания для разбавленных растворов  $\Delta T_3 = K_c c$ , где  $K_c$  — криоскопическая константа для данного растворителя, характеризующая снижение температуры замерзания (или плавления), вызываемое 1 моль растворенного полимера;  $n$  — число моль. Криоскопическая константа равна

$$K_c = -(RT_s M_s) / (\rho_s H_{ps}), \quad (1.40)$$

где  $T_s$  и  $M_s$  — температура замерзания и молекулярная масса растворителя;  $\rho_s$  и  $H_{ps}$  — плотность и теплота плавления растворителя.

Среднечисловую молекулярную массу  $\bar{M}_n$  определяют по уравнению

$$\Delta T_{пл}/c = K_c (1/\bar{M}_n + A_2 c + A_3 c^2 + \dots), \quad (1.41)$$

где  $\Delta T_{пл}$  — снижение температуры плавления;  $c$  — концентрация раствора;  $\Delta T_{пл}/c$  — приведенное снижение температуры плавления.

Поскольку величина  $A_3 c^2$  намного меньше других членов уравнений, ею можно пренебречь; тогда

$$\Delta T_3/c = K_c (1/\bar{M}_n + A_2 c). \quad (1.42)$$

В координатах  $\Delta T_3/c - c$  эта зависимость представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $K_c/\bar{M}_n$ , а тангенс угла наклона характеризует  $A_2$ :

$$A_2 = RT^2/\rho_n \Delta H_{ps} (1/2 - \chi). \quad (1.43)$$

Криоскопическим методом можно определить  $\bar{M}_n$  до  $5 \cdot 10^4$ .

Эбулиоскопия. В основе метода лежит различие между температурами кипения раствора и чистого растворителя. Изменение температуры кипения  $\Delta T_k$  связано с числом моль  $n$  вещества в разбавленном растворе соотношением  $\Delta T_k = K_k n$ , где  $K_k$  — эбулиоскопическая константа, характеризующая повышение температуры кипения, вызываемое 1 моль растворенного вещества:

$$K_k = RT_s^2 M_s / \rho_s \Delta H_{vs}, \quad (1.44)$$

где  $\Delta H_{vs}$  — теплота испарения растворителя.

Расчет  $\bar{M}_n$  проводят по эбулиоскопическим данным, полученным при различных концентрациях, по соотношению

$$\Delta T_k/c = K_k (1/\bar{M}_n + A_2 c + A_3 c^2 + \dots). \quad (1.45)$$

$\bar{M}_n$  можно рассчитать графическим методом по зависимости  $\Delta T_k/c$  от  $c$  при  $c \rightarrow 0$   $\Delta T_k/c = K_k/\bar{M}_n$ . Второй вириальный коэффициент  $A_2$  можно определить по уравнению

$$A_2 = RT_s^2/\rho_n \Delta H_{vs} (1/2 - \chi). \quad (1.46)$$

Эбулиоскопия применима для определения  $\bar{M}_n \approx 100 - 170$  тыс.

Определение  $\bar{M}_n$  по числу концевых групп. Этот метод используют в основном для линейных полимеров. Наиболее распространенным способом количественного определения концевых групп является спектроскопия (ИК и ЯМР). С помощью ИК спектроскопии определяют природу концевых групп по характеристическим полосам поглощения и по уравнению Ламберта — Бугера — Бера (1.29) рассчитывают их концентрацию. Для линейных молекул среднечисловая молекулярная масса обратно пропорциональна числу концевых групп в молекуле:

$$\bar{M}_n = \Sigma n_i M_i / \Sigma n_i = \Sigma L_i m_i / \Sigma L_i', \quad (1.47)$$

где  $n_i$  — число молекул с массой  $M_i$ ;  $L_i$  — число звеньев с массой  $m_i$ ;  $L_i'$  — число концевых групп  $i$ -й молекулы; если функциональные группы расположены с обоих концов макромолекулы, то  $L_i' = 2$ , а если полимер содержит только одну определяемую функциональную группу, то  $L_i' = 1$ .

Величину  $\bar{M}_n$  можно найти по уравнению

$$\bar{M}_n = n \cdot 10^6 / m, \quad (1.48)$$

где  $n$  — число групп в макромолекуле полимера, которые могут быть определены;  $m$  — концентрация концевых групп.

При определении  $\bar{M}_n$  по спектрам ЯМР используют так называемый метод стандарта. К навеске полимера  $g$  неизвестной молекулярной массы добавляют определенное количество  $g_0$  вещества известной молекулярной массы  $M_0$  и по данным ЯМР спектров рассчитывают  $\bar{M}_n$  полимера по уравнению

$$\frac{A_0/n_0}{g_0 M_0} = \frac{A/n}{g/M_n}, \quad (1.49)$$

где  $A_0$  и  $A$  — интегральные интенсивности стандартного и исследуемого вещества;  $n_0$  и  $n$  — число ядер, ответственных за линии в спектрах стандартного и исследуемого веществ.

Среднемолекулярную молекулярную массу можно определить экспериментально методами, которые чувствительны к массе частиц, например светорассеянием или седиментационным анализом.

**Светорассеяние.** В результате теплового движения макромолекул в любой среде всегда существуют флуктуации по концентрации и плотности, которые являются центрами рассеяния света. Рассеяние света молекулами определяется уравнением

$$I/I_0 = l^{-\tau_m l}, \quad (1.50)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего света;  $\tau_m$  — мутность образца;  $l$  — толщина образца.

Рассеивающая способность вещества оценивается коэффициентом рассеяния  $R$ :

$$R = I r^2 / I_0 V, \quad (1.51)$$

где  $r$  — расстояние от рассеивающего объекта до наблюдателя;  $V$  — рассеивающий объем.

Угол, под которым рассеивается свет, называется углом рассеяния  $\theta$ . Обычно коэффициент рассеяния обозначается с указанием угла рассеяния ( $R_\theta$ ), например  $R_{90}$ .

Если размеры рассеивающих частиц малы по сравнению с длиной волны света  $\lambda$  (менее  $\lambda/20$ ), то интенсивность рассеянного света одинакова во

всех направлениях. Для этих частиц молекулярная масса может быть найдена по уравнениям

$$Kc/R_{\theta} = 1/\bar{M}_w + 2A_2c; \quad (1.52)$$

$$Hc/\tau_m = 1/\bar{M}_w + 2A_2c,$$

где  $K$  — константа, равная  $(2\pi^2 n_s^2) (dn/dc)^2 / (N_A \lambda^4)$ ;  $n_s$  — показатель преломления растворителя;  $dn/dc$  — удельный инкремент показателя преломления;  $\lambda$  — длина волны;  $N_A$  — число Авогадро;  $H = 16\pi K/3$ ;  $c$  — концентрация рассеивающих частиц;  $A_2$  — второй вириальный коэффициент.

Зависимости  $Kc/R_{\theta}$  и  $Hc/\tau_m$  от  $c$  выражаются прямыми линиями, из наклона которых можно рассчитать второй вириальный коэффициент, а отрезок, отсекаемый этими прямыми на оси ординат, дает значение  $1/\bar{M}_w$ .

Таким образом, экспериментальное определение молекулярной массы полимера этим методом сводится к определению показателя преломления и его изменения с концентрацией  $dn/dc$ , коэффициента рассеяния  $R_{\theta}$  и мутности  $\tau_m$ .

Для макромолекул большего размера (диаметр клубка больше  $\lambda/20$ ), например для виниловых полимеров со степенью полимеризации более 500, интенсивность рассеянного света зависит от угла, под которым проводится наблюдение. При оценке рассеяния света от различных участков макромолекулы вводится поправочный фактор рассеяния  $P_{\theta}$ , который зависит от конформации макромолекулы.  $P_{\theta}$  определяется отношением интенсивности рассеяния под углом  $\theta$  ( $R_{\theta}$ ) к интенсивности, экстраполированной к углу  $\theta = 0^\circ$  ( $R_0$ ). Для макромолекул любой формы  $P_{\theta} = 1$  при  $\theta = 0^\circ$ . С увеличением  $\theta$  значение  $P_{\theta}$  уменьшается. Для таких макромолекул среднемассовая молекулярная масса  $\bar{M}_w$  может быть найдена из уравнений

$$Kc/R_{\theta} = 1/(\bar{M}_w P_{\theta}) + 2A_2c; \quad (1.53)$$

$$3Hc/8\pi R_{90} = 1/(\bar{M}_w P_{90}) + 2A_2c.$$

Для нахождения фактора рассеяния  $P_{\theta}$  существует два метода обработки экспериментальных данных: метод асимметрии и метод Зимма. Метод асимметрии сводится к определению коэффициента асимметрии  $Z$ , представляющего собой отношение интенсивностей рассеяния под углами, симметричными относительно  $90^\circ$ . Величина  $Z$  зависит от концентрации раствора, и для получения значений  $Z$ , не зависящих от  $c$ , проводят экстраполяцию величины  $1/Z - 1$  на бесконечное разбавление ( $c \rightarrow 0$ ), получая так называемое характеристическое значение  $Z$  (при  $c = 0$ ), по которому из таблиц находят значение  $P_{\theta}$  для соответствующей конформации макромолекулы.

По методу Зимма проводят двойную экстраполяцию: на нулевую концентрацию и на нулевое значение угла. Этот метод является более точным и обычно используется для полимеров с конформацией статистического клубка.

Таким образом, для определения молекулярной массы методом светорассеяния необходимо определить светорассеяние растворов нескольких концентраций под несколькими углами и инкремент показателя преломления  $dn/dc$ . Метод светорассеяния существенно упрощается, если измерение проводить в интервале углов  $2-10^\circ$ . Это так называемое малоугловое светорассеяние в отличие от рассмотренного выше, которое называется широкоугловым. По этому методу светорассеяние определяют при одном угле, а значение  $\bar{M}_w$  рассчитывают по уравнению

$$Kc/R_{\theta} = 1/\bar{M}_w + 2A_2c, \quad (1.54)$$

которое в координатах  $Kc/R_{\theta} - c$  представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный  $1/\bar{M}_w$ , а тангенс угла наклона этой

прямой равен  $A_2$ . Вириальный коэффициент  $A_2$ , характеризующий взаимодействие полимера и растворителя, равен

$$A_2 = \frac{\rho_s}{\rho^2_n M_s} \left( \frac{1}{2} - \chi \right). \quad (1.55)$$

Его значение может быть найдено и экспериментально по изменению светорассеяния или другим методом. Если  $A_2$  известен для пары полимер — растворитель, то рассчитать  $\bar{M}_w$  можно, определив  $R_0$  при одной концентрации раствора.

Применение малоуглового светорассеяния при использовании в качестве источника света лазеров делает этот метод удобным для непрерывного контроля молекулярной массы полимера при определении молекулярно-массового распределения.

**Седиментационный анализ.** Этот метод (называемый также ультрацентрифугированием) основан на определении состава по массе растворенных веществ в растворе при высокой частоте вращения (более 10 000 об/мин) кюветы с раствором. При ультрацентрифугировании раствора полимера молекулы движутся в направлении дна кюветы. Через определенный промежуток времени происходит разделение раствора на слой чистого растворителя у мениска и узкий слой полимера вблизи дна кюветы. Граница между этими слоями нечеткая, поскольку процесс разделения осложняется обратной диффузией макромолекул, которая начинается сразу же при возникновении разности концентраций.

Среднемассовую молекулярную массу обычно определяют методом седиментационно-диффузного равновесия, т. е. при достижении равновесия между седиментацией и диффузией под влиянием слабого центробежного поля. Величину  $\bar{M}_w$  можно определить из уравнения

$$\bar{M}_w = \frac{2RT}{\omega^2 (1 - \bar{V}_p \rho_p)} \left[ \frac{c_2 - c_1}{c_0 (r_2^2 - r_1^2)} \right] \quad (1.56)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения кюветы;  $\bar{V}_p$  — удельный парциальный объем растворенного вещества;  $\rho_p$  — плотность раствора;  $r$  — расстояние между центром вращения и рассматриваемой точкой раствора; индекс 1 относится к мениску, индекс 2 — к донной части кюветы.

Этот метод довольно длительный, например, в слое толщиной 2—3 мм равновесие устанавливается от нескольких часов до многих суток. Поэтому чаще определяют методом скоростной седиментации среднедиффузную седиментационную молекулярную массу  $M_D$ :

$$S/D = \frac{M_D (1 - \bar{V}_p)}{RT (1 + MA_2 c + \dots)}, \quad (1.57)$$

где  $S$  и  $D$  — коэффициенты седиментации и диффузии, которые могут быть определены экспериментально или найдены в справочниках.

Экстраполируя на бесконечное разбавление ( $c \rightarrow 0$ ), определяют эффективную массу из уравнения Сведберга:

$$M_{\text{эф}} = \frac{RTS}{(1 - \bar{V}_p) D}. \quad (1.58)$$

Широкое распространение для оценки средней молекулярной массы получил вискозиметрический метод. Молекулярная масса, определяемая этим методом, называется средневязкостной  $\bar{M}_\eta$ . В основе метода лежит зависимость вязкости раствора полимера от его молекулярной массы. К достоинствам этого метода относятся несложное аппаратное оформление и быстрота определения, недостатком является чувствительность к наличию разветвлений в полимере, неоднородности макромолекул по химическому

строению и конфигурации, существованию надмолекулярных структур (агломератов) в растворе и др. Наиболее эффективен этот метод для монодисперсных полимеров (см. гл. 6).

Определение молекулярно-числового (МЧР) и молекулярно-массового (ММР) распределения включает фракционирование полимеров и определение молекулярной массы узкой фракции любым из рассмотренных выше методов. Фракционирование — это разделение полидисперсного полимера на различные по молекулярной массе более или менее однородные фракции. Фракционирование проводят следующими способами: фракционным растворением, с помощью хроматографии, седиментации, диффузии и др. Из этих способов наибольшее распространение получили хроматография и седиментация.

Среди хроматографических методов для оценки распределения по массам чаще всего используют геле-проникающую хроматографию. Суть этого метода заключается в следующем. Колонку заполняют пористым гелем с порами разного размера, как правило, большего, чем размер молекул растворителя. Растворитель легко заполняет все поры и промежуточное пространство между частицами геля. При введении раствора полимера макромолекулы небольшого размера (т. е. невысокой молекулярной массы) свободно диффундируют внутри пор геля и между частицами при условии, что диаметр пор ( $d_p$ ) больше диаметра клубка ( $d_{кл}$ ) макромолекулы. При этом увеличивается длина пробега, и, следовательно, низкомолекулярные фракции будут удерживаться в колонке дольше, чем фракции полимеров, у которых  $d_{кл} > d_p$ . Таким образом проводят разделение полидисперсного полимера на серию узких фракций. Как правило, установки для геле-проникающей хроматографии снабжают анализаторами в сочетании с ЭВМ, что позволяет сразу определить и рассчитать средние молекулярные массы ( $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ) узких фракций и их долю, а затем построить кривые МЧР и ММР в интегральной и дифференциальной форме. В качестве анализирующей ячейки может быть использована установка светорассеяния или установка для анализа концевых групп методами УФ или ИК спектроскопии.

Использование метода скоростной седиментации для определения молекулярно-массового распределения основано на различной скорости седиментации макромолекул различной массы: частицы с большей массой движутся в направлении донной части кюветы со скоростью более высокой, чем макромолекулы с меньшей молекулярной массой. Распределение скоростей седиментации зависит от градиента концентраций, который устанавливается в граничной области, и его изменения во времени. При достижении равновесия можно определить молекулярную массу в различных точках кюветы, рассчитать  $\bar{M}_w$  каждой узкой фракции и построить кривую распределения по молекулярным массам.

Размеры макромолекул можно охарактеризовать среднеквадратичным расстоянием между концами цепи  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ . Экспериментально невозможные размеры цепи можно оценить, определяя характеристическую вязкость  $[\eta]$  (см. гл. 6) разбавленных растворов в  $\theta$ -растворителе и рассчитать  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  по уравнению Флори — Фокса:

$$[\eta] \bar{M} = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2}, \quad (1.59)$$

где  $\bar{M}$  — средняя молекулярная масса;  $\Phi$  — функция, связанная с гидродинамическим поведением макромолекул; в растворе для узкой фракции и  $\theta$ -условий  $\Phi = \Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> ( $\Phi_0$  — константа Флори).

### 1.3.2. Исследование надмолекулярной структуры

Способы исследования надмолекулярной структуры включают установление формы, размеров и относительного расположения различных элементов надмолекулярных образований различной степени упорядоченности. Их мож-

но разделить на две группы: визуальные (микроскопические) и интерференционно-дифракционные.

Визуальные методы основаны на использовании электромагнитных колебаний с длиной волны, намного меньшей размеров изучаемого объекта. Разрешающая способность микроскопов  $d_m$  определяется длиной волны излучения  $\lambda$ , показателем преломления среды между образцом и линзой  $n_{пр}$  и углом приема линзы  $\theta_m$ :  $d_m = \lambda / (n_{пр} \sin \theta_m)$ . К визуальным методам относятся световая и электронная микроскопия.

Световая микроскопия позволяет определить форму и размеры надмолекулярных образований не менее 0,4 мкм, поскольку длина волны видимого света составляет 0,4—0,8 мкм. Метод световой микроскопии в проходящем и отраженном свете применяют для изучения морфологии поликристаллов, например сферолитов. Чаще всего используют поляризованное излучение, поскольку кристаллизация и ориентация обуславливают эффект двойного лучепреломления. В поляризованном свете радиальные сферолиты дают характерную картину «мальтийского креста», а кольцевые — набор светлых и темных концентрических линий (см. рис. 1.18).

Для оценки надмолекулярных образований меньшего размера используют электронную микроскопию. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в принципе аналогична световой, но вместо светового пучка используют пучок электронов. Длина волны пучка электронов  $\lambda$  зависит от напряжения  $U$ :  $\lambda = (1,5/U)^{1/2}$ . Для ускорения электронов применяют высокое напряжение (50—100 кВ и даже 1 МВ); электронный пучок фокусируется с помощью электростатических электромагнитных полей. Изображение формируется с помощью дополнительных электростатических или электромагнитных линз и наблюдается на флуоресцентном экране или фотопластинке. Съемку проводят при глубоком вакууме ( $\approx 10^{-5}$  мм рт. ст.), показатель преломления  $n_{пр}$  в этих условиях равен 1. С повышением напряжения снижается длина волны пучка электронов и, следовательно, растет разрешающая способность микроскопа. Наилучшее разрешение у промышленных приборов составляет 0,2—0,5 нм, а увеличение  $10^3$ — $10^5$  раз. Возникновение контраста на электронно-микроскопических снимках обусловлено различной рассеивающей способностью ядер разных атомов по отношению к электронному пучку. Поэтому полимеры, состоящие из легких ядер, часто дают неотчетливые снимки. Для повышения контрастности их обрабатывают тяжелыми металлами, такими, как палладий, золото, хром, платина, осмий и др. Образцы для ПЭМ готовят в виде тонких ( $\approx 0,1$  мкм) пленок, тонких срезов или так называемых «реплик», т.е. отпечатков поверхностей сколов образцов. Этот метод используют для изучения морфологии кристаллов и аморфных полимеров. К числу недостатков ПЭМ следует отнести сложность приготовления образцов и возможность ошибок («артефактов») в определении структуры.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяет получить изображение микроскопической поверхностной области образца, причем возможно получение трехмерного изображения. СЭМ дает увеличение 20—100 000 раз (чаще всего 20 000—50 000). Разрешающая способность СЭМ несколько меньше ПЭМ и составляет 6—10 нм. Поскольку для СЭМ не требуется специально готовить образцы, этот метод находит все более широкое применение для изучения морфологии надмолекулярных образований кристаллических и аморфных полимеров.

Интерференционно-дифракционные методы включают дифракцию рентгеновских лучей, дифракцию электронов, дифракцию нейтронов и рассеяние света под большими и малыми углами. Для изучения надмолекулярной структуры наиболее широко применяют первые два метода.

Рентгеноструктурный анализ основан на взаимодействии вещества с рентгеновским излучением, длина волны которого лежит в интервале от 0,01 до 10 нм. Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке металлической мишени электронами высокой энергии. Для исследования полимеров

Рис. 1.24. Схема отражения лучей от одномерной структуры (A, A', A'' — падающие лучи; Д — дифрагированный луч)



применяют рентгеновские лучи с длиной волны 0,154 нм. Степень поглощения рентгеновских лучей оценивается линейным коэффициентом поглощения  $\epsilon_p$ , который определяется из соотношения

$$\epsilon_p = (1/l) \lg(I_0/I), \quad (1.60)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего пучка рентгеновских лучей;  $l$  — толщина образца.

Массовый коэффициент поглощения равен

$$\epsilon_{pm} = \epsilon_p / \rho_n, \quad (1.61)$$

где  $\rho_n$  — плотность полимера.

При взаимодействии образца с монохроматическим пучком рентгеновских лучей возможны два случая: от образца с кристаллической структурой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно без изменения длины волны, т. е. рассеивание сопровождается дифракцией рентгеновских лучей; от образца с нерегулярной структурой, т. е. содержащего аморфные и кристаллические области, рассеяние происходит некогерентно и сопровождается изменением длины волны. На этом основано использование рентгеноструктурного анализа для оценки структурной упорядоченности в расположении макромолекул и их частей. При дифракции рентгеновских лучей появляются дифрагированные лучи — результат интерференции вторичного рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии первичного излучения с электронными оболочками атомов (рис. 1.24). Дифрагированные лучи будут интерферировать (усиливаться), если выполняется условие Брэгга — Вульфа:

$$2r_n \sin \theta_p = n\lambda, \quad (1.62)$$

где  $r_n$  — расстояние между плоскостями;  $\theta_p$  — угол между направлением падающего луча и плоскостью, при котором интерференция лучей максимальная;  $n$  — целые числа (1, 2, 3 и т. д., называемые порядком отражения);  $\lambda$  — длина волны падающего излучения.

Согласно этому уравнению отражение излучения от плоскостей будет происходить не при любом угле падения, а только в том случае, если некоторый набор плоскостей располагается под соответствующим углом к падающему пучку. В результате отражения от некоторого набора плоскостей на рентгенограмме появляется пятно (рефлекс). Чтобы увеличить число наборов, образец вращают вокруг вертикальной оси, в результате чего появляется серия рефлексов. Эти рентгенограммы получили название рентгенограмм вращения. Они характерны для одноосно ориентированных полимеров с высокой степенью кристалличности.

На рентгенограммах порошкообразных аморфно-кристаллических образцов при использовании плоской пленки появляется серия концентрических дифракционных полос на фоне некогерентного рассеяния и аморфного гало. Если используется цилиндрический образец, то на рентгенограмме появляется серия полос на том же фоне — так называемая дебаграмма (рис. 1.25).

Кроме качественного разделения на кристаллические и аморфные полимеры, рентгеноструктурный анализ используют для расчета межплоскостных

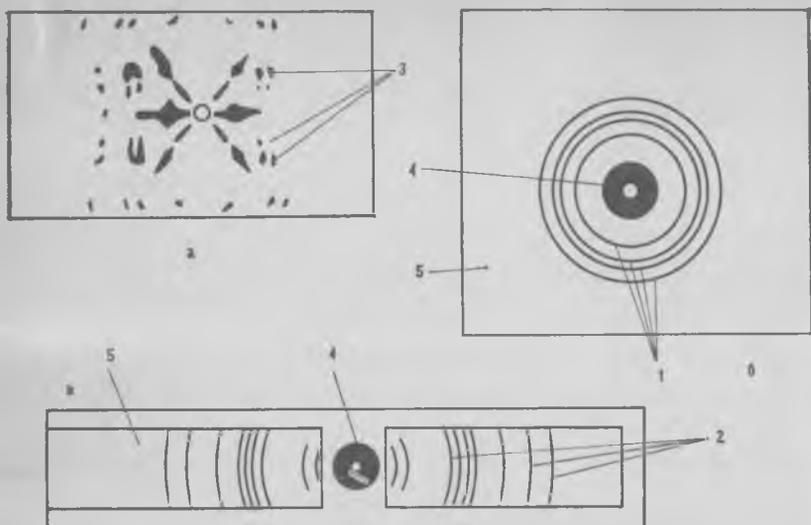


Рис. 1.25. Рентгенограммы вращения односно-ориентированного полимера (а) и аморфно-кристаллического на плоской пленке (б) и дебаеграмма (в): 1 — дифракционные кольца; 2 — дифракционные линии; 3 — дифракционные рефлексы; 4 — аморфное гало; 5 — некогерентное рассеяние

расстояний в кристаллах и степени кристалличности образцов. Для трехмерной решетки с размерами  $a$ ,  $b$  и  $c$  должны выполняться условия:

$$2a \sin \theta_{p1} = n\lambda; \quad 2b \sin \theta_{p2} = m\lambda; \quad 2c \sin \theta_{p3} = k\lambda; \quad (1.63)$$

$$\cos^2 \theta_{p1} + \cos^2 \theta_{p2} + \cos^2 \theta_{p3} = 1,$$

где  $n$ ,  $m$ ,  $k$  — целые числа;  $\theta_{p1}$ ,  $\theta_{p2}$ ,  $\theta_{p3}$  — углы между направлением падающего луча и плоскостью, при которых интерференция лучей максимальна.

Для определения максимума отражения измеряют интенсивность рассеяния и строят зависимость этого показателя от угла дифракции  $\theta_p$  (рис. 1.26).

По формулам (1.63) при постоянной длине волны  $\lambda$ , но при разных углах можно рассчитать размеры элементарной кристаллической решетки (малый период), конформацию спирали (шаг спирали), т. е. периодичность распределения заместителей вдоль цепи, и так называемый «большой период», обусловленный чередованием областей дальнего и ближнего порядка, например аморфных и кристаллических участков. Этим трем типам регулярности структуры соответствуют характерные углы, при которых наблюдаются макси-

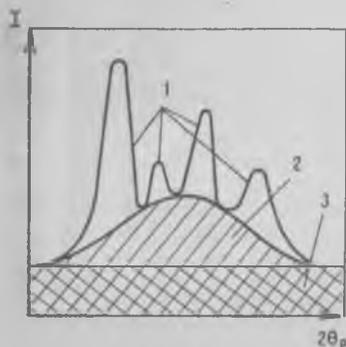


Рис. 1.26. Рассеяние кристаллической (1), аморфной (2) фаз и некогерентное рассеяние (3) аморфно-кристаллических полимеров

мумы отражения. Для малых периодов и шага спирали с периодами от 0,1 до 2 нм значения углов составляют от нескольких единиц до десятков градусов. Это так называемая дифракция рентгеновских лучей под большими углами. При исследовании больших периодов, когда значения  $r_n$  достигают десятков и более нанометров, максимумы проявляются в интервале углов от нескольких минут до 1—2°. В этом случае говорят о дифракции рентгеновских лучей под малыми углами (метод МУРР).

Степень кристалличности по рентгенограммам определяется как отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей (см. рис. 1.26).

Еще один интерференционно-дифракционный метод — электронография — метод исследования структуры, основанный на дифракции электронов. Этот метод, в основном аналогичный рентгеноструктурному анализу, имеет ряд существенных преимуществ:

1) длина волны электрона ( $\approx 0,006$  нм при  $U=40$  кВ) меньше длины волны рентгеновского излучения, поэтому максимум интерференции наблюдается при очень малых углах, что позволяет исследовать структурные единицы небольшого размера;

2) интенсивность дифракции выше в  $10^6$ — $10^9$  раз, что позволяет наблюдать картину дифракции прямо на флуоресцентном экране;

3) значительно меньше время экспозиции (несколько минут по сравнению с несколькими часами при рентгеноструктурном анализе);

4) для анализа требуется очень небольшое количество материала ( $\approx 10^{-18}$  г); оптимальная толщина образцов составляет десятки нанометров (а для рентгеноструктурного анализа — несколько миллиметров).

#### 1.4. ГИБКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

С помощью конформационных характеристик можно описать важное свойство, характерное только для полимеров — гибкость цепи.

Гибкость — это способность макромолекулы изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил. Как уже говорилось выше, конформации макромолекул изменяются в результате заторможенного вращения звеньев вокруг одинарных связей основной цепи. Энергия активации вращения  $U_0$  является функцией угла поворота  $\varphi$ .

Рассмотрим макромолекулу произвольной формы, скелет которой состоит из углеродородной цепи с валентным углом  $\alpha_v$ , равным  $1,91$  рад ( $109^\circ 30'$ ). Под действием внутреннего теплового движения или внешних сил в такой цепи может происходить вращение звеньев вокруг связей C—C по конусам, изображенным на рис. 1.27. Простейшим представителем полимеров этого класса является полиэтилен, имеющий плоскую зигзагообразную *транс*-конформацию. В разбавленных растворах в  $\theta$ -условиях вероятен поворот на большой угол  $\varphi$  (по сравнению с твердым состоянием).

В молекулах диеновых полимеров наряду с одинарными имеются и двойные связи, поворот вокруг которых невозможен без разрыва  $\pi$ -связей. Поэтому группу  $CN=CR$  можно считать жесткой, а полимер рассматривать как состоящий из повторя-

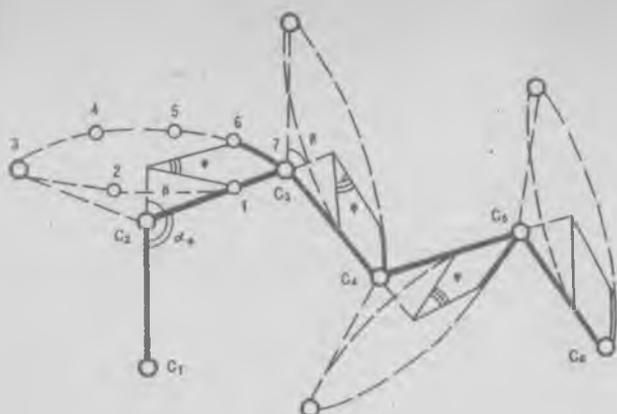


Рис. 1.27. Схема вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных углеродных связей в карбоцепных полимерах:

$\alpha_n$  — валентный угол;  $\beta$  — дополнительный к валентному углу;  $\varphi$  — угол внутреннего вращения; пунктиром и точками 1, 2, 3, 4, 5, 6 обозначена траектория вращения связей в разбавленных растворах, сплошной линией и точками 1, 6, 7 — область возвратно-поступательного движения (колебаний) в твердом состоянии

ющихся звеньев типа  $\overrightarrow{a_i}, \overrightarrow{a_{i+2}}$  и т. д., соединенных простыми связями, обозначенными  $a_{i+1}, a_{i+3}$  и т. д. Вращение в таких молекулах происходит по конусам, изображенным на рис. 1.28. Более сложные макромолекулы имеют набор из большего числа повторяющихся единиц, но практически все полимеры изменяют конформацию в результате поворота повторяющихся структурных единиц вокруг связей  $\sigma$  основной цепи.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии  $U(\varphi)$  вращения звена полимера вокруг связи  $\sigma$  в зависимости от угла поворота  $\varphi$  при переходе из конформации 1 с энергией  $U_1$  в кон-

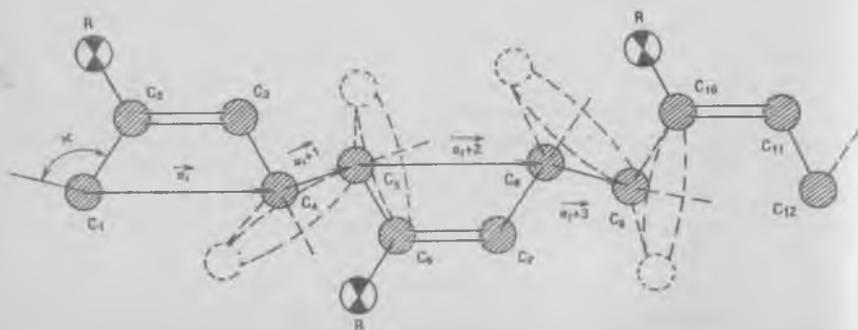


Рис. 1.28. Схема вращения звеньев в непердельных полимерах типа  $\sim\text{CH}_2\text{---}\text{CR}=\text{CH}\text{---}\text{CH}_2\sim$

формацию 2 с энергией  $U_2$  (рис. 1.29). Как следует из рисунка, вероятность перехода определяется разностью энергий  $U_1 - U_2 = -\Delta U$ , а также величиной потенциального барьера  $U_0$ . В связи с этим различают термодинамическую и кинетическую гибкость цепи.

#### 1.4.1. Термодинамическая гибкость

Термодинамическая гибкость характеризует способность цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения и зависит от величины  $\Delta U$ , т. е. от разности энергий поворотных изомеров. Чем меньше эта величина, тем выше вероятность перехода макромолекулы из одной конформации в другую. Термодинамическая гибкость является равновесной характеристикой и определяется в условиях «невозмущенной» конформации макромолекулы, т. е. в сильно разбавленном растворе в  $\theta$ -растворителе при  $\theta$ -температуре. Термодинамическая гибкость оценивается несколькими показателями: параметром жесткости, длиной термодинамического сегмента, персистентной длиной цепи и параметром гибкости Флори.

Параметр жесткости  $\sigma_{ж}$  определяется соотношением

$$\sigma_{ж} = \langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} / \langle \bar{r}^2_{св} \rangle^{1/2}, \quad (1.64)$$

где  $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$  и  $\langle \bar{r}^2_{св} \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичные расстояния между концами реальной и свободно-сочлененной цепей:  $\langle \bar{r}^2_{св} \rangle^{1/2}$  рассчитывают по формулам (1.4), (1.5), а  $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$  определяют экспериментально, например по вязкости разбавленных растворов в  $\theta$ -растворителе при  $\theta$ -температуре [см. (1.59)].

Этот параметр используется только для характеристики полимеров, у которых вращение происходит вокруг валентных связей без их деформации и при условии неизменности надмолекулярной структуры.

Длина термодинамического сегмента макромолекулы  $A$  (сегмент Куна) — условная величина, представляющая собой такую последовательность  $n$  звеньев, при которой угловая ориентация  $(n+i)$ -го звена может быть любой по отношению к  $i$ -му звену, т. е. каждое звено может вести себя независимо от других звеньев (см. рис. 1.11). Для предельно гибкой цепи  $A$  равно длине повторяющегося звена, а для предельно жесткой  $A=l$ , т. е. гидродинамической длине макромолекулы.

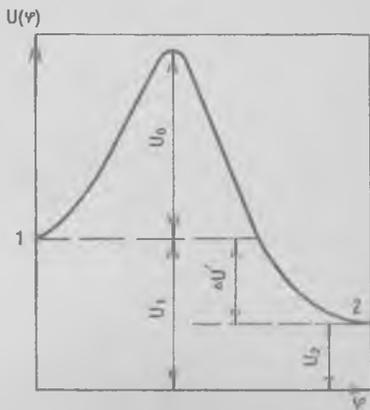


Рис. 1.29. Зависимость потенциальной энергии вращения звена  $U(\varphi)$  от угла поворота  $\varphi$

Между среднеквадратичным расстоянием между концами цепи и длиной сегмента Куна существует связь:

$$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2} = AZ^{1/2} \quad (1.65)$$

(где  $Z$  — число сегментов).

*Персистентная длина* макромолекулы  $a$  также характеризует гибкость макромолекулы; как правило,  $a = A/2$ .

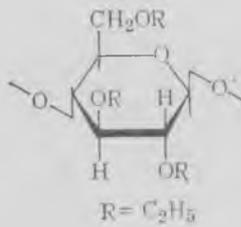
*Параметр гибкости Флори*  $f_0$  характеризует содержание гибких связей в макромолекуле. Переход от макромолекул, неспособных изменять свою конформацию, к макромолекулам, содержащим гибкие связи, т. е. связи, вокруг которых возможно вращение, происходит при  $f_0 \approx 0,63$  ( $1 - 1/e \dots$ ). Этот параметр может служить количественным критерием гибкости, с помощью которого все полимеры можно разделить на *гибкоцепные* ( $f_0 > 0,63$ ) и *жесткоцепные* ( $f_0 < 0,63$ ). При  $f > 0,63$  макромолекулы ни при каких условиях не могут существовать в конформациях, для которых характерны вытянутые формы (например, упругая струна, спираль и др.).

В табл. 1.8 приведены для некоторых полимеров значения параметров, характеризующих термодинамическую гибкость. Как видно из таблицы, термодинамическая гибкость определяется химическим строением повторяющегося звена и конформацией макромолекулы, которая, как было показано раньше, также зависит от химического строения. На примере полимеров с одинаковым типом конформации (например, статистического клубка) можно проследить влияние химической структуры повторяющегося звена. Полимеры диенового ряда с повторяющимся звеном  $-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ ) характеризуются большей гибкостью по сравнению с полимерами винилового ряда  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CN}$  и т. д.). Это обусловлено тем, что разница энергий поворотных изомеров (*транс-* и *гош-*) в диеновых полимерах меньше примерно в 100 раз ( $\Delta U$  для виниловых полимеров составляет  $\approx 2-3$ , а для непредельных — 0,025 кДж/моль). Такое различие связано с уменьшением обменных взаимодействий (притяжения — отталкивания) между группами  $\text{CH}_2$  при введении между ними группы с двойной связью, имеющей более низкий потенциальный барьер  $U_0$ . Аналогичная картина наблюдается и для макромолекул, содержащих в цепи связи  $\text{Si}-\text{O}$  или  $\text{C}-\text{O}$ .

Следует отметить, что природа заместителей оказывает незначительное влияние на термодинамическую гибкость. Так, в силоксановых полимерах замена метильного радикала на фенильный практически не изменяет гибкости. Та же картина наблюдается для непредельных полимеров: замена водорода на метильную группу или даже на хлор не приводит к сколь-нибудь заметному изменению жесткости макромолекулы. В полимерах винилового ряда некоторое увеличение  $\sigma_{\text{ж}}$  и  $A$  наблюда-

Таблица 1.8. Показатели, характеризующие термодинамическую гибкость

Полимер	Повторяющееся звено	$\sigma_{ж}$	$A, \text{нм}$	Число повторяющихся звеньев в сегменте	Конформация макромолекулы
Сложный полиэфир	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	1,3— 1,8	1	—	Статистический клубок
Полиамид	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{CO}-$	1,65— 1,85	1,66	6,6	То же
Полидиметил- силоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—Si—O—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,4— 1,6	1,4	4,9	→
Полиметилфе- нилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—Si—O—} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,5	1,4	4,9	→
цис-1,4-Поли- бутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	1,7	1,39	2—3	→
цис-1,4-Поли- изопрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	1,7	1,39	2—3	→
транс-1,4-Поли- хлоропрен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	1,4 (1,67)	1,39	2—3	→
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2,2— 2,4	2,08	8,3	→
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	2,4	2,17	8,6	→
Полиизобути- лен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2	1,83	7,3	→
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,2— 2,4	2,00	7,9	→

Полимер	Повторяющееся звено	$\sigma_{ж}$	$A$ , нм	Число повторяющихся звеньев в сегменте	Конформация макромолекулы
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	2,8	2,96 11,7		»
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	2,6— 3,2	3,17 12,6		»
Полиметилметакрилат	$\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	1,8— 2,2	1,51 6,0		»
Полиоктилметакрилат	$\text{CH}_2-\underset{\text{COOC}_8\text{H}_{17}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	2,3	2,0 7,9		»
Этилцеллюлоза		4	20,0 20		»
Полиалкилизотиоцианат	$-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$	—	100,0	—	Упругая струна
Поли- <i>n</i> -бензамид	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	—	210,0	320	Коленчатый вал
Биополимеры	$-\text{CHR}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{CHR}-$ R — остаток аминокислот	—	240,0	—	Спираль

ется лишь при замене водорода на атом Cl и группу CN (поливинилхлорид и полиакрилонитрил). Этот факт подчеркивает определяющее влияние на термодинамическую гибкость взаимодействий ближнего порядка. В полимерах винилового ряда сфера влияния полярных заместителей затрагивает вращение вокруг одинарных связей, что усиливает действие сил отталкивания и повышает  $\Delta U$ . Поэтому гибкость этих полимеров несколько снижается при введении полярных заместителей.

Наибольшей жесткостью обладают полимеры, содержащие полярные группы, расположенные на расстояниях, достаточных для реализации сил взаимодействия, например полиалкилизотиоцианаты. За счет сильных взаимодействий (водородные связи) в этих полимерах реализуются лишь вытянутые конформации (типа «упругая струна»), не проявляющие гибкости. Если же эти группы разделены достаточным числом метиленовых групп, то их взаимодействие ослабевает (т. е. их действие можно рассматривать уже как дальное действие), и такие полимеры характеризуются высокой гибкостью (например, алифатические полиамиды).

Еще большей жесткостью, чем полиалкилизотиоцианаты, обладают полимеры ароматического ряда с полярными группами в основной цепи, например поли-*n*-бензамид, макромолекулы которого имеют конформацию «коленчатого вала».

К числу самых жестких полимеров относятся биополимеры, для которых характерны устойчивые спиральные конформации макромолекул, иммобилизованные водородными связями высокой энергии.

Циклические полиацетали (целлюлоза и ее производные) относят к полужестким полимерам. В них негативное влияние взаимодействия полярных групп уравнивается низким барьером вращения вокруг связей C—O.

Таким образом, по термодинамической гибкости полимеры можно разделить на три группы:

	$A$ , нм	$f_0$
Гибкие	До 10	$>0,63$
Полужесткие	10—35	—
Жесткие	$>35$	$<0,63$

#### 1.4.2. Кинетическая гибкость

Кинетическая гибкость отражает скорость перехода макромолекулы в силовом поле из одной конформации с энергией  $U_1$  в другую с энергией  $U_2$ , при котором необходимо преодолеть активационный барьер вращения  $U_0$  (см. рис. 1.29).

Подобно тому как термодинамическая гибкость определяется величиной термодинамического сегмента, для оценки кине-

тической гибкости изолированной макромолекулы используется величина *кинетического сегмента*, т. е. той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое. В отличие от термодинамического сегмента кинетический является величиной, изменяющейся в зависимости от температуры и скорости внешнего воздействия. Рассмотрим влияние этих факторов на кинетическую гибкость изолированной макромолекулы.

Активационный барьер вращения зависит от природы атомов, входящих в группировки, окружающие связь, вокруг которой происходит вращение, и определяющих уровень взаимодействия. На с. 39 приведены значения  $U_0$  для низкомолекулярных веществ в газовой фазе. Несмотря на определенные отличия в поведении макромолекулы от низкомолекулярных веществ, можно качественно оценить кинетическую гибкость по величинам  $U_0$  низкомолекулярных аналогов. Полимеры, состоящие из звеньев, характеризующихся низкими значениями  $U_0$ , проявляют высокую кинетическую гибкость. К ним относятся:

карбоцепные непределенные полимеры и полимеры винилового ряда, не содержащие функциональных групп, например полибутадиен, полиизопрен, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.;

карбоцепные полимеры и сополимеры с редким расположением полярных групп, такие, как полихлоропрен, сополимеры бутадиена со стиролом или нитрилом акриловой кислоты (при содержании последних до 30—40%) и др.;

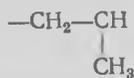
гетероцепные полимеры, полярные группы которых разделены неполярными, например алифатические полиэфиры;

гетероцепные полимеры, содержащие группы C—O, Si—O, Si—Si, S—S и др. с низкими значениями  $U_0$ .

Увеличение числа заместителей, их объема, полярности, асимметричность расположения повышают  $U_0$  и, следовательно, снижают кинетическую гибкость. Так, рассматривая ряд виниловых полимеров, по аналогии с низкомолекулярными веществами можно считать, что замещение водорода на метильную группу или на полярные атомы хлора или фтора при несимметричном их расположении повышает  $U_0$  и, следовательно, снижает кинетическую гибкость. Поэтому в ряду



полиэтилен



полипропилен



поливинилхлорид

кинетическая гибкость снижается.

Если рядом с одинарной связью находится двойная, то  $U_0$  снижается. Поэтому непределенные полимеры имеют более высокую кинетическую гибкость по сравнению с полимерами вини-

лового ряда. Так, полибутадиен и полихлоропрен относятся к гибким полимерам, способным проявлять гибкость при комнатной и более низкой температуре, в отличие от полиэтилена и поливинилхлорида, кинетическая гибкость которых проявляется только при повышенных температурах. Низкие барьеры вращения вокруг связей C—O, Si—O, C—S обуславливают очень высокую кинетическую гибкость алифатических полиэфиров, полисилоксанов, полисульфидов. Кинетически жесткими проявляют себя такие полимеры, как целлюлоза, ароматические полиамиды и другие полимеры, характеризующиеся высоким уровнем взаимодействия.

Температура не изменяет энергии взаимодействия (за исключением ориентационного), но влияет на кинетическую энергию молекулы. Если энергия теплового движения оказывается меньше  $U_0$  ( $U_0 > kT$ ), то даже термодинамически гибкие полимеры неспособны изменить свою конформацию, т. е. проявить кинетическую гибкость. Рост температуры, увеличивая кинетическую энергию макромолекулы ( $kT > U_0$ ), повышает вероятность преодоления активационного барьера и приводит к увеличению кинетической гибкости.

Скорость внешнего воздействия оказывает существенное влияние на кинетическую гибкость, т. е. на величину кинетического сегмента. Для перехода из одной равновесной конформации в другую необходимо определенное время. Для низкомолекулярных веществ, например этана, это время составляет  $10^{-10}$  с, т. е. переход конформеров из одного состояния в другое осуществляется довольно быстро. В полимерах эти переходы происходят медленнее. Время перехода  $t_{\text{п}}$  зависит от структуры макромолекулы: чем выше уровень взаимодействия, тем большее время требуется для изменения конформации.

Рассмотрим влияние скорости деформирования при температурах, обеспечивающих достаточно высокую кинетическую гибкость ( $U_0 < kT$ ). В условиях, когда время действия силы  $t_{\text{д}}$  больше, чем время перехода из одной конформации в другую  $t_{\text{п}}$  ( $t_{\text{д}}/t_{\text{п}} > 1$  или  $\omega t_{\text{п}} < 1$ , где  $\omega$  — частота деформации), кинетическая гибкость довольно высока и кинетический сегмент по величине приближается к термодинамическому. При очень быстрой деформации ( $\omega t_{\text{п}} \gg 1$ ,  $t_{\text{д}}/t_{\text{п}} \ll 1$ ) величина кинетического сегмента становится соизмеримой с гидродинамической длиной макромолекулы, и в этих условиях даже термодинамически гибкая молекула ведет себя как жесткая. Поэтому кинетическую гибкость характеризуют внутренней вязкостью  $B$ , определяемой из соотношения

$$F = -B(dl/dt), \quad (1.66)$$

где  $F$  — деформирующая сила;  $dl/dt$  — скорость деформирования макромолекулы.

Для оценки кинетической гибкости изолированной макромолекулы определяют вязкоупругие характеристики разбавленных растворов при низких концентрациях ( $c$ ) с последующей экстраполяцией их к  $c \rightarrow 0$ . В качестве таких характеристик используют характеристическую вязкость  $[\eta]$  (см. гл. 6) или характеристические значения составляющих динамического модуля  $[G']$  (модуль упругости) и  $[G'']$  (модуль потерь) (см. гл. 5), определенные в растворителях с вязкостью  $\eta_s$  при частоте деформирования  $\omega$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{уд}/c]; \quad [G'] = \lim_{c \rightarrow 0} [G'/c]; \quad (1.67)$$

$$[G''] = \lim_{c \rightarrow 0} [(G'' - \omega\eta_s)/c].$$

С повышением температуры показатели вязкоупругих свойств растворов полимеров в  $\theta$ -растворителе уменьшаются, а с увеличением частоты деформирования  $\omega$  наблюдают их рост (рис. 1.30). Эти данные подтверждают приведенные выше рассуждения об увеличении кинетической гибкости с повышением температуры и ее снижении с ростом частоты деформации.

Положения о кинетической гибкости, полученные для изолированной макромолекулы, справедливы и для полимеров в конденсированном состоянии, но имеют ряд особенностей, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, которое вызывает дополнительное ограничение скорости изменения конформаций.

Мерой кинетической гибкости полимеров в конденсированном состоянии является величина *механического сегмента*, которую определяют как минимальную длину молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется его кинетическая гибкость. Его размер (молекулярная масса  $M_{сг}$  или сте-

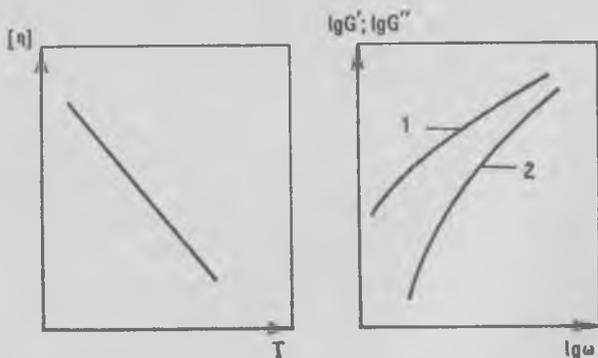


Рис. 1.30. Влияние температуры на характеристическую вязкость  $[\eta]$  и частоты деформации  $\omega$  на  $G'$  (1) и  $G''$  (2) разбавленных растворов полистирола в  $\theta$ -растворителе

пень полимеризации  $n_{ст}$ ) приближенно можно оценить по формуле Каргина и Слонимского:

$$N_{ст} = \exp \left[ \frac{C(T_T - T_c)}{D + (T_T - T_c)} \right] \quad (1.68); \quad N_{ст} = n/n_{ст} = M/M_{ст}, \quad (1.69)$$

где  $N_{ст}$  — число механических сегментов в цепи;  $C$  и  $D$  — константы для данного полимера, зависящие от режима деформации;  $T_T$  и  $T_c$  — температуры текучести и стеклования полимера;  $n$  и  $n_{ст}$  — степени полимеризации макромолекулы и сегмента;  $M$  и  $M_{ст}$  — молекулярные массы макромолекулы и сегмента.

Как следует из формул (1.68) и (1.69), величина механического сегмента ( $M_{ст}$  или  $n_{ст}$ ) при постоянной молекулярной массе зависит от температуры стеклования  $T_c$  и текучести  $T_T$ .

Температура стеклования  $T_c$  — это нижняя температурная граница проявления гибкости; при  $T < T_c$  полимер ни при каких условиях не способен изменить свою конформацию, даже будучи потенциально гибким (при высокой термодинамической гибкости). Поэтому  $T_c$  может служить качественной характеристикой кинетической гибкости полимера в конденсированном состоянии.

Температура текучести  $T_T$  — это верхняя температурная граница изменения конформаций в результате заторможенного вращения вокруг одинарных связей без изменения центра тяжести макромолекулы. При  $T > T_T$  наблюдается уже перемещение отдельных сегментов, которое обуславливает перемещение центра тяжести всей макромолекулы, т. е. ее течение. При  $T_c \rightarrow T_T$  молекулярная масса механического сегмента приближается к  $M$  макромолекулы и полимер ведет себя как кинетически жесткий. Чем выше  $\Delta T = T_T - T_c$ , тем меньше величина механического сегмента и, следовательно, выше кинетическая гибкость полимера в конденсированном состоянии. Поэтому можно считать, что мерой кинетической гибкости макромолекул в конденсированном состоянии является также и величина  $\Delta T$  (рис. 1.31).

Температуры текучести и стеклования зависят от режима деформирования, в частности от его скорости. С повышением скорости (частоты) механического воздействия возрастает как  $T_c$ , так и  $T_T$  (рис. 1.32), а зависимость  $\Delta T$  от частоты описывается соотношением

$$\Delta \lg \omega \approx (E_T/2,3RT_c^2)\Delta T \quad (1.70)$$

(где  $E_T$  — энергия активации вязкого течения).

Отсюда следует, что с ростом  $\omega$  величина механического сегмента уменьшается, однако при этом температурная область проявления кинетической гибкости смещается в сторону более высоких температур (см. рис. 1.32).

При одинаковых условиях внешнего воздействия кинетическая гибкость полимеров в конденсированном состоянии не за-

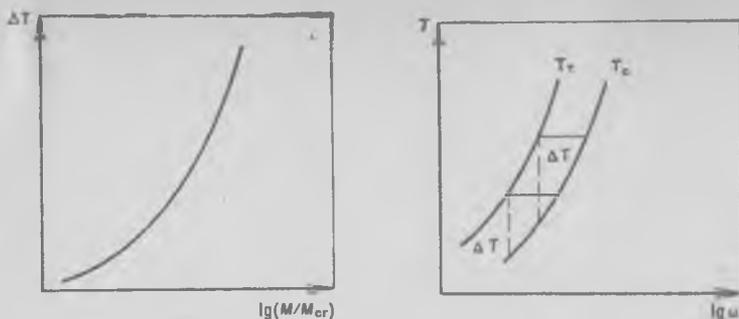


Рис. 1.31. Зависимость  $\Delta T = T_c - T_g$  от соотношения молекулярной массы полимера  $M$  и механического сегмента  $M_{cr}$

Рис. 1.32. Влияние частоты деформации  $\omega$  на температуры стеклования  $T_c$  и текучести  $T_g$

висит от молекулярной массы макромолекулы. Молекулярная масса не оказывает влияния на величину активационного барьера вращения, так как он определяется только взаимодействием ближнего порядка. С ростом молекулярной массы повышается число сегментов. Формально это следует из соотношения (1.68) с учетом зависимости  $T_c$  и  $T_g$  от молекулярной массы (рис. 1.33).

Температура стеклования при увеличении молекулярной массы сначала растет, а затем при определенном значении  $M_{кр}$   $dT_c/dM \rightarrow 0$ . Величина  $M_{кр}$  определяется структурой полимера и соответствует молекулярной массе механического сегмента. Поэтому иногда механическим сегментом считают такую длину макромолекулы (молекулярную массу), начиная с которой  $T_c$  практически не зависит от степени полимеризации, т. е.  $dT_c/dM \rightarrow 0$ . Для термодинамически гибких полимеров  $M_{кр}$  составляет несколько тысяч (для полибутадиена — 1000, поливинилхлорида — 12 000, полиизобутилена — 1000, полистирола — 40 000). Поэтому для полимеров с  $M \approx 10^5 - 10^6$   $T_c$  практически не зависит от молекулярной массы, т. е. кинетическая гибкость макромолекул одинаковой природы достаточно высокой молекулярной массы практически одинакова.

Для осуществления конформационных переходов необходимо преодолеть не только потенциальный барьер вращения звеньев макромолекулы  $U_0$ , но и межмолекулярное взаимодействие, которое в конденсированном состоянии довольно существенно и может быть оценено энергией когезии. Поскольку уровень межмолекулярного взаимодействия определяется не только химическим строением макромолекулы, но и надмолекулярной структурой, то и кинетическая гибкость зависит от структуры полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Макромолекулы в аморфном состоянии проявляют большую кинетическую гибкость, чем в кристаллическом, в котором вследствие плотной упаковки макромолекул и дальнего порядка в их расположении реализуется чрезвычайно высокий уровень межмолекулярного взаимодействия. Поэтому макромолекулы гибких полимеров (например, полибутадиен, полихлоропрен, полиэтилен и др.) в кристаллическом состоянии ведут себя как жесткие, неспособные изменять конформацию. Гибкость полимеров в ориентированном состоянии также снижается, поскольку при ориентации происходит сближение цепей и увеличение плотности упаковки, что повышает вероятность образования дополнительных узлов между цепями. Особенно это характерно для полимеров с функциональными группами. В качестве примера можно привести целлюлозу и ее производные: эти полимеры характеризуются средней термодинамической гибкостью (см. табл. 1.8), а в ориентированном состоянии неспособны изменить конформацию ни при каких условиях ( $T_c$  выше температуры разложения).

Рассматривая влияние структуры макромолекулы на молекулярном уровне на кинетическую гибкость, можно еще раз подчеркнуть, что основные закономерности, выведенные для изолированных макромолекул, сохраняются и для конденсированного состояния.

1. Полимеры, содержащие группы, для которых характерны низкие значения  $U_0$ , сохраняют высокую кинетическую гибкость

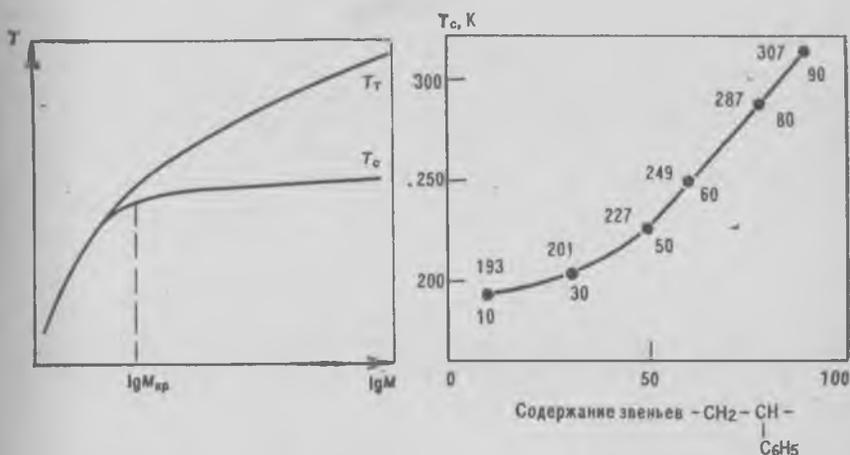


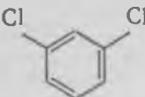
Рис. 1.33. Изменение температур стеклования  $T_c$  и текучести  $T_t$  с ростом молекулярной массы ( $M_{кр}$  — критическая молекулярная масса)

Рис. 1.34. Влияние числа стирольных звеньев на температуру стеклования  $T_c$  сополимеров бутадиена со стиролом (цифры под кривой — содержание стирольных звеньев, над кривой — температура стеклования)

в конденсированном состоянии и характеризуются низкими значениями  $T_c$ :

		$T_c$ , К
Полидиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{Si}-\text{O} \sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	143
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$	153
цис-1,4-Полибутадиен	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim$	168

2. Наличие боковых заместителей, увеличение их числа, объема и полярности повышает  $U_0$ , снижает кинетическую гибкость и приводит к росту  $T_c$ . Влияние числа заместителей отчетливо видно на примере сополимеров бутадиена со стиролом: с ростом содержания последнего  $T_c$  повышается (рис. 1.34). Эффект снижения гибкости можно проиллюстрировать на примере виниловых полимеров:

		$T_c$ , К
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$	153
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \end{array}$	263
Полистирол	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	373
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	358
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \\   \\ \text{CN} \end{array}$	374
Поли-2,6-дихлорстирол	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2 \end{array}$ 	440

3. Симметричность в расположении заместителей снижает  $U_0$ , повышает кинетическую гибкость и существенно снижает  $T_c$ :

		$T_c$ , К
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH} \sim \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	358
Поливинилиденхлорид	$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{C} \sim \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	292

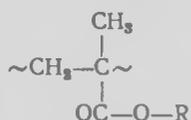
Полипропилен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	263
Полиизобутилен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	199

Однако для конденсированного состояния наблюдаются и некоторые особенности, обусловленные межцепным взаимодействием. Рассмотрим ряд непредельных полимеров: полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен. Термодинамическая и кинетическая гибкость изолированных макромолекул этих полимеров практически одинакова, но в конденсированном состоянии кинетическая гибкость снижается при переходе от полибутадиена к полихлоропрену:

		$T_c, \text{K}$
Полибутадиен	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	168
Полиизопрен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	203
Полихлоропрен	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	233

Полярный атом хлора повышает уровень межмолекулярного взаимодействия и создает дополнительные препятствия для изменения конформаций, что и является причиной повышения  $T_c$ .

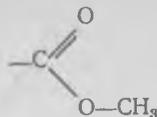
Все факторы, снижающие межцепное взаимодействие, способствуют повышению кинетической гибкости. В качестве примера можно рассмотреть ряд полиалкилметакрилатов общей формулы



	$R$	$T_c, \text{K}$		$R$	$T_c, \text{K}$
Полиметилметакрилат	$\text{CH}_3$	378	Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	268
Полиэтилметакрилат	$\text{C}_2\text{H}_5$	338	Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	253
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	$\text{C}_3\text{H}_7$	308	Поли- <i>n</i> -додецилметакрилат	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}$	208
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	$\text{C}_4\text{H}_9$	294			

Высокая температура стеклования (низкая кинетическая гибкость) полиметилметакрилата обусловлена сильным межмо-

лекулярным взаимодействием полярных заместителей



Длинные боковые алифатические заместители экранируют полярные группы, что снижает эффект их взаимодействия и повышает кинетическую гибкость.

Введение низкомолекулярных веществ, снижающих межмолекулярное взаимодействие, например за счет экранирования полярных группировок полимера, или увеличивающих расстояние между макромолекулами, повышает кинетическую гибкость и снижает  $T_c$ . На этом основана пластификация полимеров. Эффективность ее тем больше, чем ниже гибкость полимерной цепи, и зависит от  $T_c$  самого пластификатора и его объемной доли:

$$T'_c = T_c \Phi_p + T_{c,пл} \Phi_{пл}, \quad (1.71)$$

где  $T'_c$ ,  $T_c$  и  $T_{c,пл}$  — температуры стеклования пластифицированного полимера, полимера без пластификатора и самого пластификатора;  $\Phi_p$ ,  $\Phi_{пл}$  — объемные доли полимера и пластификатора.

Особо следует остановиться на кинетической гибкости сетчатых полимеров. Во-первых, для таких полимеров можно говорить только о кинетической гибкости в конденсированном состоянии, поскольку сетки нерастворимы; во-вторых, формула (1.29) теряет смысл, поскольку сетчатые полимеры неспособны к течению. Для таких систем следует говорить не о гибкости макромолекулы в целом, а о гибкости участка макромолекулы, заключенного между узлами, с молекулярной массой  $M_c$ . Если  $M_c$  намного больше величины механического сегмента, то для полимера сохраняются выведенные выше зависимости и гибкость его практически не снижается. По мере роста числа сшивок, т. е. снижения  $M_c$ , гибкость снижается, и при  $M_c$ , соизмеримой с величиной механического сегмента, полимер теряет способность к изменению конформаций и ведет себя как абсолютно жесткий полимер. Уравнение, характеризующее возрастание  $T_c$  при сшивании линейных полимеров, имеет вид

$$(T'_c - T_c)/T_c \approx KX_c/(1 - X_c) \approx 2K/n_{св}, \quad (1.72)$$

где  $T'_c$  и  $T_c$  — температуры стеклования сшитого и несшитого полимеров;  $X_c$  — мольная доля сшитых мономерных звеньев на одну исходную макромолекулу;  $n_{св}$  — среднечисловое содержание одинарных связей в главной цепи полимера между узлами сетки;  $K$  — константа, зависящая от соотношения сегментальной подвижности и плотности энергии когезии сшитых и несшитых звеньев,  $K \approx 1,0-1,2$ .

Для полимеров винилового ряда, в которых на мономерное звено приходится два атома главной цепи, справедливо соотношение

$$X_c / (1 - X_c) = 2/n_{сз} = M_{зв} / M_c \quad (1.73)$$

(где  $M_{зв}$  — молекулярная масса мономерного звена).

Таким образом, структура полимеров достаточно сложная, и для ее оценки недостаточно знаний химического строения макромолекул: необходимо определить молекулярную массу, конфигурацию и конформацию макромолекул, степень их упорядоченности в конденсированном состоянии, т. е. надмолекулярную структуру. Анализ этих параметров подтверждает, что полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, имеющие цепное строение, их макромолекулы построены из звеньев определенных химического строения, конфигурации и конформации. В зависимости от строения макромолекула может принимать ту или иную форму и изменять ее при определенных условиях, т. е. проявлять гибкость. Полимеры крайне неоднородны по молекулярной массе, строению звеньев, их конфигурации и конформации, по характеру надмолекулярных структур.

Параметры структуры взаимосвязаны и изменение одного из них, как правило, влечет за собой изменение остальных. Умение количественно определять структурные параметры дает возможность установить связь между структурой и свойствами полимеров, материалов и изделий из них. Это, в свою очередь, позволяет предсказать комплекс свойств изделий из полимеров той или иной структуры.

Структура полимера формируется при его синтезе. Знание механизма этого процесса позволяет целенаправленно управлять формированием структуры и, следовательно, свойствами полимеров и изделий из них.

### Контрольные вопросы

1. Какими параметрами характеризуют структуру макромолекулы?
2. Какие полимеры называют органическими, неорганическими, элементоорганическими, гомо- и гетероцепными?
3. Каким показателем характеризуют энергию когезии полимеров? Как будет изменяться параметр растворимости в ряду полимеров  $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ ,  $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$ ,  $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$ ,  $\sim\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}\sim$ ? Для каких полимеров

можно использовать формулу Смолла для расчета параметра растворимости?

4. Почему для полимеров и олигомеров характерны полидисперсность и полифункциональность? Какими параметрами характеризуют молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение?
5. Что такое конфигурация повторяющегося составного звена, конфигурация ближнего и дальнего порядка и конфигурация макромолекулы? Что такое структурная регулярность и стереорегулярность?

6. Что такое конформация макромолекулы и какие типы конформаций вам известны? Как можно оценить размеры макромолекулы? Почему полиизобутилен не образует стереоизомерных полимеров, как, например, полипропилен? Какие стереоизомерные полимеры образует полипропилен? Почему макромолекулы изотактического полипропилена принимают форму Z-спирали? Почему некоторые полимеры кристаллически, а другие аморфны?
8. Что такое надмолекулярная структура? Зависит ли она от химического строения макромолекулы, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, конфигурации макромолекул и ее конформации? Привести примеры надмолекулярных структур в аморфных и кристаллических полимерах.
9. Каковы способы модификации надмолекулярных структур?
10. В чем специфические особенности ориентированного состояния полимеров?
11. Что такое термодинамическая и кинетическая гибкость? Почему полисилоксан, *цис*-1,4-полибутадиен, *цис*-1,4-полиизопрен, сополимеры 1,4-полибутадиена со стиролом (70 : 30) и нитрилом акриловой кислоты (70 : 30) характеризуются практически одинаковой термодинамической, но различной кинетической гибкостью?
12. Какие из приведенных ниже полимеров будут проявлять гибкость при комнатной температуре: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полиметилметакрилат, *транс*-1,4-полибутадиен, *цис*-1,4-полибутадиен?
13. При нагревании линейный полимер превращается сначала в разветвленный, а затем в пространственный. Каким образом при этом будет изменяться его гибкость?
14. При переработке полимера происходит изменение его химического строения (например, присоединение аминоксодержащего соединения), конфигурации звена (*цис-транс*-изомеризация) и самой макромолекулы (из линейной она превращается в разветвленную). Какие методы используют для характеристики этих изменений?

## ГЛАВА 2

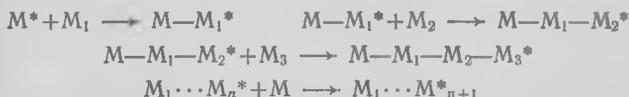
### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время наряду с природными материалами все большее значение приобретают синтетические полимеры. Выбор соответствующих исходных продуктов и условий процесса позволяет проводить направленный синтез высокомолекулярных соединений и получать их с заранее заданной структурой и необходимым комплексом свойств. При этом можно регулировать степень полимеризации, полидисперсность, разветвленность, конфигурацию звеньев и порядок их присоединения.

Существуют два основных метода синтеза полимеров — полимеризация и поликонденсация. Кроме того, в последние годы широко используется возможность изменения свойств полимеров за счет изменения их молекулярного строения в результате химических реакций — так называемых реакций модификации.

## 2.1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацией называют процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров  $M$  к активному центру  $M^*$  растущей макромолекулы. При этом активный центр переходит во вновь присоединившееся звено:

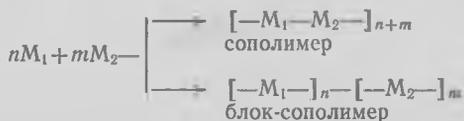


В настоящее время в мире полимеризаций получают около  $3/4$  полимеров как гомо-, так и гетероцепных. Процесс протекает по цепному механизму. *Цепными реакциями* называются такие, в которых образование каких-либо активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последовательных реакций.

Различают гомо- и сополимеризацию. *Гомополимеризация* — это реакция соединения нескольких ( $n$ ) молекул одного мономера:



В *сополимеризации* участвуют молекулы двух (или более) мономеров и образуется статистический или блок-сополимер:



Процесс полимеризации включает следующие основные стадии: образование активных центров, рост цепи, передача цепи, обрыв цепи. *Образование активных центров* протекает при взаимодействии инициатора или катализатора с мономером. Эта стадия характеризуется низкой скоростью, требует затраты энергии. *Рост цепи* происходит путем присоединения молекул мономера к активным центрам с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Эта стадия обычно идет быстро и сопровождается выделением энергии.

Различают цепь *материальную* — число составных звеньев (или степень полимеризации) и *кинетическую* — число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один свободный радикал, образовавшийся при иницировании.

*Обрыв цепи* (материальной, но не кинетической) происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате которой рост данной макромолекулы прекращается. Обрыв цепи

осуществляется двумя путями: путем уничтожения активного центра  $M_n^*$ , его перехода в неактивное состояние



и передачей цепи с одного активного центра на другую молекулу мономера с превращением ее в новый растущий активный центр:



Скорость реакций обрыва обычно лимитируется скоростью диффузии активных центров в реакционной среде. От соотношения скоростей роста и обрыва цепи зависят степень полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера: чем выше скорость роста и ниже скорость обрыва цепи, тем больше молекулярная масса.

*Активными центрами* цепной полимеризации могут быть свободные радикалы (электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона), ионы (положительно или отрицательно заряженные частицы), ион-радикалы. В соответствии с характером активных центров различают радикальную и ионную (анионную, катионную, ионно-координационную) полимеризацию.

До середины XX века полимеры получали в основном радикальной полимеризацией. После открытия катализаторов Циглера — Натта началось быстрое внедрение в промышленность ионных и ионно-координационных процессов, характеризующихся высокими производительностью и стереоселективностью, возможностью направленного регулирования состава полимера.

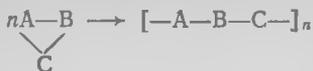
Из огромного числа мономеров для производства олигомеров и полимеров используют соединения определенных строения и состава, не содержащие примесей, способных отравлять катализаторы или изменять направление основной реакции, дешевые, доступные, транспортабельные, нетоксичные, пожаро- и взрывобезопасные, обладающие требуемыми функциональностью и реакционной способностью.

Для протекания процесса полимеризации молекула мономера должна содержать кратные связи (ненасыщенные мономеры), неустойчивые циклы или реакционноспособные функциональные группы.

Ненасыщенные мономеры — это соединения с двойными и тройными связями ( $\text{>C=C<}$ ,  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ,  $\text{>C=O}$ ,  $\text{—C}\equiv\text{N}$  и др.), раскрывающимися при полимеризации (олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, нитрилы и др.), которые полимеризуются следующим образом:



К мономерам, полимеризующимся с раскрытием цикла, относятся оксиды олефинов, лактамы, лактоны и др.:



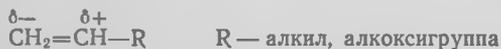
Способность мономеров к полимеризации обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические факторы определяются количеством свободной энергии, выделяющейся при полимеризации (вследствие перехода напряженных  $sp^2$ -гибридизованных орбиталей атомов углерода в ненапряженные  $sp^2$ -гибридизованные орбитали) и энтропий, кинетические — природой активных центров и условиями процесса. Термодинамические и кинетические факторы не взаимосвязаны: например, этилен имеет наибольшую теплоту полимеризации, однако до открытия катализаторов Циглера — Натта он считался инертным мономером; наоборот, изобутилен, теплота полимеризации которого значительно ниже, чем у этилена, быстро полимеризуется даже при очень низкой температуре (93 К).

Активность мономера по отношению к свободному радикалу зависит от природы заместителя при двойной связи. Это характерно как для олефинов, так и для диенов. Влияние заместителя определяется электронными (сопряжение и индукционный эффект) и стерическими эффектами.

Эффект сопряжения вызывает смещение электронного облака  $\pi$ -связи в сторону заместителя, что приводит к поляризации двойной связи, к ее ослаблению, а следовательно, к повышению реакционной способности мономера. Направленное сопряжение способствует поляризации по двойной связи, например:



Положительный индукционный эффект характерен для заместителей — доноров электронов, вызывающих появление избыточной электронной плотности на атоме углерода метиленовой группы

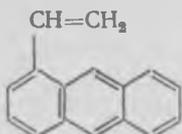


Отрицательный индукционный эффект наблюдается у заместителей — акцепторов электронов. Избыточная электронная плотность появляется у того атома углерода, с которым связан заместитель, например:



Если в молекуле мономера содержится несколько заместителей, решающую роль начинают играть стерические факторы:

введение заместителей вызывает экранирование двойной связи и снижение реакционной способности мономера. Имеет значе- ние размер заместителей, их число и характер их расположе- ния. Например, винилантрацен



менее реакционноспособен, чем стирол.

При симметричном расположении заместителей поляризации двойной связи не происходит, а экранирующее действие заме- стителей делает полимеризацию невозможной. При несиммет- ричном расположении заместителей двойная связь сильно поля- ризована и мономеры такого типа очень активны. Например, 1,1-дихлорэтилен  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  полимеризуется легко, а 1,2-ди- хлорэтилен  $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  к полимеризации неспособен.

Наличие заместителей в молекулах диена оказывает еще более сложное влияние на активность мономера (табл. 2.1). Электронодонорные заместители у первого или четвертого уг- леродного атома снижают скорость полимеризации мономера, а у второго или третьего — несколько повышают. Электроноак- цепторные заместители повышают активность мономера, особен- но если они находятся не у концевых атомов углерода.

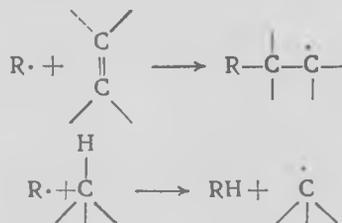
Таблица 2.1. Влияние заместителей на относительную скорость полимериза- ции диенов

Мономер	Формула	Относитель- ная скорость полимери- зации
Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,0
2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,25
Пентадин-1,3 (пиперилен)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,38
2,3-Диметилбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3,75
1-Хлорбутадиен-1,3	$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,75
2-Хлорбутадиен-1,3 (хлоро- прен)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	875
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	2500

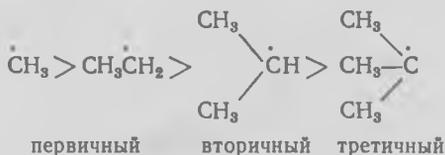
### 2.1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация — один из наиболее распространенных методов синтеза полимеров. При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал.

Иницирование радикальной полимеризации — это процесс образования свободнорадикальных центров  $R\cdot$ . Вследствие наличия неспаренных электронов на внешних орбиталях они характеризуются электрофильными свойствами, способны атаковать электронные пары  $\pi$ - и даже  $\sigma$ -связи мономера и превращать его в свободный радикал:



Энергия, необходимая для образования свободных радикалов, снижается в ряду



Устойчивость радикалов (время их жизни) оценивают энергией диссоциации разрываемой связи. Чем меньше энергии требуется для образования свободного радикала, тем легче он образуется и тем более устойчив. Поэтому по устойчивости эти же свободные радикалы располагаются в обратный ряд:



Иногда в одной молекуле образуются два свободнорадикальных центра; такой радикал называют *бирадикалом*.

Свободные радикалы в процессе полимеризации способны вступать в различные реакции, указанные в табл. 2.2. При реакциях 1 и 5 свободные радикалы исчезают, при остальных — происходит замена одних радикалов другими. В химических взаимодействиях реакции 2—4 обеспечивают рост цепи и продолжение процесса, реакции 1 и 5 — его прекращение.

Соотношение констант скоростей диспропорционирования и рекомбинации  $k_d$  и  $k_p$  для первичных радикалов намного меньше единицы, т. е. при взаимодействиях радикалов типа  $\text{CH}_3\cdot$ ,

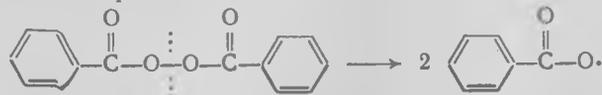
Таблица 2.2. Реакции свободных радикалов

Реакция	Схема реакции	Пример
1. Рекомбинация	$\dot{X} + \dot{Y} \rightarrow X-Y$	$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C H_3 - C H_3$
2. Распад на радикалы (фрагментация)	$X-Y-\dot{Z} \rightarrow \dot{X} + Y-\dot{Z}$	$C H_3 - \dot{C}H_2 - C H_2 - \dot{O} \rightarrow$ $\rightarrow \dot{C}H_3 + C H_2 - C H_2 - \dot{O}$
3. Передача цепи	$\dot{X} + Y-Z \rightarrow X-\dot{Y} + Z$	$C F_3 + C H_4 \rightarrow C F_3 H + \dot{C}H_3$
4. Присоединение	$\dot{X} + Y-Z \rightarrow X-Y-\dot{Z}$	$C H_3 + C H_2 = C H_2 \rightarrow C H_3 -$ $- C H_2 - \dot{C}H_2$
5. Диспропорционирование	$\dot{X} + Y-Z-\dot{W} \rightarrow$ $\rightarrow X-Y+Z=W$	$C H_3 + C H_3 - \dot{C}H_2 \rightarrow C H_4 +$ $+ C H_2 = C H_2$

$C H_3 \dot{C}H_2$ ,  $(C H_3)_2 \dot{C}H$  преобладают процессы рекомбинации. Однако для разветвленных радикалов это соотношение превышает единицу, что указывает на преобладание в данном случае реакций диспропорционирования. Как рекомбинация, так и диспропорционирование радикалов протекают через стадии образования различных активированных комплексов.

Свободные радикалы в полимеризационной среде могут возникать в результате теплового воздействия (*термическое иницирование*), под действием света (*фотоиницирование*), радиоактивного облучения (*радиационное иницирование*). Однако эти способы иницирования на практике применяются редко, поскольку они или не обеспечивают нужной скорости полимеризации, или вызывают побочные процессы. Поэтому в промышленных условиях применяют метод *химического иницирования*, при котором используют вещества (*инициаторы*), легко распадающиеся с образованием свободных радикалов. К ним относятся пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, окислительно-восстановительные системы.

Основной реакцией генерации свободных радикалов при использовании пероксидов является гомолитический распад связи  $O-O$ . Скорость распада зависит от строения пероксида и среды. Типичным представителем пероксидов является пероксид бензоила, который при 300—330 К разлагается с образованием двух бензоатных радикалов:



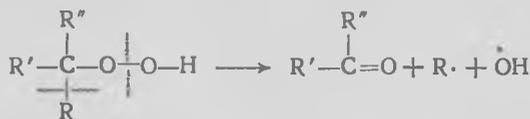
Распад происходит по связи  $O-O$ , обладающей наименьшей по сравнению с остальными связями энергией (энергия связи в кДж/моль равна для  $O-O$  — 146,  $C-C$  — 345,  $C-O$  — 357,  $C=O$  — 741). Образующиеся бензоатные радикалы вновь рас-

падают по наименее прочной связи с образованием фенильного радикала и  $\text{CO}_2$ :

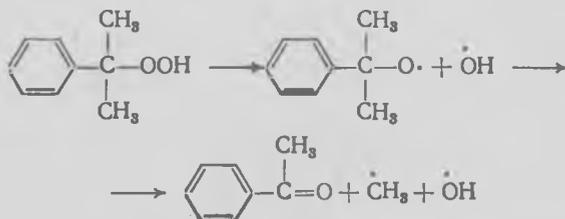


Скорость распада пероксида бензоила повышается при нагревании, облучении и снижается в присутствии кислорода.

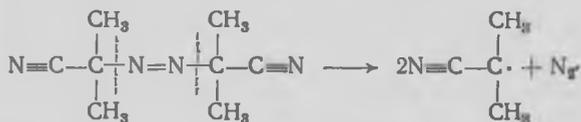
В гидропероксидах свободные радикалы также образуются при распаде связи  $\text{O}-\text{O}$ :



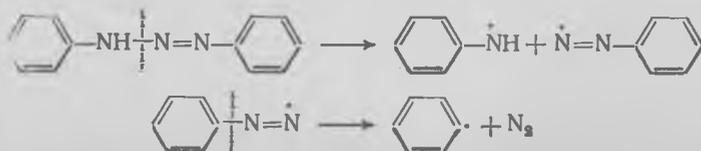
Типичный представитель этой группы инициаторов — гидропероксид изопропилбензола — распадается на радикалы следующим образом:



Из азосоединений в качестве инициатора применяют динитрил азоизомасляной кислоты (азобисизобутиронитрил), распадающийся по связям  $\text{C}-\text{N}$  на два радикала с выделением азота:

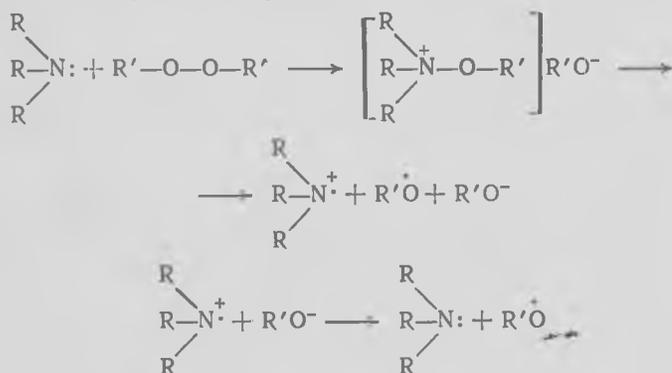


Из диазосоединений наиболее часто применяют диазоаминобензол, распадающийся в две стадии с образованием двух различных радикалов и азота:



Применение для иницирования радикальной полимеризации окислительно-восстановительных систем широко распространено в промышленности. Это связано с существенным снижением энергии активации распада инициаторов на свободные радикалы (50—84 кДж/моль вместо 125—170 кДж/моль при термическом иницировании), что позволяет проводить полимеризацию при низких температурах и снижает энергетические затраты. Рассмотрим некоторые примеры действия окислительно-восстановительных систем при иницировании радикальной полимеризации.

В присутствии третичных аминов, имеющих в молекуле неподеленную пару электронов на атоме азота, распад пероксида происходит следующим образом:



В качестве восстановителей применяют также соли железа (II), сульфиты, тиосульфаты, оксикислоты. Распад гидропероксида, например, в присутствии солей железа (II) протекает по следующей схеме:



Введение в систему восстановителя (ронгалит  $\text{ONCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ ) позволяет легко переводить ионы железа (III) в ионы железа (II), и цикл распада инициатора, таким образом, снова повторяется:



Процесс иницирования характеризуется двумя последовательными реакциями: разложение инициатора  $\text{In}$  с образованием свободных радикалов  $\text{R}\cdot$  и взаимодействие радикала с мономером  $\text{M}$  с образованием активного центра свободнорадикального типа  $\text{RM}\cdot$ :

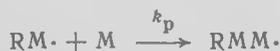


(где  $k_{ин}$  и  $k'_{ин}$  — константы скоростей соответствующих реакций). В большинстве случаев  $k_{ин} < k'_{ин}$ , поэтому лимитирующей стадией иницирования является стадия разложения инициатора. Скорость иницирования может быть описана формулой

$$v_{ин} = k_{ин} [In] \quad (2.1)$$

(где  $[In]$  — концентрация инициатора).

Рост цепи — основная стадия радикальной полимеризации, ответственная за образование макромолекул. На стадии роста цепи неспаренный электрон переходит от атома углерода радикала  $R\cdot$  к концевому атому углерода последней присоединившейся молекулы мономера, превращая растущую цепь в макрорадикал. Каждый акт присоединения ненасыщенных молекул мономера сопровождается разрывом  $\pi$ -связей мономера и образованием  $\sigma$ -связи с неспаренным электроном свободного радикала. Второй электрон  $\pi$ -связи при этом остается неспаренным и строение активного центра сохраняется. Происходит последовательное присоединение молекул мономера к радикалам растущей молекулы:



(где  $k_p$  — константа скорости роста цепи).

Если предположить, что активность растущего полимерного радикала не зависит от длины цепи, то скорость реакции роста цепи  $v_p$  описывается уравнением

$$v_p = k_p [M\cdot][M], \quad (2.2)$$

(где  $[M\cdot]$  и  $[M]$  — концентрации радикалов и мономера).

Энергия активации реакции роста полимерной цепи составляет 17—42 кДж/моль. Эта реакция протекает с огромной скоростью: например, за 1 с присоединяется до 10 000 молекул мономера. Скорость реакции роста полимерной цепи зависит от реакционной способности мономера и активности растущего полимерного радикала. Наибольшее влияние на скорость роста цепи оказывает строение свободных радикалов, определяющее скорость их присоединения к молекулам мономера. В табл. 2.3

Таблица 2.3. Относительная реакционная способность свободных радикалов в реакциях присоединения к этилену  $X + CH_2 = CH_2 \rightarrow XCH_2 - CH_2$

Свободный радикал X	Энергия активации, кДж/моль	Относительная скорость присоединения при 437 К
$CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$	28,01	0,2
$CH_3\dot{C}H_2$	31,80	0,5
$\dot{C}H_3$	28,42	1,0
$CCl_3\cdot$	26,35	1,1
$CH_2F\cdot$	17,97	5,6
$CF_3\cdot$	10,03	320,0

3\*

приведены данные о реакционной способности различных радикалов в реакциях присоединения к этилену. Энергия активации этой реакции уменьшается, а скорость возрастает с увеличением электроотрицательности свободных радикалов.

Скорость роста макрорадикалов также зависит от их строения. Например, константа скорости роста макрорадикалов составляет [в  $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ ] в случае полибутадиена — 100, полистирола — 170, полиметилметакрилата — 700, поливинилацетата — 4000, поливинилхлорида — 12 000.

Строение образующегося полимера определяется строением мономера и условиями его полимеризации. Однако получение полимеров с регулярным расположением звеньев при радикальной полимеризации затруднено.

Обрыв в цепи — заключительная элементарная стадия процесса полимеризации, на которой происходит уничтожение свободных радикалов диспропорционированием или рекомбинацией (см. табл. 2.2) в результате столкновения двух растущих макрорадикалов. Эти реакции протекают в течение всего процесса полимеризации, но наиболее характерны для начальных этапов, когда вязкость системы невелика. В результате обрыва цепи образуются макромолекулы различной длины. Обрыв цепи протекает со скоростью, значительно превышающей скорость роста цепи. Энергия активации реакции обрыва цепи часто близка к нулю.

Суммарная энергия активации радикальной полимеризации равна

$$E = 0,5E_{\text{ин}} + (E_p - 0,5E_{\text{об}}), \quad (2.3)$$

где  $E_{\text{ин}}$ ,  $E_p$ ,  $E_{\text{об}}$  — энергии активации соответственно реакций иницирования, роста и обрыва цепи, разность  $E_p - 0,5E_{\text{об}}$  обычно равна 16—29 кДж/моль, а  $E_{\text{ин}}$  зависит от способа иницирования.

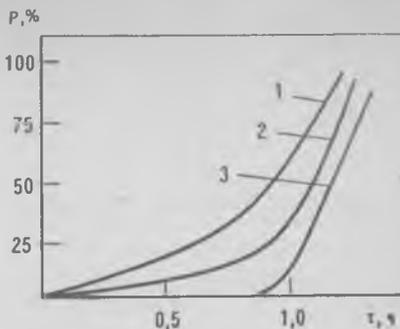
Скорость обрыва цепи  $v_{\text{об}}$  выражают уравнением

$$v_{\text{об}} = k_{\text{об}} [M \cdot]^2, \quad (2.4)$$

где  $k_{\text{об}}$  — константа скорости реакции обрыва;  $[M \cdot]$  — концентрация макрорадикалов.

Обрыв цепи также может происходить в результате взаимодействия свободных радикалов с низкомолекулярными соединениями, так называемыми *ингибиторами* полимеризации — ароматическими аминами, ароматическими нитросоединениями, хинонами, а также стабильными свободными радикалами, не взаимодействующими друг с другом, но вступающими в реакции рекомбинации или диспропорционирования с активными радикалами. Ингибиторы применяют для предотвращения самопроизвольной преждевременной полимеризации при хранении или транспортировании мономеров и олигомеров в период между введением инициатора в реакционную среду и началом реакции. Часто ингибиторы применяют для снижения ско-

Рис. 2.1. Влияние замедлителя (2) и ингибитора (3) на кинетику полимеризации: (1 — полимеризация без ингибитора и замедлителя;  $P$  — количество образовавшегося полимера)



рости полимеризации. В этом случае их называют *замедлителями*. Результат действия ингибиторов и замедлителей показан на рис. 2.1. Количеством

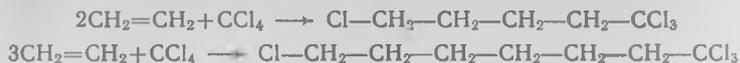
эффективность ингибиторов  $\mathcal{E}$  характеризуют соотношением начальных скоростей полимеризации в отсутствие ( $v$ ) и в присутствии ( $v_{ин}$ ) ингибиторов (при одинаковых скоростях иницирования):  $\mathcal{E} = v/v_{ин}$ .

Эффективность ингибиторов зависит как от их строения, так и от строения мономеров. Например, константы скорости ингибирования полимеризации стирола [ $м^3/(кмоль \cdot с)$ ] равны: при применении нитробензола — 30, тринитробензола —  $6 \cdot 10^3$ , бензохинона —  $5 \cdot 10^4$ ; константа скорости ингибирования нитробензолом полимеризации метилакрилата составляет 5, винилацетата —  $2 \cdot 10^4$ .

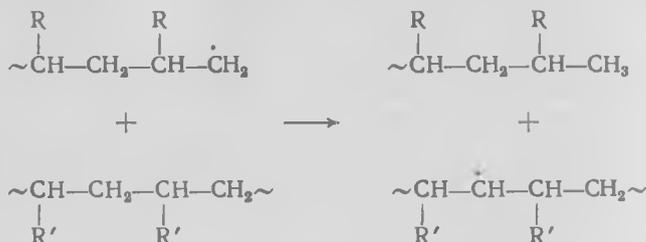
В процессе полимеризации, как уже говорилось, образуются макромолекулы разной молекулярной массы. Широкий разброс значений молекулярной массы обычно приводит к ухудшению механических свойств полимеров. Поэтому при получении полимеров стремятся регулировать их молекулярную массу. Для этого используют, в частности, реакцию передачи цепи, которая заключается в том, что вводимое в систему вещество — *регулятор* — обрывает растущую цепь, но при этом само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации. Таким образом, реакция передачи цепи приводит к продолжению кинетической цепи и прекращению (ограничению) роста материальной цепи (макромолекулы). Передача цепи может происходить не только с помощью регуляторов, но и через молекулы растворителя, примеси и т. д. В качестве регуляторов применяют хлорированные углеводороды, меркаптаны и др. Особенно широко регуляторы используют в производстве синтетических каучуков.

Повышение температуры и увеличение количества агента передачи цепи (например, галогенсодержащих углеводородов) приводят к резкому возрастанию скорости реакции передачи цепи, и эта реакция подавляет другие стадии полимеризации, так что образуются индивидуальные низкомолекулярные вещества, которые можно разделить (*реакция теломеризации*). Так, теломеризация этилена в среде тетрахлорида углерода проте-

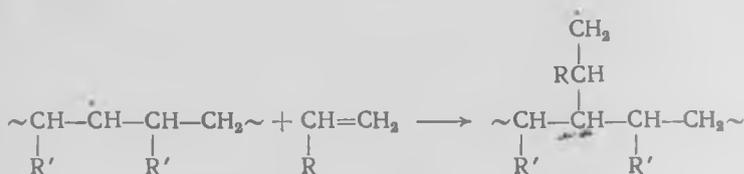
кает с образованием индивидуальных продуктов (тетрахлорэтан, тетрахлоргептана и др.):



Появление разветвленных макромолекул также объясняется передачей цепи на макромолекулу:



Образовавшийся макрорадикал с неспаренным электроном в середине цепи взаимодействует с мономером, вызывая рост боковой цепи:



Скорость передачи цепи зависит от строения как агента передачи цепи, так и макрорадикала. Например, константа скорости передачи цепи на мономер  $[m^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})]$  равна для полиметилметакрилата 0,028, полистирола — 0,034, поливинилпирролидона — 4,0. С повышением температуры она возрастает.

Общая скорость реакции полимеризации  $v$  определяется уравнением

$$v = v_{\text{ин}} + v_{\text{р}} + v_{\text{об}}. \quad (2.5)$$

В стационарном режиме, когда количества вновь образующихся и исчезающих свободных радикалов равны, т. е. скорость полимеризации постоянна, имеем:

$$v_{\text{ин}} = v_{\text{об}}; \quad (2.6) \quad k_{\text{ин}} [\text{In}] = k_{\text{об}} [M \cdot]^2; \quad (2.7)$$

$$v = v_{\text{р}}; \quad (2.8) \quad v = k_{\text{р}} [M \cdot] [M]. \quad (2.9)$$

Определив из уравнения (2.7) значение  $[M \cdot]$  и подставив его в уравнение (2.9), получим:

$$v = k_{\text{р}} (k_{\text{ин}}/k_{\text{об}})^{1/2} [M] [\text{In}]^{1/2}. \quad (2.10)$$

Поскольку  $[M]$  в стационарном периоде можно считать постоянной величиной, общая скорость радикальной полимеризации

степени пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Степень полимеризации  $\bar{n}$ , т. е. средняя молекулярная масса полимера, определяемая соотношением скоростей роста и обрыва цепи, связана с концентрацией инициатора уравнением

$$\bar{n} = k/[I_n]^{1/2} \quad (2.11)$$

(где  $k$  — общая константа скорости процесса).

На скорость полимеризации и строение полимеров большое влияние оказывает температура процесса. С повышением температуры, как правило, резко возрастают константы скорости любых химических реакций, причем эффективность повышения температуры тем выше, чем больше энергия активации реакции. Энергия активации (кДж/моль) различных стадий полимеризации равна: инициирование 84—170, рост цепи 15—40, передача цепи на мономер 28—32, гибель макрорадикалов 8—20. Вследствие более высокой энергии активации при инициировании повышение температуры вызывает значительный рост скорости инициирования и возрастание концентрации свободных радикалов, что приводит к увеличению скорости роста цепи и одновременно скорости ее обрыва. Из уравнений (2.2) и (2.4) видно, что повышение концентрации макрорадикалов вызывает более сильное увеличение скорости обрыва цепи, чем скорости роста, так как в уравнение для  $v_{об}$  концентрация макрорадикалов входит в квадрате. Вследствие более быстрого увеличения скорости обрыва цепи при повышении температуры снижается средняя степень полимеризации полимера, определяемая соотношением  $v_p/v_{об}$ .

Изменение температуры при полимеризации влияет также на механизм обрыва цепей. Поскольку энергия активации диспропорционирования выше, чем рекомбинации, повышение температуры благоприятствует развитию реакции диспропорционирования, что приводит к снижению степени полимеризации, т. е. молекулярной массы полимера. Повышение температуры полимеризации способствует также увеличению вероятности протекания вторичных реакций разветвления и структурирования, в результате чего возрастают содержание гель-фракции в полимере и коэффициент полидисперсности.

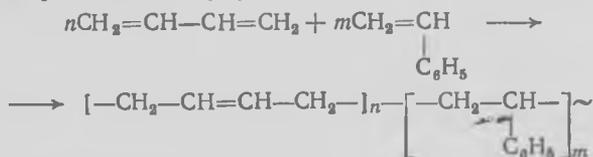
Температура оказывает влияние на микроструктуру полимера. Например, в сополимере бутадиена и стирола с понижением температуры полимеризации наблюдается рост содержания звеньев в положении *транс*-1,4; содержание 1,2-звеньев от температуры полимеризации практически не зависит:

	373 К	323 К	278 К	253 К
Содержание звеньев, %				
<i>цис</i> -1,4	28	14	7	0
<i>транс</i> -1,4	52	62	72	81
1,2	20	23	21	19

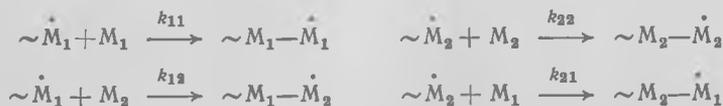
На структуру полимера в некоторых случаях влияет давление. Например, его повышение при полимеризации этилена способствует увеличению числа боковых ответвлений, при полимеризации метилметакрилата — росту изотактичности полимера. Изменение давления в пределах нескольких МПа практически не влияет на скорость полимеризации. Однако применение высоких давлений значительно ускоряет процесс. Например, полимеризация метилметакрилата при 370 К протекает при давлении 10 Па в течение 6 ч, при 300 МПа — в 6 раз быстрее.

### 2.1.2. Сополимеризация

В последнее время интенсивное развитие получила радикальная сополимеризация двух, трех или большего числа мономеров. Получаемые при этом сополимеры состоят из чередующихся звеньев или блоков звеньев исходных мономеров, обладают многими ценными свойствами и широко применяются в промышленности. В качестве примера ниже приведена реакция сополимеризации бутадиена и стирола, приводящая к получению бутадиен-стирольного каучука:



Как и гомополимеризация, сополимеризация включает иницирование, рост, обрыв и передачу цепи. Однако все стадии значительно осложнены присутствием нескольких мономеров. Участие в сополимеризации различных мономеров и свободных радикалов, взаимодействие которых происходит с различной интенсивностью, влияет на кинетику процесса, состав и свойства получаемых сополимеров. Например, при сополимеризации двух мономеров  $M_1$  и  $M_2$  образуется не менее четырех типов свободных радикалов:



Поскольку исходные мономеры обладают различной реакционной способностью, константы скоростей роста цепей  $k_p$  также различны. Относительную активность мономеров и радикалов характеризуют константами сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ :

$$r_1 = k_{11}/k_{12}; \quad r_2 = k_{22}/k_{21}. \quad (2.12)$$

Константа  $r_1$  представляет собой относительную скорость, с которой радикал  $M_1$  реагирует с мономерами  $M_1$  и  $M_2$ ,  $r_2$  —

скорость взаимодействия радикала  $M_2$  с мономерами  $M_2$  и  $M_1$ . Согласно экспериментальным данным произведение констант сополимеризации всегда равно или меньше 1.

Значения констант сополимеризации позволяют определить состав сополимера. При  $r_1 r_2 = 1$  процесс называется *идеальной сополимеризацией*. При этом возможно, что  $r_1 > 1$ , а  $r_2 < 1$ , и наоборот. Если  $r_1 > 1$ , а  $r_2 \approx 0$ , то это значит, что реакционная способность  $M_1$  значительно выше реакционной способности  $M_2$  и все радикалы будут преимущественно реагировать с  $M_1$ , образуя сополимер, обогащенный мономером  $M_1$ . Обратная картина наблюдается, если  $r_1$  приближается к 0, а  $r_2 > 1$ .

При  $r_1 r_2 = 0$  процесс называется *чередующейся сополимеризацией*, при которой растущая цепь, состоящая из звеньев мономера одного типа, присоединяет молекулы другого мономера. При  $r_1 = r_2$  можно получить регулярно чередующийся сополимер эквимолярного состава. Соотношение  $0 < r_1 r_2 < 1$  характерно для реальных систем, занимающих промежуточное положение между идеальными и чередующимися сополимерами. Чем ближе произведение констант к нулю, тем более вероятно чередование мономеров.

При  $r_1 r_2 > 1$  образуется не статистический сополимер, а *блок-сополимер*, что не характерно для радикальной сополимеризации. Если  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , то каждый радикал взаимодействует преимущественно со «своим» мономером, что приводит к образованию гомополимеров.

Зная концентрации мономеров  $[M_1]$  и  $[M_2]$  и константы сополимеризации, можно определить состав сополимера по уравнению Майо, справедливому при низких степенях полимеризации, когда концентрация всех реагентов постоянна ( $n$  — отношение концентраций звеньев  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере):

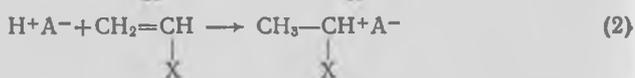
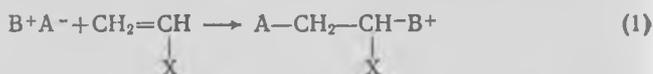
$$n = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (2.13)$$

### 2.1.3. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация в отличие от радикальной характеризуется гетеролитическим разрывом связей в мономере. Разрыв двойной связи происходит под влиянием катализаторов ионной полимеризации, образующих ионы. Реагируя с молекулой мономера, ионы катализатора переводят ее в состояние иона, и далее полимеризация идет по механизму цепных реакций.

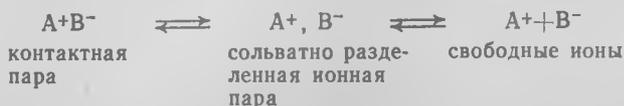
В зависимости от знака заряда на конце атоме растущей цепи различают полимеризацию *анионную* и *катионную*. В первом случае атом углерода растущей цепи имеет отрицательный заряд (*карбанион*), во втором — положительный (*карбкатион*). Если при ионной полимеризации реакция роста цепи сопровож-

дается координацией мономера на поверхности катализатора, то полимеризация называется *ионно-координационной*. Высокая координирующая способность катализатора приводит к образованию линейных макромолекул с высокой степенью регулярности чередования звеньев, а в ряде случаев и стереорегулярности. Полученные полимеры характеризуются довольно высокой молекулярной массой и узким ММР. Классы веществ, способных к ионной полимеризации, значительно разнообразнее, чем при радикальной. Кроме виниловых и диеновых мономеров хорошо полимеризуются соединения с карбоксильными группами, различные гетероциклы. Схематически процесс иницирования винилового мономера при анионной (1) и катионной (2) полимеризации может быть представлен следующим образом:



Закономерности ионной полимеризации могут быть рассмотрены только в общих чертах, так как в каждом конкретном случае в зависимости от природы мономера, катализатора и среды процесс имеет свои особенности. Энергия активации ионной полимеризации ниже, чем радикальной, поэтому процесс идет при низких температурах, часто отрицательных, с очень высокой скоростью. Ионная полимеризация, как любой цепной процесс, протекает в три стадии: иницирование, рост цепи, ограничение роста. Однако в отличие от радикальных процессов функция катализатора не ограничивается только участием в реакциях иницирования: катализаторы влияют на реакции роста и обрыва цепи, участвуют в реакциях переноса. Это определяет кинетику процесса и структуру получаемого полимера. При радикальной полимеризации инициатор не оказывает влияния на структуру полимера.

*Активные центры* при ионной полимеризации состоят из растущего иона ( $R^+$  или  $R^-$ ) и противоиона ( $A^-$  или  $B^+$ ). Стабильность и структура ионной пары зависят от их свойств и сольватирующей способности растворителя; при сильной сольватации ионы могут быть изолированы друг от друга. Различают три основные формы существования ионов в растворе:



Свободные ионы характеризуются гораздо большей активностью, чем ионные пары, поэтому реакционная способность

активных центров при ионной полимеризации в отличие от радикальной в значительной степени зависит от свойств реакционной среды.

Ряду систем, полимеризующихся по ионному типу, свойственно отсутствие реакций обрыва и передачи цепи. Образуются так называемые «живущие» полимеры, макромолекулы которых после завершения полимеризации (полного исчерпания мономера) сохраняют активные центры в течение длительного времени и в связи с этим способны к дальнейшему присоединению новых порций мономеров, т. е. к продолжению роста цепи.

**Катионная полимеризация.** Под действием катализаторов катионного типа полимеризуются циклические соединения, образующие линейные полимеры за счет раскрытия цикла (циклопропан, простые циклические эфиры, циклические формали и др.) и ненасыщенные соединения, среди которых наибольшей активностью характеризуются мономеры, имеющие электронодонорные заместители у  $\alpha$ -углеродного атома при двойной связи и вызывающие смещение  $\pi$ -электронного облака в сторону метиленовой группы. Молекула мономера поляризуется и облегчается ее взаимодействие с катионом катализатора или растущей полимерной цепью. Этим методом полимеризуются изобутилен, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, а также мономеры, содержащие гетероатомы: формальдегид, пропиленоксид, эпихлоргидрин, винилалкиловый эфир и ряд других. Диеновые мономеры по катионному механизму полимеризуются с гораздо меньшей скоростью. Так, активность ненасыщенных мономеров снижается в ряду: винилалкиловые эфиры > изобутилен > стирол > изопрен > бутadiен.

Катализаторами катионной полимеризации служат доноры протонов. Наибольшее применение нашли сильные протонные ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  и др.) и апротонные (кислоты Льюиса) кислоты общей формулы  $MeX_n$ , где  $Me$  — металл,  $X$  — галоген ( $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $BF_3$  и др.). Протонные кислоты диссоциируют с образованием протона  $H^+$  по схеме

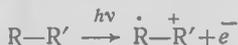


При использовании апротонных кислот помимо катализатора в систему вводят небольшие количества сокатализатора (*промотора*). В качестве сокатализаторов применяют ионогенные вещества (вода, галогенводородные кислоты, спирты и др.). Образующееся комплексное соединение катализатора и сокатализатора имеет свойства сильной кислоты и способно в определенных условиях отщеплять протоны или ионы карбония, например:



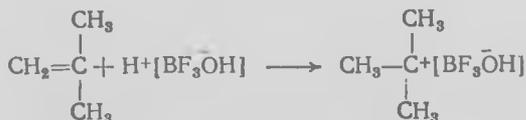
В качестве катализатора могут быть использованы также галогены ( $I_2$ ,  $ICl$ ,  $IBr$ ), соли стабильных катионов (карбония, оксония), алкилпроизводные металлов и др.

В ряде случаев эффективно инициирование катионной полимеризации излучениями высокой энергии, вызывающими отрыв от молекул мономера или другого реагента электрона  $e^-$  с образованием катион-радикала:



При взаимодействии катализаторов с мономером образуются иницирующие ионные частицы, вызывающие рост полимерной цепи. Большое разнообразие катализаторов и мономеров не позволяет создать универсальную схему инициирования полимеризации. Однако в зависимости от структуры первичных частиц можно выделить несколько типов инициирования: свободными катионами  $K^+$  или ионными парами  $[K^+A^-]$ , цвиттер-ионами  $[K^+—A^-]$ , ион-радикалами  $K^+$  и координационными комплексами, не имеющими ярко выраженного ионного характера; наиболее распространенный тип инициирования — катионами (свободными или в составе ионной пары).

В качестве примера можно рассмотреть полимеризацию изобутилена в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$ . На стадии инициирования образующееся комплексное соединение  $H^+[BF_3\bar{O}H]$  отдает свой протон молекуле мономера с образованием ионной пары:



Присоединение катиона к мономеру происходит по месту максимальной электронной плотности в молекуле, например протон присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому (правило Марковникова). Строение образовавшегося активного центра, а следовательно, и его активность определяются не только природой катализатора, сокатализатора и их количественным соотношением, но и свойствами реакционной среды и температурой.

Рост цепи при катионной полимеризации осуществляется путем присоединения молекул мономера к образовавшемуся катиону. В результате гетеролитического разрыва двойной связи в молекуле мономера каждый акт присоединения сопровождается генерированием карбокатиона на конце цепи. В этом случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту». Поскольку полимеризация проводится в растворителе с невысокой диэлектрической проницаемостью, ионная пара в процессе роста цепи сохраняется.

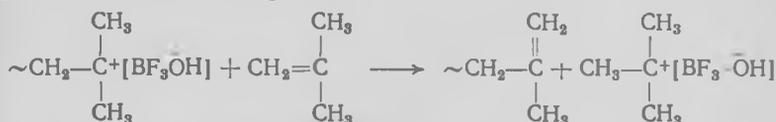
Ограничение роста цепи может произойти при взаимодействии активного центра с противоионом, мономером, растворителем, полимером. Реакции с противоионом могут быть двух типов. Во-первых, при уменьшении кинетической подвижности макроионов может произойти перестройка ионной пары с регенерацией каталитического комплекса по схеме



Во-вторых, сокатализатор может реагировать с растущей цепью с образованием ковалентной связи. Реакция сопровождается регенерацией катализатора:



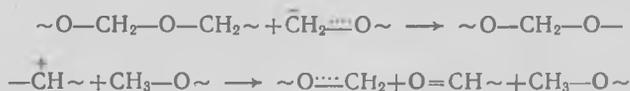
Обрыв реакционной цепи может происходить в результате передачи ее на мономер:



В большинстве случаев интенсивность протекания этой реакции определяет молекулярную массу полимера.

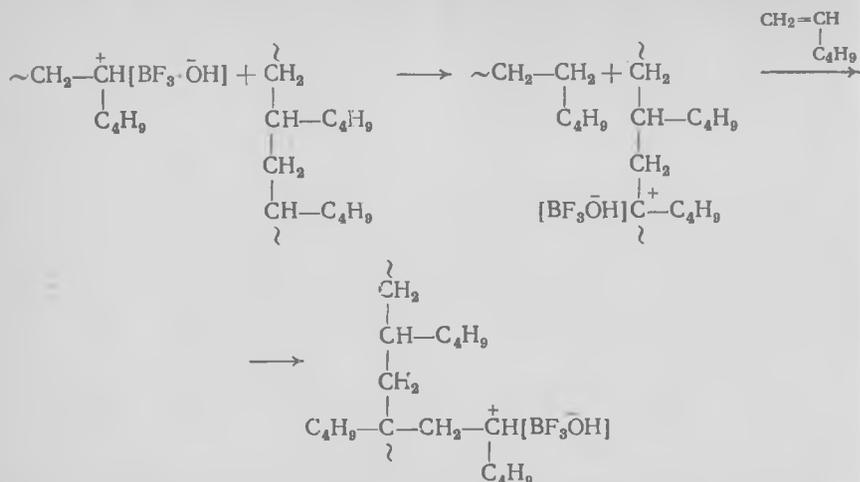
Относительная скорость передачи цепи на мономер растет с кислотностью катализатора в ряду:  $\text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3$  и снижается с увеличением полярности среды. Реакции передачи цепи зависят также и от условий процесса, что, по-видимому, обусловлено ролью противоиона в нем.

Передача цепи на полимер может идти с разрывом молекул и без него. Например, при катионной полимеризации циклических ацеталей в результате гидридного переноса происходит разрыв полимерной цепи:



В результате передачи цепи с разрывом от основной полимерной цепи отщепляются небольшие осколки, дающие новые центры полимеризации. Это приводит к заметному расширению молекулярно-массового распределения. Данный процесс используется при синтезе разнообразных блок-сополимеров. Пе-

редача цепи на полимер, не сопровождающаяся разрывом молекул, приводит к получению разветвленных полимеров:



Скорость и характер реакций ограничения цепи определяются активностью растущего катиона и стабильностью противоиона. При оптимальном сочетании этих величин ограничения цепи не происходит и образуются «живущие» полимеры.

Кинетика процесса. При катионной полимеризации скорость процесса образования макромолекулы складывается из скоростей четырех стадий: иницирования  $v_{\text{ин}}$ , роста цепи  $v_{\text{р}}$ , обрыва цепи  $v_{\text{обр}}$  и передачи цепи на мономер  $v_{\text{пер}}$ . Упрощенные уравнения скоростей элементарных стадий имеют вид

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{Кат}] [\text{Сокат}] [\text{M}]; \quad (2.14) \quad v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\text{M}] [\text{M}^+]; \quad (2.15)$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{M}^+]; \quad v_{\text{пер}} = k_{\text{пер}} [\text{M}] [\text{M}^+], \quad (2.16)$$

где [Кат], [Сокат], [M], [M<sup>+</sup>] — концентрации катализатора, сокатализатора, мономера и растущих карбокатионов;  $k$  — константы скоростей соответствующих реакций.

В стационарном периоде при установившейся постоянной скорости полимеризации

$$v_{\text{ин}} = v_{\text{обр}} \quad \text{или} \quad k_{\text{ин}} [\text{Кат}] [\text{Сокат}] [\text{M}] = k_{\text{обр}} [\text{M}^+]. \quad (2.17)$$

Следовательно, концентрация активных макрорадикалов равна

$$[\text{M}^+] = (k_{\text{ин}}/k_{\text{обр}}) [\text{Кат}] [\text{Сокат}] [\text{M}]. \quad (2.18)$$

Суммарная скорость процесса  $v_{\text{общ}}$ , т. е. скорость убывания мономера, выражается уравнением реакции роста цепи:

$$v_{\text{общ}} = k_{\text{р}} [\text{M}] [\text{M}^+]. \quad (2.19)$$

Подставляя в это уравнение значение концентрации растущих карбокатионов, можно выразить скорость катионной полимеризации как функцию концентраций катализатора, сокатализатора и мономера:

$$v_{\text{общ}} = k_p (k_{\text{ин}}/k_{\text{обр}}) [\text{Кат}] [\text{Сокат}] [\text{М}]^2 = k_{\text{общ}} [\text{Кат}] [\text{Сокат}] [\text{М}]^2. \quad (2.20)$$

Это соотношение не является универсальным, так как не учитывает влияния температуры и природы среды, которое распространяется не только на состав активного центра, но и на характер всех протекающих в системе реакций. Уравнение для степени полимеризации, отвечающее простейшей схеме, имеет вид

$$\bar{n} = v_p / (v_{\text{обр}} + v_{\text{пер}}). \quad (2.21)$$

Подставляя значения скоростей элементарных стадий, получаем:

$$1/\bar{n} = k_{\text{пер}}/k_p + k_{\text{обр}}/k_p [\text{М}]. \quad (2.22)$$

Из уравнения видно, что средняя степень полимеризации не зависит от концентрации катализатора. Если скорость реакции передачи цепи намного выше скорости реакции обрыва ( $k_{\text{пер}} \gg \gg k_{\text{обр}}$ ), то молекулярная масса не зависит от концентрации мономера; если же  $k_{\text{обр}} \gg k_{\text{пер}}$ , то молекулярная масса пропорциональна концентрации мономера.

Влияние условий полимеризации. Константа скорости роста цепи при катионной полимеризации определяется не только природой мономера и температурой, но и зависит от типа иницирующей добавки и полярности среды, т. е. действие всех этих факторов имеет комплексный характер, и нельзя их рассматривать изолированно. С понижением температуры скорость процесса уменьшается, но при этом возрастает диэлектрическая проницаемость среды, в результате чего уменьшится влияние противоиона на процесс; это может привести к повышению константы скорости роста цепи. Ниже показано, как изменяется с температурой  $k_p$  при полимеризации изобутилена в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на катализаторе  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

Температура, К	$k_p$ , м <sup>3</sup> /(кмоль·с)
243	14,3
213	11,3
183	12,8

Решающим фактором, оказывающим влияние на ионные процессы, является полярность среды, в которой происходит полимеризация. Можно выделить два эффекта, обусловленных влиянием среды: изменение реакционной способности активных центров и стабилизация образующихся заряженных частиц. Увеличение полярности среды увеличивает скорость иници-

Таблица 2.4. Влияние диэлектрической проницаемости растворителя на скорость полимеризации  $\alpha$ -метилстирола и молекулярную массу образующегося полимера

Растворитель	$\epsilon$	$v$ , моль/мин	$M$
Циклогексан	1,9	1,25	2040
Дихлорэтан	10	3,3	4200
Нитроэтан	28	20,4	4450
Нитробензол	36	150,0	8300

рования и уменьшает скорость обрыва цепи, что приводит к росту молекулярной массы полимера. В принципе должна возрастать и скорость роста цепи, однако в этом случае наблюдается увеличение среднего расстояния между компонентами ионной пары и скорость реакции зависит от того, как это влияет на ее реакционную способность. В табл. 2.4 в качестве примера показано влияние полярности растворителя на полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола.

Сольватирующая способность растворителя также влияет на кинетику катионной полимеризации. Растворитель, способный к комплексообразованию, может изменить активность центра роста. Например, катионная полимеризация стирола в среде нитротолуола протекает с достаточной скоростью, а в среде этилового спирта не идет, хотя диэлектрические проницаемости этих растворителей близки. Подобный эффект связан с образованием сольватной оболочки вокруг активного центра и его дезактивацией. Другой пример положительного влияния сольватации на полимеризацию заключается в следующем. Парифениновые углеводороды и бензол — растворители, близкие по диэлектрической проницаемости, однако катионная полимеризация в бензоле, как правило, протекает с большей скоростью, что вызвано сольватационным взаимодействием молекул растворителя с растущим центром и возникновением сольватированных разделенных ионных пар, которые более реакционноспособны, чем контактные. Стабилизация активных центров за счет взаимодействия со средой повышает их устойчивость и способствует росту молекулярной массы полимера.

Заметное влияние на процесс катионной полимеризации оказывают примеси в реакционной среде (в мономере, катализаторе, растворителе). При малых концентрациях примеси, как правило, оказывают сокаталитическое действие и способствуют увеличению скорости процесса. При больших концентрациях они участвуют в реакциях ограничения цепи, что дает обратный эффект.

**Катионная сополимеризация.** Наиболее склонны к катионной сополимеризации мономеры с электронодонорными заместителями.

иши Наблюдается снижение активности мономера в ряду: про-  
фиры > изобутилен > стирол, изопрен > этилен. При кати-  
онной сополимеризации произведение констант сополимеризации  
находится в пределах 0,5—5,0. Например, в системе  $\alpha$ -ме-  
тилстирол — *n*-хлорстирол  $r_1r_2=3,78$  при 195 К и 5,25 при 273 К;  
в системе аценафтилен — винилбутиловый эфир  $r_1r_2=0,8$  при  
233 К и 0,4 при 303 К. Таким образом, в отличие от радикаль-  
ного процесса, где при повышении температуры  $r_1r_2 \rightarrow 1$ , в кати-  
онных процессах этого не наблюдается.

Важной особенностью катионной сополимеризации является  
зависимость констант сополимеризации и строения полимера  
от природы катализатора, сокатализатора, полярности среды,  
причем зависимости эти более сложные, чем при гомополиме-  
ризации. Поэтому константы сополимеризации в данном случае  
не могут удовлетворительно характеризовать реакционную  
способность мономеров.

Существенный вклад в конечный состав и распределение  
элементов в сополимере вносит сольватация активных центров  
одним из мономеров. Замечено, что более полярные мономеры  
проявляют повышенную активность, что связано с большим их  
содержанием в сольватной оболочке активных центров. Важную  
роль играет также сокатализатор, формирующий структуру  
противоиона. Противоионы различной химической природы не-  
одинаково «пропускают» сомономеры к растущему катиону  
вследствие стерических и электростатических препятствий и тем  
самым оказывают влияние на структуру основной цепи.

**Анионная полимеризация.** Этим способом полимеризуется  
большое число разнообразных мономеров. Мономеры, наиболее  
легко полимеризующиеся по анионному механизму, представ-  
ляют собой ненасыщенные соединения диенового и винилового  
рядов, содержащие электроноакцепторные заместители  
(—COOR, —CN, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и др.). К анионной полимеризации  
способны также карбонилсодержащие соединения, гетероцикли-  
ческие мономеры (оксиды, лактоны, лактамы, силоксаны и др.).  
Мономеры с электроположительными заместителями полимери-  
зуются этим методом значительно труднее. Лишь в определен-  
ных условиях по анионному механизму полимеризуется этилен.  
Другие олефины, простые и сложные эфиры по анионному ме-  
ханизму вообще не полимеризуются. Наиболее широко при-  
меняемые мономеры по относительной активности в реакциях  
анионной полимеризации можно расположить в ряд: акрило-  
нитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен >  $\alpha$ -метилстирол.

Катализаторами анионной полимеризации могут быть веще-  
ства основного электронодонорного характера — щелочные ме-  
таллы Li, Na, K, Rb, Cs и производные металлов I и II групп  
Периодической системы: амиды, гидриды, органические соеди-  
нения (основания, алкилы, алкоголяты и др.).

Анионная полимеризация развивается также по цепному механизму, включающему иницирование, рост, обрыв и передачу цепи.

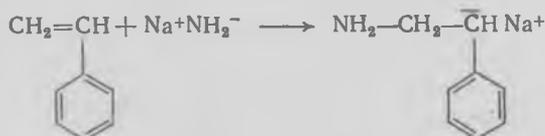
Иницирование (образование активного центра) при ионной полимеризации может происходить по различным механизмам в зависимости от природы катализатора, характера среды, температуры. Существует несколько форм активных центров, которые находятся в состоянии динамического равновесия:

поляризованная молекула ( $\sim \overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{V}}$ ), ионная пара ( $\sim \overset{\ominus}{\text{C}}$ ,

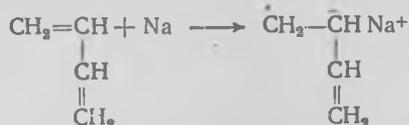
$\overset{\oplus}{\text{V}}$ ), свободные ионы ( $\sim \overset{\ominus}{\text{C}} + \overset{\oplus}{\text{V}}$ ). Преобладание той или иной

формы зависит от строения мономера, природы противоиона, полярности растворителя, температуры полимеризации. Иницирование может происходить за счет присоединения к молекуле мономера молекулы инициатора, свободного аниона или в результате переноса электрона на мономер с иницирующего анион-радикала или металла. Рассмотрим различные механизмы иницирования в присутствии катализаторов, наиболее широко используемых на практике.

Иницирование по механизму присоединения свободного аниона реализуется при полимеризации мономеров в растворах щелочных металлов или амидов металлов в жидком аммиаке, выполняющем также роль агента передачи цепи:

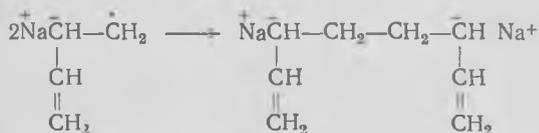


Иницирование путем переноса электрона от инициатора на мономер происходит при использовании щелочных металлов в слабополярных средах. Например, при полимеризации натрий-бутадиенового каучука полимеризация идет в среде жидкого или газообразного бутадиена. Первоначальным актом иницирования является образование анион-радикала мономера:

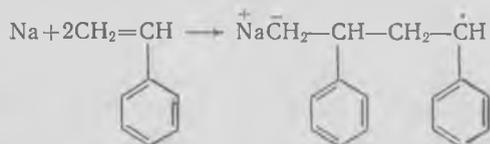


В результате взаимодействия двух анион-радикалов по свободнорадикальным концам образуется бианион, являющийся активным центром полимеризации. Подобные реакции реком-

биации происходят в условиях относительно низкой температуры и в неполярной среде. При изменении условий не исключена одновременная полимеризация по анионному и радикальному механизмам. Ниже приводится схема рекомбинации анион-радикалов:



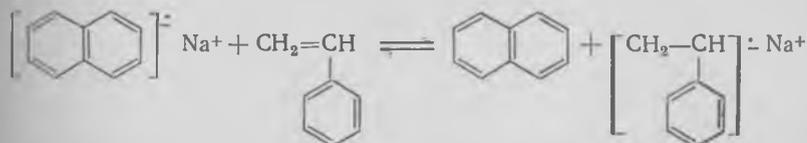
При полимеризации виниловых мономеров анион-радикал образуется в результате присоединения двух молекул мономера:



По механизму переноса электрона с иницирующего анион-радикала на мономер действуют иницирующие системы, образующиеся при взаимодействии щелочных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами, обладающие высоким сродством к электрону. Эта реакция протекает в полярных средах (эфирные растворители). Так, нафталин восстанавливается металлическим натрием до нафталенида натрия:

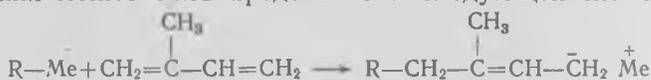


При этом электрон натрия переходит на незанятую молекулярную орбиталь нафталина, характеризующуюся низкой энергией. Электронейтральность обеспечивается связью анион-радикала с катионом натрия. Такие комплексы инициируют анионную полимеризацию, например, стирола. При этом происходит переход электрона от анион-радикала нафталина на самую низкую вакантную разрыхляющую  $\pi$ -орбиталь винильной группы стирола с образованием нового анион-радикала и выделением нафталина:



Реакция идет с высокой скоростью. При комнатной температуре равновесие смещено вправо. Ароматический углеводород выступает в роли переносчика электронов.

По механизму присоединения к мономеру (по двойной связи) молекулы инициатора действуют алкилы щелочных металлов ( $R-Me$ ). Например, при полимеризации изопрена реакция иницирования может быть представлена следующей схемой:

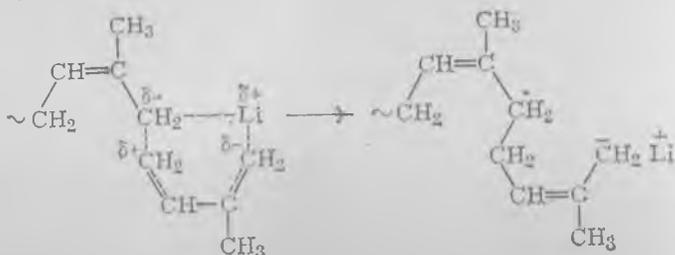


Рост цепи при анионной полимеризации — это ряд последовательных одностадийных актов присоединения мономера к первичным иницирующим центрам. Для большинства систем стадию роста можно представить схемой, по которой внедрение каждой новой молекулы мономера происходит между алкильным остатком, имеющим отрицательный заряд, и противоионом, чаще всего ионом металла:



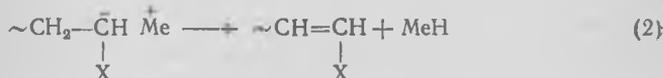
В случае бианионов присоединение новых молекул мономера происходит по обоим отрицательно заряженным концам биона. При реализации такого механизма обеспечивается строго регулярное присоединение молекул мономера по типу «голова к хвосту», поскольку поляризованная молекула мономера перед присоединением ориентируется под влиянием ионной пары. Однако стереорегулярность при этом не достигается. В то же время установлено, что в присутствии некоторых металл-органических катализаторов обеспечивается строго определенное пространственное присоединение мономера. Особенно этот эффект характерен для литийорганических соединений в мало-полярных средах. Например, при полимеризации изопрена образуется полимер, содержащий 93—94% *цис*-звеньев.

Направленное присоединение мономера в этих реакциях обусловлено образованием циклического комплекса мономера с ионной парой, в котором мономер имеет *цис*-конфигурацию. Это связано с тем, что литий имеет наименьший среди щелочных металлов ионный радиус и самый высокий потенциал ионизации, что обуславливает наименьшую полярность связи  $Li-C$ . Эта связь сохраняется и в переходном комплексе. Образование шестичленного циклического комплекса происходит по следующей схеме:



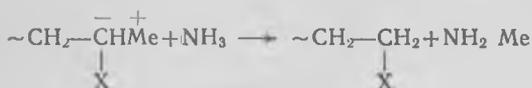
Чем выше устойчивость комплекса, тем выше стереорегулярность образующегося полимера. При анионной полимеризации существует несколько механизмов дезактивации активных центров.

1. Перенос гидрид-иона  $H^-$  или другого аниона с конца растущей цепи на мономер (1) или противоионы (2):

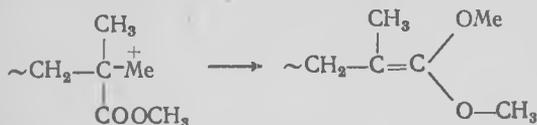


Первый тип реакции характерен, например, для полимеризации акрилонитрила, второй — этилена с триэтилалюминием в качестве катализатора.

2. Отрыв протона растущей цепью от растворителя или мономера. Эта реакция протекает при использовании растворителя, способного отдавать протон (жидкий аммиак, толуол):



3. Уменьшение реакционной способности активного центра, например в результате реакций изомеризации:



Следует отметить, что во многих случаях процессы анионной полимеризации протекают без обрыва кинетической цепи с образованием «живущих» полимеров. Активность таких полимеров может сохраняться длительное время, что позволяет использовать их для получения блок-сополимеров.

Полярность среды и температура полимеризации оказывают влияние на скорость роста цепи и на природу получаемого полимера. Так, при полимеризации стирола при одинаковых температуре и природе противоиона константа скорости роста цепи возрастает с ростом полярности среды; при снижении температуры скорость полимеризации уменьшается. Однако эта корреляция распространяется только на данную конкретную систему и не может быть перенесена на все процессы, инициируемые анионными катализаторами.

Ниже показано, как влияют тип растворителя и температура на скорость анионной полимеризации стирола (противоион  $\text{Na}^+$ ).

	Диоксан	Тетрагидрофуран	
$T, K$	298	298	275
$k_p, \text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	5	600	183
$z$	2,2	7,6	7,6

Большое значение при анионной полимеризации имеет сольватирующая способность растворителя по отношению к катализатору или к каталитическому комплексу. При высокой полярности растворителя, а следовательно, и высокой сольватирующей способности происходит разделение ионной пары и образование свободных карбанионов, которые в сотни раз активнее ионных пар в реакциях роста цепи. Однако в этом случае не проявляется координирующая способность противоиона, и даже в присутствии лития получают полимеры диенов, содержащие до 85% 1,2-звеньев.

Большое влияние на скорость полимеризации оказывает природа иона щелочного металла: обычно скорость роста цепи возрастает с увеличением радиуса катиона, что связано с уменьшением его сольватирующей способности. Так, в ряду  $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$  наименьшая сольватирующая способность у  $\text{Cs}^+$ , наибольшая — у  $\text{Li}^+$ , поэтому скорость полимеризации при использовании литиевого катализатора наименьшая. Влияние природы щелочного металла (противоиона) на скорость анионной полимеризации бутадиена в тетрагидрофуране при различных температурах показано ниже:

$k_p, \text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
283 K	0,85	5,4	70
243 K	0,14	1,8	17
217 K	0,03	0,6	3,1

Природа щелочного металла при анионной полимеризации оказывает влияние на структуру получаемого полимера (табл. 2.5). Данные таблицы подтверждают, что наибольший коорди-

Таблица 2.5. Структура полиизопренов, полученных при анионной полимеризации в присутствии щелочных металлов (растворитель — пентан)

Катализатор	Содержание звеньев, %			
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4
Li	94	0	0	6
Na	0	43	6	51
K	0	52	8	40
Rb	5	47	8	40
Cs	4	51	8	37

нирующий эффект достигается в присутствии литиевых катализаторов. Стереоспецифичность действия катализаторов на основе лития проявляется также при полимеризации полярных мономеров в неполярных средах. Например, при действии литий-органических соединений в углеводородной среде синтезирован изотактический полиметилметакрилат.

Таким образом, при анионной полимеризации открываются возможности более широкого регулирования структуры полимерной цепи.

Определенная последовательность в присоединении мономерных звеньев, в том числе стереорегулярность, определяется выбором каталитической системы и типа растворителя, если полимеризация проводится в растворе. Тип растворителя влияет и на молекулярную массу полимера. Данные о молекулярной массе полимера, образующегося при полимеризации изопрена и бутадиена в различных растворителях (катализатор К), приведены ниже:

	$M \cdot 10^{-3}$		$M \cdot 10^{-3}$
Изопрен		Бутадиен	
бензол	168	бензол	362
толуол	7,4	толуол	41,7

Из этих данных видно, что в среде толуола, который легко вступает в реакцию переноса цепи, молекулярная масса ниже.

Кинетика анионной полимеризации сложна, так как зависит от типа катализатора и исследована лишь для простейших систем. Значительные трудности в проведении кинетического анализа анионной полимеризации обусловлены также отсутствием во многих случаях стадии обрыва цепи или протеканием обрыва под влиянием различных примесей.

**Анионная сополимеризация** характерна для мономеров с электроноакцепторными заместителями. По степени снижения активности в анионной сополимеризации наиболее широко применяемые мономеры можно расположить в ряд: акрилонитрил > алкилакрилат > стирол > бутадиен > этилен. Однако активность в значительной степени зависит от полярности среды. Так, в толуоле по снижению активности мономеры располагаются в ряд: бутадиен > изопрен > стирол. При переходе к полярному растворителю ряд активности изменяется: стирол > бутадиен > изопрен. Таким образом, на параметры процесса оказывают влияние характер реакционной среды, тип катализатора, свойства противоиона, температура.

Как уже говорилось, в ряде случаев в процессе анионной полимеризации в качестве активного центра образуется анион-радикал. При сополимеризации, например стирола с метилметакрилатом в присутствии Li, анион-радикал не рекомбинируется в бианион, а полимеризация идет с обоих концов. На ради-

кальном конце образуется статистический сополимер, а на анионном — гомополимер метилметакрилата. Поскольку на процесс сополимеризации влияет природа не только сополимера, но и растворителя, константы сополимеризации не могут быть использованы в качестве величин, характеризующих реакционную способность мономера.

#### 2.1.4. Ионно-координационная полимеризация

Ионно-координационной полимеризацией называют каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и активным центром. Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера. Комплексообразование мономер — катализатор обуславливает возможность синтеза стереорегулярных полимеров из широкого круга мономеров ( $\alpha$ -олефинов, диенов, ряда полярных мономеров и др.). Катализаторы, вызывающие стереорегулирование в процессе присоединения мономерных звеньев, называют *стереоспецифическими*. В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов: соединения Циглера — Натта (открыты в 1954 г. и названные по имени их открывателей), образующиеся при взаимодействии органических производных металлов I—III групп Периодической системы с солями (обычно хлоридами) переходных металлов IV—VIII групп;  $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов; оксидно-металлические катализаторы. Варьируя состав и способ получения катализаторов, можно регулировать их каталитическую активность и стереоспецифичность действия, т. е. способность «отбирать» при полимеризации мономерные звенья определенной конфигурации и ориентировать их при подходе к активному центру. Состав этих катализаторов сложен. Из катализаторов Циглера — Натта в производстве обычно используют комплексы на основе алюминийалкилов и производных титана и ванадия. Наибольшее значение эти катализаторы имеют при полимеризации неполярных олефинов (этилен, пропилен) и диенов (бутадиен, изопрен). Например, полиэтилен с высокой степенью кристалличности этим методом может быть получен при низком давлении.

Эффективными катализаторами полимеризации  $\alpha$ -олефинов, диеновых и других мономеров служат оксиды переходных металлов, в частности активированные оксиды хрома и молибдена. Активность оксидно-хромовых и оксидно-молибденовых катализаторов обусловлена частичным восстановлением металлов при предварительной термообработке в промежуточные валентные состояния: катализаторы, содержащие только  $Cr^{6+}$  или  $Cr^{3+}$  неактивны, содержащие  $Cr^{5+}$  — активны. Стереоспеци-

тивность оксидно-металлических катализаторов ниже, чем у комплексных металлоорганических систем, но добавлением алкилалюминийалкилов она может быть значительно повышена.

Ионно-координационная полимеризация происходит также под действием ряда других каталитических систем, включающих соединения Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Ir и др., а также в определенных случаях и на катализаторах анионной или катионной полимеризации.

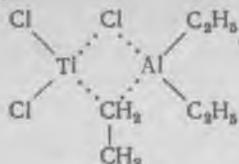
Большое практическое значение при ионно-координационной полимеризации имеют координационные комплексы, состоящие из молекул мономера и катализаторов на основе переходных металлов. (В этом комплексе переходный металл образует центральный ион, а молекулы мономера являются лигандами.) В координационной сфере переходного металла молекулы мономера деформируются, вследствие чего удлиняется связь C=C, уменьшаются валентные углы у двойной связи и происходит ее полимеризация. Большое значение имеет подбор комплексообразующих катализаторов и мономеров, так как структура и состав катализатора и молекул мономера должны соответствовать друг другу. Стабильность связи переходный металл—полимер является решающим фактором активности катализатора. В отсутствие мономера эти связи должны иметь определенную устойчивость и время жизни. Но при комплексообразовании эта же связь должна дестабилизироваться и «принять» мономер.

Таким образом, истинными катализаторами в таких системах являются органические соединения переходных металлов или в свободном состоянии, или в виде комплексов, или в виде поверхностных соединений, встроенных в кристаллическую решетку твердого катализатора.

Процесс присоединения мономера к растущей макромолекуле при помощи координационных комплексов включает следующие основные стадии: диффузия молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр; адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование комплекса); соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс, с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено; отделение от катализатора полимеризованных звеньев. Рассмотрим механизм действия наиболее распространенных каталитических систем стереоспецифического действия.

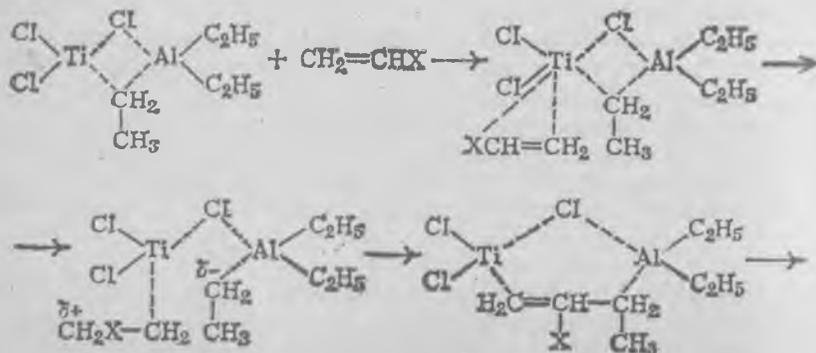
**Катализаторы Циглера — Натта.** Наибольшее промышленное применение получил комплекс, образующийся при взаимодействии тетрахлорида титана  $TiCl_4$  с триэтилалюминием  $Al(C_2H_5)_3$ . При таком взаимодействии протекает ряд химических реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление до  $TiCl_3$ . Образуется

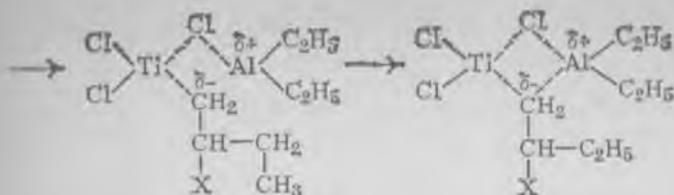
четырёхчленный комплекс на поверхности выпавших в осадок кристаллов трихлорида титана:



Наибольшее влияние на процесс стереорегулирования оказывает строение соединений металлов переменной валентности, входящих в состав комплекса. Широко применяемый  $\text{TiCl}_3$  в зависимости от технологии его получения может иметь несколько кристаллических модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), из которых наибольшей стереоспецифичностью характеризуется  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ . Эта модификация состоит из трехслойных кристаллических пластинок (вдоль основной кристаллической оси два слоя атомов хлора чередуются со слоем атомов титана). Рост полимеров происходит на боковых гранях кристаллов. Слоистую структуру имеют также  $\gamma$ - и  $\delta$ -формы  $\text{TiCl}_3$ . При полимеризации диенов с применением  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{TiCl}_3$  образуются преимущественно *транс*-1,4-полимеры;  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  имеет волокнистую структуру, и при полимеризации на нем образуется в основном *цис*-1,4-изомер.

Процессу полимеризации предшествует координация молекулы мономера у атома Ti и внедрение мономера в состав комплекса за счет разрыва связи Ti—Cl. При этом мономер выступает в роли донора  $\pi$ -электронов, а переходный металл катализатора благодаря наличию вакантных  $d$ -орбиталей является акцептором. За счет координации с донором образуется  $\pi$ -комплекс, возникновение которого приводит к ослаблению связи Ti—Cl в катализаторе, и облегчается внедрение мономера по этой связи с образованием нового шестичленного комплекса с последующей его перестройкой в четырехчленный. Полимеризация производных этилена может быть представлена следующей схемой:



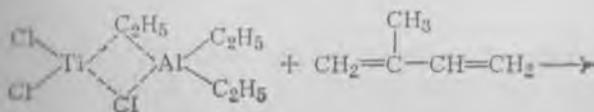


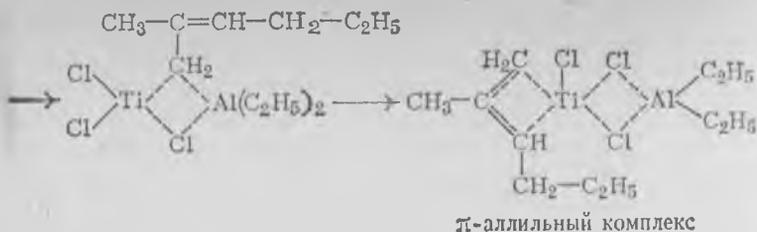
В регенерированном четырехчленном цикле содержится один из атомов углерода молекулы мономера, соединенный с атомами титана и алюминия, а исходная этильная группа удаляется из цикла вместе с другим атомом углерода винилового мономера. Дальнейшее присоединение мономера идет аналогичным образом и происходит постепенное вытеснение образующейся полимерной молекулы из структуры комплексного катализатора. Механизм полимеризации предполагает строго определенное пространственное расположение заместителей при атоме углерода относительно плоскости основной молекулярной цепи полимера (стереорегулярность).

Наиболее склонны к полимеризации под действием этих катализаторов мономеры с повышенной электронной плотностью на двойной связи. Кроме того, при оценке активности мономера следует учитывать роль стерических факторов в реакции внедрения мономеров. Так, несмотря на то, что электронная плотность на двойной связи этилена меньше, чем у пропилена, скорость его полимеризации значительно выше, так как отсутствуют стерические препятствия при внедрении мономера.

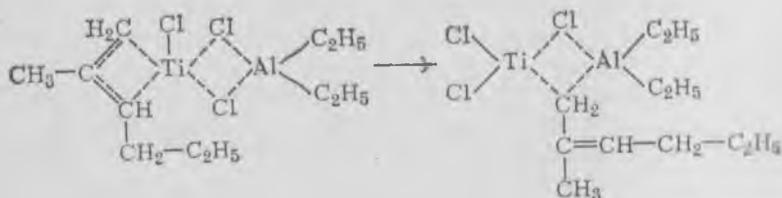
Большая роль в процессе полимеризации диенов отводится  $\pi$ -аллильным комплексам, образующимся при взаимодействии комплексных соединений переходных металлов с диенами. Предполагается, что атом переходного металла присоединяется ко двойным связям диена, а этильная группа выделяется из четырехчленного комплекса и присоединяется к одному из концевых атомов углерода диеновой группы.  $\pi$ -Аллильный комплекс является активным центром каталитической системы, на котором протекает рост цепи. Рост цепи представляет собой чередование актов образования  $\pi$ -комплексов переходного металла с диеном, превращения их в  $\pi$ -аллильные комплексы и координации следующей молекулы мономера с изомеризацией  $\pi$ -аллильного комплекса, т. е. каждая последующая молекула мономера вытесняет каждое предыдущее мономерное звено по следующей схеме:

образование  $\pi$ -аллильного комплекса

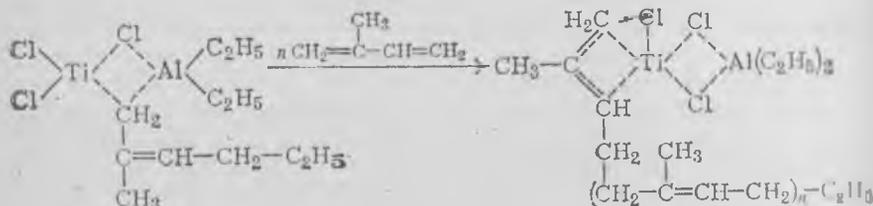




восстановление исходной структуры комплекса (вытеснение мономерного звена)



рост цепи (координация следующих молекул мономера и внедрение их по связи Ti—C)

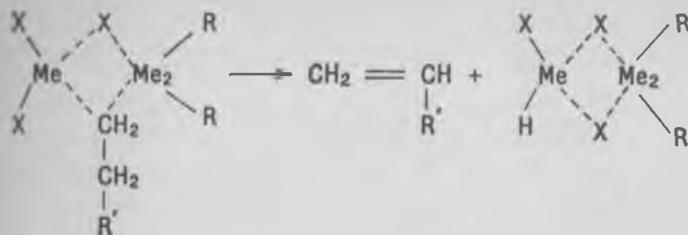


Подобные каталитические системы обеспечивают формирование пространственно-регулярных полимеров, причем стереорегулярность и конфигурация звеньев зависят от типа мономера, условий полимеризации и состава комплекса. В качестве примера ниже приведены данные о структуре полиизопрена (содержание звеньев, %), полученного в присутствии различных катализаторов:

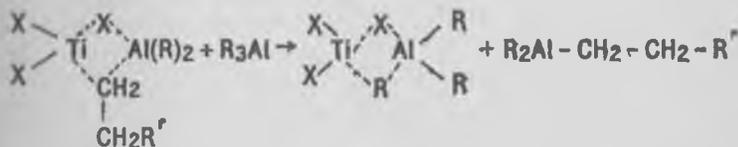
	цис-1,4	транс-1,4	3,4
TiCl <sub>4</sub> +AlR <sub>3</sub>	96	—	4
VCl <sub>3</sub> +AlR <sub>3</sub>	—	80—99	—
Ti(OR) <sub>4</sub> +AlR <sub>3</sub>	—	—	94—99

Обрыв цепи при ионно-координационной полимеризации происходит различными способами:

из-за счет переноса гидрид-иона с конца растущей цепи на про-  
тифон



из-за счет передачи цепи на металлалкил



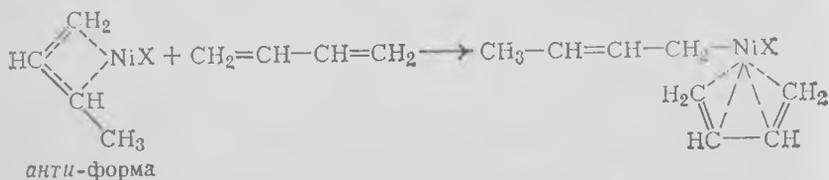
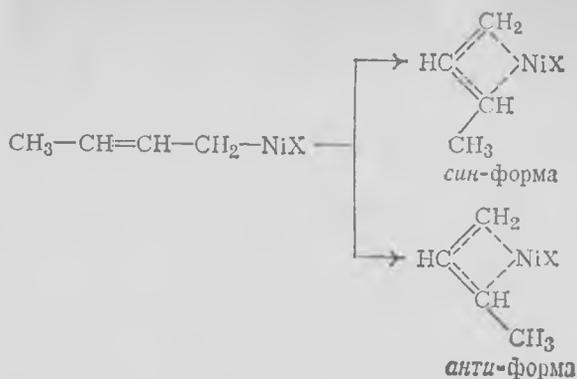
Взаимодействие с примесями чаще всего приводит к гибели  
активного центра.

**$\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов.** Весьма эф-  
фективными стереоспецифическими катализаторами являются  $\pi$ -  
аллильные комплексы ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti,  
Rh, Nb, и др.) общей формулы  $(C_nH_{2n-1})_mMe$  или  
 $(C_nH_{2n-1})_mMeX$  (где X — галоген или другая электроотрица-  
тельная группа). Активность и стереоспецифичность этих ком-  
плексов при синтезе, например *цис*-1,4-бутадиена, резко повы-  
шаются в присутствии кислот Льюиса ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NiCl_2$   
и др.), а также органических акцепторов электронов. В этих  
 $\pi$ -аллильных комплексах связь  $Me-C$  стабилизирована за счет  
взаимодействия вакантных  $d$ -орбиталей металла с  $\pi$ -электрона-  
ми двойной связи, что обеспечивает устойчивость комплексов.  
В качестве примера рассмотрим полимеризацию бутадиена на  
 $\pi$ -аллильных комплексах галогенида никеля.

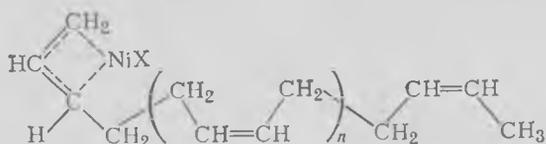
Молекулы катализатора при взаимодействии с бутадиеном  
образуют две пространственные изомерные конфигурации в за-  
висимости от положения группы  $CH_3$  относительно плоскости  
четырёхчленного цикла комплекса.

Пространственная конфигурация полимеризующегося моно-  
мера определяется пространственной конфигурацией комплекса:  
*транс*-1,4-полидиены образуются из *син*-формы, *цис*-1,4-полидиены  
— из *анти*-формы. Процесс полимеризации бутадиена с  
участием  $\pi$ -аллильного комплекса протекает в несколько стадий.  
Иницирование происходит при взаимодействии стабильного  $\pi$ -

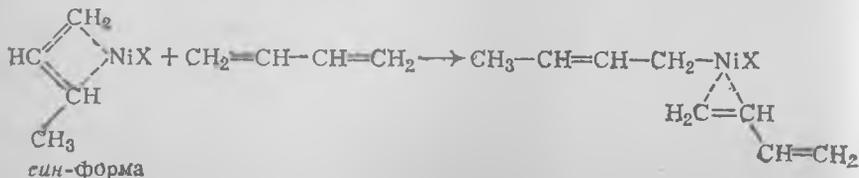
аллильного комплекса никеля с мономером, и  $\pi$ -связь катализатора превращается в  $\sigma$ -связь:



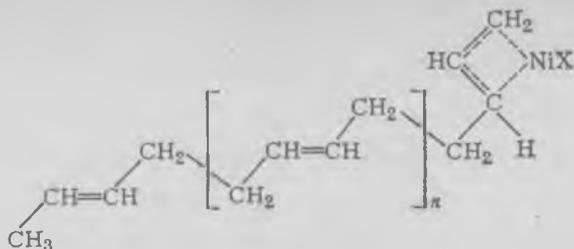
Молекула бутадиена координируется у атома Ni, под действием координированной молекулы связь Ni—C ослабляется и молекула мономера внедряется в комплекс, вытесняя кротильный радикал. При этом восстанавливается четырехчленный  $\pi$ -аллильный комплекс. В каждом акте присоединения формируется цепь, в которой звенья находятся в *цис*-1,4-конфигурации:



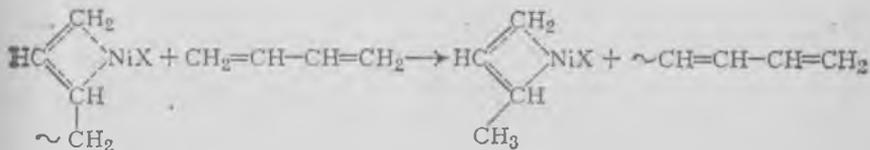
Таким образом, рост цепи происходит аналогично росту цепи при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта путем последовательной координации и внедрения молекулы мономера. В случае слабых доноров при более восстановленном атоме никеля координация мономера идет по одной двойной связи:



Рост цепи приводит к образованию *транс*-1,4-формы:



Ограничение роста цепи возможно за счет передачи цепи на мономер, что приводит к регенерации активного центра:



В ряде случаев рост цепи продолжается до израсходования мономера, т. е. образуются «живущие» молекулы.

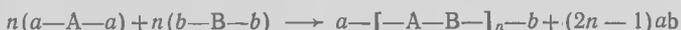
Структура образующегося полимера и скорость полимеризации определяются природой атома металла и лиганда. Введение электроноакцепторных лигандов приводит к возрастанию положительного заряда на атоме металла, что способствует ускорению процесса роста цепи и приводит к образованию *анти*-формы и соответственно *цис*-1,4-структуры полимера. Такое же действие оказывают добавки, комплексообразование с которыми повышает положительный заряд на металле (соли, трихлоруксусная кислота и др.). Если лиганды — галогениды, то их электроноакцепторные свойства выражены в меньшей степени и, следовательно, меньшее значение имеет положительный заряд на атоме металла. В этом случае образуется *син*-форма  $\pi$ -комплекса и формируется структура *транс*-1,4.

Оксидно-металлические катализаторы эффективны при полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диеновых углеводородов. Наиболее распространенным и изученным катализатором такого типа является оксид хрома, нанесенный на поверхность какого-либо носителя (силикагель, алюмосиликат, оксид алюминия и др.). В основе каталитического действия оксида хрома лежит способность хрома изменять свою валентность. Активными центрами при полимеризации на оксидно-хромовых катализаторах являются ионы  $\text{Cr}^{5+}$ , находящиеся на поверхности. Полимеризация в этом случае идет без индукционного периода, поэтому используют катализатор, активированный в вакууме, который содержит  $\text{Cr}^{6+}$ . При введении мономера процесс полимеризации

сразу не развивается, а во время индукционного периода  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливается мономером до  $\text{Cr}^{5+}$ . По всей вероятности, ионы пятивалентного хрома ведут себя, как акцепторы электронов, и при взаимодействии с молекулами мономера образуют координационные комплексы. Комплексообразование облегчает присоединение молекул мономера к растущей цепи и способствует получению стереорегулярных структур. Полиэтилен, синтезированный на оксидно-хромовом катализаторе, имеет более высокую плотность и кристалличность, чем даже полиэтилен, полученный на катализаторе Циглера — Натта. При полимеризации диенов образуются полимеры, содержащие  $\approx 100\%$  *транс*-звеньев.

## 2.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называют ступенчатый процесс получения полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия функциональных групп молекул мономеров друг с другом и с *n*-мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой. На концах образующихся макромолекул всегда присутствуют свободные функциональные группы. Каждый акт взаимодействия при поликонденсации сопровождается исчезновением у реагирующих частиц функциональных групп. Часто (но не всегда) поликонденсация сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов реакции. В табл. 2.6 указаны отличительные особенности поликонденсации и полимеризации. В общем виде реакция поликонденсации бифункциональных мономеров описывается уравнением



где  $a-A-a$ ,  $b-B-b$  — исходные мономеры;  $a$  и  $b$  — функциональные группы;  $ab$  — выделяющееся низкомолекулярное соединение.

Различают гомополиконденсацию и гетерополиконденсацию. *Гомополиконденсацией* называют реакции, в которых участвует минимально возможное для данного случая число типов мономеров или только молекулы одного мономера, содержащего два типа функциональных групп. Типичным примером гомополиконденсации служит синтез полиамидов из аминокислот:



*Гетерополиконденсацией* называют реакции с участием молекул мономеров, содержащих различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом, например диаминов с дикарбоновыми кислотами:

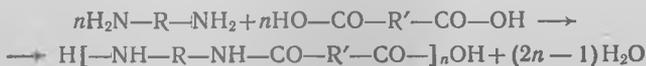
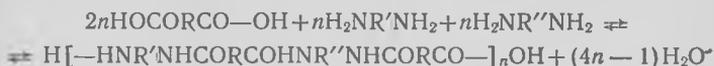


Таблица 2.6. Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

Параметры процесса	Полимеризация	Поликонденсация
Характеристика процесса	Цепной процесс	Ступенчатый процесс
Механизм процесса	Последовательное присоединение молекул мономера к активному центру растущей полимерной цепи по ионному или радикальному механизму	Замещение (промежуточные продукты на отдельных стадиях могут быть выделены и охарактеризованы)
Обратимость реакции	Необратима	Возможна обратимость
Выделение низкомолекулярных продуктов	Не выделяются	Выделяются в большинстве случаев и могут сдвигать равновесие реакции в сторону образования исходных веществ
Строение составного звена	Эквивалентно строению мономера	В большинстве случаев отличается от строения исходного мономера вследствие выделения низкомолекулярных продуктов
Исчезновение молекул мономера	В конце процесса	На ранних стадиях реакции
Зависимость средней молекулярной массы полимера от степени конверсии	Средняя молекулярная масса от степени конверсии не зависит, и высокомолекулярный полимер присутствует при низкой степени конверсии	Средняя молекулярная масса зависит от степени конверсии, и высокомолекулярный полимер присутствует только при высокой степени конверсии

Реакцию, в которой помимо мономеров, необходимых для ее протекания, участвуют и другие мономеры, называют *сополиконденсацией*, например:



Сополиконденсация может происходить и при взаимодействии двух мономеров, каждый из которых способен самостоятельно вступать в гомополиконденсацию, например при поликонденсации двух amino- или оксикислот.

По пространственному строению получаемых полимеров различают линейную и трехмерную поликонденсацию. При *линейной* поликонденсации из бифункциональных мономеров получают линейные полимеры, при *трехмерной* — из мономеров с тремя или большим числом функциональных групп образуются разветвленные или трехмерные (сетчатые, сшитые) структуры.

В последние годы большое значение приобрела *полициклоконденсация* — двухступенчатый синтез лестничных полимеров

путем внутримолекулярной циклизации продуктов, полученных на первой стадии.

Процессы поликонденсации широко применяются для синтеза полимеров с рядом специфических свойств: термостойких, полупроводников, электропроводящих, фотоактивных, биополимеров, катализаторов, ионитов и др.

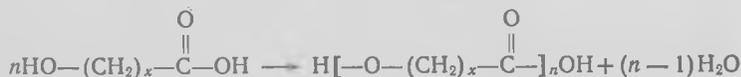
В качестве мономеров при поликонденсации применяются соединения с двумя или более функциональными группами (ОН, ОР, NH<sub>2</sub>, Cl, COOH, COOR, COCl, SiOH, SiOR и др.). Некоторые из мономеров, имеющие наибольшее практическое значение, перечислены в табл. 2.7. Бифункциональные мономеры можно разделить на три основных класса:

1) мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом: оксикислоты (НО—R—COOH), аминокарбоновые кислоты (H<sub>2</sub>N—R—COOH) и др.;

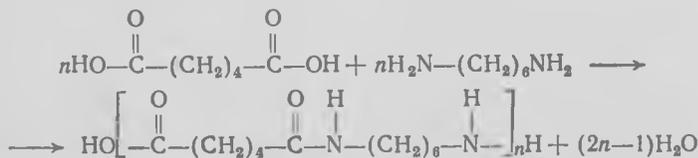
2) мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: диамины (H<sub>2</sub>N—R—NH<sub>2</sub>), дикарбоновые кислоты (HOOC—R—COOH), их производные и др.;

3) мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом, например гликоли (НО—R—ОН).

Для поликонденсации в первом случае можно использовать один мономер, как, например, при синтезе сложных полиэфиров из оксикислот:



Для поликонденсации во втором случае требуется два мономера: например дикарбоновая кислота и диамин при получении линейного полиамида:

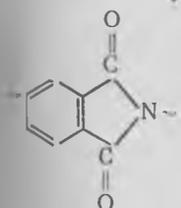


Наконец, в третьем случае синтез проводят, используя один мономер с одинаковыми функциональными группами. В качестве примера можно привести синтез простых эфиров из гликоля:



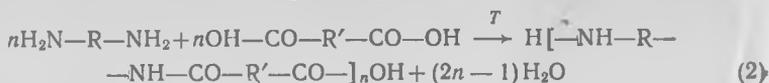
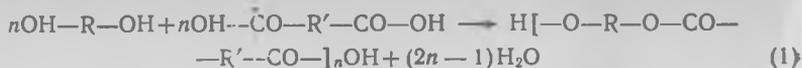
Основные кинетические закономерности поликонденсации как ступенчатой реакции взаимодействия функциональных групп мономеров определяются наличием термодинамического рав-

Таблица 2.7. Мономеры для получения некоторых поликонденсационных полимеров и олигомеров

Класс полимеров, получающихся при поликонденсации	Функциональные группы мономеров	Исходные мономеры
Простые полиэфиры $\sim R-O-R' \sim$	—OH HO— —OMe OH— —OH Cl—	Глицоль — глицоль Алкоголят — глицоль Глицоль — дихлоралкан
Сложные полиэфиры $\sim R-C(=O)-O \sim$	—COOH HO— —COOR HO— —COCl HO—	Дикарбоновая кислота — глицоль Диэфир дикарбоновой кислоты — глицоль Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты — глицоль
Полиамиды $\sim NH-C(=O)-R \sim$	—NH <sub>2</sub> HOOC— —NH <sub>2</sub> ClOC— —NH <sub>2</sub> ROOC—	Диамин — дикарбоновая кислота Диамин — дихлорангидрид дикарбоновой кислоты Диамин — диэфир дикарбоновой кислоты
Полиацетали $\sim O-CH(R)-O \sim$	—OH $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \end{matrix}$	Глицоль — диальдегид
Полиангидриды $\sim C(=O)-O-C(=O) \sim$	—COOH HOOC— —OOCOCH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> COCO—	Дикарбоновые кислоты Смешанные диангидриды дикарбоновой и уксусной кислот
Полиимиды 	—NH <sub>2</sub> $\left\{ \begin{matrix} HOOC- \\ H_3COCO- \end{matrix} \right.$	Диамин — диангидриды или другие производные тетракарбоновых кислот

новесия между начальными и конечными продуктами реакции. В связи с этим различают поликонденсацию *равновесную* (обратимую) и *неравновесную* (необратимую). Принципиальным отличием обратимых процессов от необратимых является возможность протекания в обратимых процессах обратных реакций, т. е. взаимодействия полимера с низкомолекулярным продуктом, приводящего к распаду полимерных цепей. Примерами обратимой поликонденсации служат реакции получения полиэфиры (1) или полиамидов (2) при нагревании дикарбоновых кислот

с гликолями или диаминами соответственно:



В подобных реакциях для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимеров исключительно большое значение имеет вывод из реакционной среды воды или другого низкомолекулярного продукта реакции.

Необратимыми поликонденсационными процессами являются реакции образования феноло- и карбамидоальдегидных полимеров, а также полиэфиров и полиамидов.

Процесс образования макромолекул по механизму поликонденсации состоит из следующих основных стадий:

образование реакционных центров как в молекулах мономера, так и в молекулах образующихся олигомеров;

образование макромолекул в результате взаимодействия реакционных центров мономеров, олигомеров, полимеров; процесс имеет статистический характер, т. е. характеризуется независимостью протекающих в системе реакций; наименьшую долю составляют реакции взаимодействия  $n$ -меров с мономерами, так как исчезновение последних происходит на сравнительно ранних стадиях; процесс идет за счет взаимодействия реакционных центров различной длины друг с другом; эта стадия определяет все главные характеристики полимера: молекулярную массу, ММР, состав и др.;

прекращение образования макромолекул из-за дезактивации концевых функциональных групп, а также снижения реакционной способности функциональных групп в результате действия физических факторов (высокая вязкость системы, выпадение полимера в осадок и т. д.).

Направление реакции определяется константой поликонденсационного равновесия  $K$ , которая представляет собой соотношение констант скоростей прямой и обратной реакций. В случае реакции, не сопровождающейся выделением низкомолекулярного продукта, т. е. протекающей по схеме



константа  $K$  равна

$$K = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]}, \quad (2.23)$$

где  $[\text{A}]$  и  $[\text{B}]$  — равновесные концентрации функциональных групп, не вступивших в реакцию;  $[\text{C}]$  — равновесная концентрация связей, образовавшихся при поликонденсации.

При реакции с выделением низкомолекулярного продукта Д



константа  $K'$  равна

$$K' = - \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2.24)$$

Значение константы поликонденсационного равновесия характеризует обратимость процесса. Значения констант равновесия обратимых реакций находятся в пределах до 100, необратимых — значительно выше ( $\geq 10^3$ ). Степень завершенности обратимых реакций лимитируется термодинамическими факторами, необратимых — кинетическими. Скорости этих реакций и энергии активации также значительно различаются: константа скорости обратимой реакции составляет  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с), необратимой — до  $10^5$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с); энергия активации равна 84—167 и 8—42 кДж/моль соответственно.

В необратимых процессах поликонденсации распад цепей подавляется, что может быть обусловлено или низкой скоростью обратных реакций, или тем, что образовавшиеся полимеры не взаимодействуют с выделившимися низкомолекулярными продуктами.

При анализе кинетики поликонденсации используют принцип Флори, предполагая, что активность реагирующих групп одинакова и не зависит от длины цепи полимера. В случае поликонденсации мономеров, взятых в эквимольных количествах, кинетическое уравнение изменения концентрации функциональных групп выглядит следующим образом:

$$kt [A_0] = \frac{x}{1-x}, \quad (2.25)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $[A_0]$  — начальная концентрация функциональных групп;  $x$  — глубина превращения (доля прореагировавших к данному моменту функциональных групп).

Это уравнение справедливо для необратимых процессов и для начальных стадий обратимых в случае, если обратной реакцией можно пренебречь.

Для обратимой гомополиконденсации уравнение зависимости средней степени поликонденсации  $\bar{n}$  от константы поликонденсационного равновесия  $K'$  и содержания выделяющегося низкомолекулярного продукта Д имеет вид

$$\bar{n} = \sqrt{K' / [D]}. \quad (2.26)$$

Следовательно, для подавления обратных реакций необходимо непрерывно удалять из реакционной среды низкомолекулярные продукты.

В случаях, когда поликонденсация протекает без выделения низкомолекулярных продуктов, это уравнение с некоторым упрощением (если не учитывать процессы дезактивации реагирующих групп) можно представить в виде  $\bar{n} = \sqrt{K}$ , т. е. средняя степень полимеризации (следовательно, и молекулярная масса) пропорциональна корню квадратному из константы равновесия.

Молекулярно-массовое распределение при поликонденсации в простейших случаях описывается уравнением

$$P_n = x^{n-1}(1-x), \quad (2.27)$$

где  $P_n$  — доля макромолекул со степенью поликонденсации  $\bar{n}$ ;  $x$  — глубина превращения.

Как мы уже говорили, если в реакции поликонденсации участвуют мономеры с тремя и большим числом функциональных групп, то образуются разветвленные или сшитые структуры. Трехмерная поликонденсация характеризуется точкой гелеобразования (момент образования нерастворимого полимера). Степень превращения в точке гелеобразования определяется функциональностью мономера. Связь между гелеобразованием и степенью завершенности реакции  $x$  может быть установлена на основании уравнения Карозерса для эквивольного соотношения функциональных групп:

$$x = (2/f_{\text{ср}}) - (2/\bar{n}f_{\text{ср}}) \quad (2.28)$$

( $f_{\text{ср}}$  — средняя степень функциональности). При  $n \rightarrow \infty$

$$x_{\infty} = 2/f_{\text{ср}}. \quad (2.29)$$

Если  $f_{\text{ср}} = 2$ , то  $x = 1$ , т. е. реакция идет до полного превращения с образованием только линейных полимеров, без гелеобразования; если  $f_{\text{ср}} = 3$ , то степень завершенности в момент гелеобразования составляет  $2/3$ ; если  $f_{\text{ср}} = 4$ , то реакция до гелеобразования протекает всего на 50%.

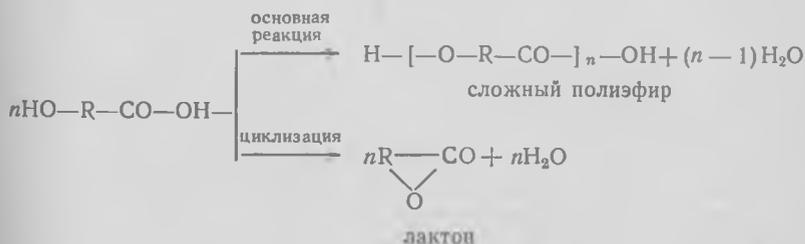
При поликонденсации большое влияние на ход реакции оказывают так называемые сопутствующие процессы. Обычно это влияние отрицательно, так как подавляется основная реакция, ухудшается качество синтезируемого продукта, увеличиваются расход сырья и себестоимость и т. д. По природе сопутствующих процессов их можно разделить на химические и физические. К физическим относятся процессы исключения функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера (или олигомера) в осадок, блокирования функциональных групп молекулами растворителя, повышения вязкости системы и т. д., к химическим — нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками. Например, при взаимодействии

хлорангидридных групп мономера с монофункциональной добавкой

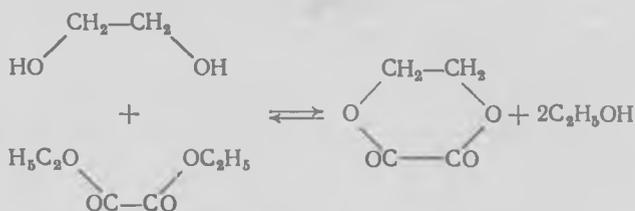


происходит дезактивация функциональных групп. Из химических реакций большое значение имеют циклизация, деструкция, структурирование.

В зависимости от механизма процессы циклизации разделяют на внутри- и межмолекулярные. Внутримолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера. Примером внутримолекулярной циклизации бифункциональных соединений может служить побочная реакция, протекающая при синтезе сложных полиэфиrow из оксикислот:



Межмолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп различных молекул:



Наиболее легко циклизуются соединения, образующие 5—7-членные циклы, хотя возможно образование циклов и из промежуточных продуктов поликонденсации, содержащих 20—40 атомов.

Процессы деструкции (разрушения макромолекул) происходят при взаимодействии высокомолекулярных продуктов поликонденсации с низкомолекулярными, т. е. при обратных реакциях. Возможен также межцепной обмен, который протекает или в результате взаимодействия концевых групп одной макромолекулы с внутренним звеном другой, или при взаимодействии двух внутренних функциональных групп различного типа. В этих случаях уменьшение молекулярной массы происходит не всегда.

Соотношение скоростей реакций роста макромолекул и побочных реакций определяет молекулярные характеристики полимера (структуру, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение), содержание примесей и др. Это соотношение зависит главным образом от строения мономеров, степени их очистки, условий проведения синтеза. Например, внутримолекулярную циклизацию можно предотвратить увеличением концентрации мономеров и снижением температуры процесса.

Молекулярная масса продуктов поликонденсации зависит от глубины превращения, соотношения исходных мономеров, концентрации регуляторов молекулярной массы, условий процесса. Влияние глубины превращения (конверсии) на молекулярную массу при гомогенном процессе приближенно характеризуется уравнением

$$\bar{n} = 1/(1-x), \quad (2.30)$$

из которого видно, что при  $x \rightarrow 1$  молекулярная масса увеличивается. Например, при  $x=0,5$   $\bar{n}=2,0$ ; при  $x=0,995$   $\bar{n}=200$ ; при  $x=0,999$   $\bar{n}=1000$ .

Таким образом, с увеличением глубины полимеризации молекулярная масса полимера возрастает. В этом отличие поликонденсации от реакции цепной полимеризации, в которых молекулярная масса не зависит от глубины процесса (рис. 2.2). Поскольку в гетерогенных системах реакция поликонденсации осложняется процессами диффузии мономера через границу раздела, высокомолекулярный полимер может образоваться при глубине процесса намного меньше 1 (в расчете на общее исходное количество реагентов).

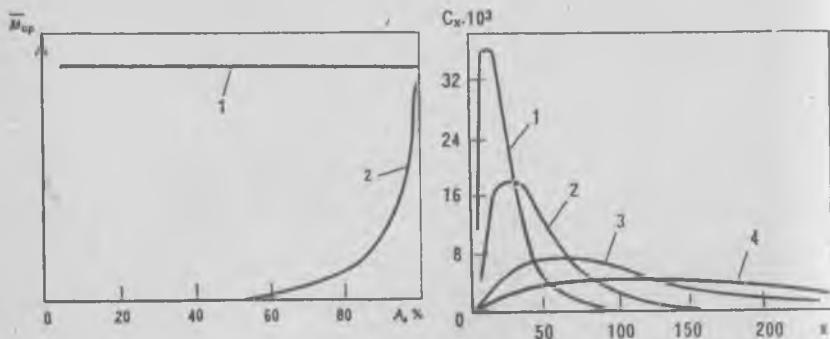


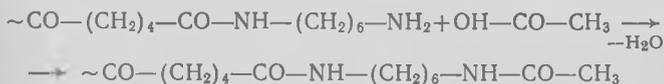
Рис. 2.2. Зависимость средней молекулярной массы  $\bar{M}_{cp}$  от степени конверсии  $A$  при полимеризации (1) и поликонденсации (2)

Рис. 2.3. Изменение кривых молекулярно-массового распределения ( $C_x$  — массовая доля фракции;  $x$  — степень полимеризации) в процессе поликонденсации в зависимости от количества вступивших в реакцию функциональных групп: 1 — 10%; 2 — 20%; 3 — 50%; 4 — 100%

Поскольку в полимере с увеличением продолжительности процесса возрастает доля макромолекул с большой молекулярной массой и снижается доля низкомолекулярных олигомеров, полидисперсность системы непрерывно изменяется (рис. 2.3). Полимеры с узким ММР образуются на начальных стадиях реакции. С увеличением глубины полимеризации распределение по молекулярным массам становится значительно шире.

Большую роль в поликонденсации играет соотношение исходных компонентов. Для достижения высокой молекулярной массы требуется эквимольное соотношение мономеров. При избытке одного из мономеров процесс поликонденсации протекает до тех пор, пока мономер, присутствующий в меньшем количестве, не будет израсходован. Тогда избыточный мономер и все макромолекулы будут содержать на обоих концах одинаковые функциональные группы. Поликонденсация прекращается, не достигнув требуемой глубины. Эквивалентность соотношения исходных веществ в процессе поликонденсации может нарушаться вследствие летучести одного из мономеров или химического изменения функциональных групп и превращения их в нереакционноспособные в условиях поликонденсации. В гетерогенных системах может наблюдаться кажущееся нарушение правила эквивалентности функциональных групп, однако в зоне реакции эквимольное соотношение компонентов обязательно должно сохраняться.

Один из надежных способов регулирования молекулярной массы поликонденсационных полимеров заключается во введении монофункционального компонента, который взаимодействует с функциональными группами, дезактивируя их. Молекулярная масса синтезируемых продуктов зависит от содержания в системе монофункционального соединения: чем больше его концентрация, тем на более ранних стадиях прекращается рост макромолекул. Например, при получении полиамидов реакция прекращают добавлением уксусной кислоты, которая вступает в реакцию с концевой аминogруппой:



Повышение температуры ускоряет поликонденсацию, облегчает удаление образующегося низкомолекулярного продукта, в результате чего реакция смещается в сторону образования более высокомолекулярных соединений. Однако после достижения равновесия молекулярная масса выше при более низкой температуре. Это используется на практике для сокращения продолжительности синтеза полимера: сначала процесс ведут при более высокой температуре, а после достижения равновесия — при более низкой. Молекулярная масса полимера

зависит также от способа проведения поликонденсации (в расплаве, в растворе, на поверхности раздела двух фаз, в твердой фазе). Одним из наиболее производительных, легко автоматизируемых и перспективных методов поликонденсации является межфазная поликонденсация. Процесс протекает в гетерогенной системе на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, содержащих исходные компоненты и не растворяющих получаемый полимер. Константы скорости межфазной поликонденсации достаточно высоки —  $10^2$ — $10^6$  м<sup>3</sup>/(кмоль·с), поэтому процесс можно проводить при относительно низких температурах, получая полимер с высокой молекулярной массой.

### Контрольные вопросы

1. Какие преимущества имеет ионно-координационная полимеризация перед другими методами полимеризации? Каковы особенности структуры полимеров, получаемых этим методом?
2. Сравните методы полимеризации и поликонденсации. В чем основные преимущества и недостатки метода поликонденсации? Приведите примеры полимеров, получаемых этим методом.
3. Что такое «живые» молекулы? Как они получаются? Какое практическое применение находят?
4. Мономер  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  полимеризуют методом анионной полимеризации и присутствии щелочных металлов Na, K, Li. В чем различия в структуре образующихся полимеров? В каком случае полимер имеет более регулярную структуру и почему?
5. Каким способом можно получить стереорегулярный полимер? Какие инициаторы используют для этих целей? Приведите схему получения стереорегулярного полибутадиена.
6. Как называются полимеры, полученные из мономеров



Какими способами их получают и каковы их свойства?

7. Как можно регулировать структуру полимера (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации и при ионной)?
8. Какой способ синтеза полимеров более перспективен и почему?
9. В чем отличие равновесной поликонденсации от неравновесной? В каком случае получается полимер с более высокой молекулярной массой и почему?
10. Какие вы знаете приемы повышения молекулярной массы полимера при поликонденсации?
11. В чем различие в структуре мономеров для полимеризации и поликонденсации?

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров позволяют создавать многочисленные новые классы высокомолекулярных соединений и в широких пределах изменять их свойства и области применения (реакции модификации). Некоторые полимеры вообще нельзя получить непосредственным синтезом из низкомолекулярных соединений вследствие неустойчивости мономеров. Так, поливиниловый спирт не может быть получен полимеризацией мономера; его синтезируют омылением готового полимера — поливинилацетата. Ацелированием поливинилового спирта получают различные поливинилацетали. Только путем взаимодействия каучуков с серой и другими полифункциональными соединениями (вулканизация) могут быть получены резины. Однако, к химическим превращениям относится направленная деструкция полимеров, часто применяемая для регулирования молекулярной массы.

В химии высокомолекулярных соединений различают реакции звеньев полимерной цепи и макромолекулярные реакции.

*Макромолекулярные реакции* всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда и строения основной цепи полимера. К этим реакциям относятся реакции деструкции полимеров, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы и межмолекулярные реакции, в результате которых образуются пространственные структуры и возрастает молекулярная масса полимера.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции высокомолекулярных соединений в принципе не отличаются от реакций классической органической химии, но большие размеры и сложность строения макромолекул обуславливают специфические особенности этих реакций. Для полимеров возможны реакции, вообще не имеющие прямых аналогов с реакциями низкомолекулярных соединений. Эти реакции, например цепная деполимеризация, обусловлены просто наличием достаточно длинной цепочки однородных звеньев.

При химических превращениях как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений редко достигается 100%-е превращение. Однако в отличие от реакций низкомолекулярных соединений, при которых конечные и промежуточные продукты реакции можно отделить от исходных, звенья, по-разному затронутые данной химической реакцией, входят в состав одной и той же макромолекулы и при одном и том же сред-

нем содержании в образце могут располагаться по цепи различным образом. Характер распределения звеньев по цепи в пределах одной макромолекулы и композиционная неоднородность полимера в пределах разных макромолекул влияют на такие практически важные свойства полимера, как растворимость, температуры плавления и стеклования, степень кристалличности, плотность, прочность и др.

Направление и механизм любых химических реакций определяются законами химической термодинамики, условиями процесса. Однако в отличие от свойств низкомолекулярных соединений химические свойства полимеров зависят не только от этих факторов, но и от особенностей строения, в частности от распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности полимеров, конфигурационных и конформационных эффектов, электростатических взаимодействий, взаимного влияния функциональных групп на их реакционную способность, физического состояния полимера, характера надмолекулярных структур, сегментальной подвижности макромолекул и т. д.

До недавнего времени считалось, что реакционная способность функциональной группы не зависит от того, присоединена ли она к длинной цепочке или нет (принцип «равной реакционной способности» Флори). Однако по мере расширения круга полимерных объектов при изучении химических превращений полимеров накапливалось все больше сведений о том, что реакционная способность функциональных групп макромолекул отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов и причиной этого является цепная природа полимера. В настоящее время можно сформулировать основные отличия в химическом поведении макромолекул по сравнению с соответствующими низкомолекулярными аналогами, что сделано Н. А. Платэ с сотр.

1. Конфигурационные эффекты, включающие: изменение направленности и степени завершенности реакции благодаря наличию соседнего звена той же или иной химической или пространственной конфигурации и создаваемым из-за этого стерическим затруднениям; изменение кинетики и механизма реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различного окружения данной функциональной группы или звена в начале и в конце реакции и связанного с этим изменения реакционной способности функциональных групп с конверсией (так называемый «эффект соседа»).

2. Конформационные эффекты, связанные с изменением конформации макромолекулы в процессе превращения.

3. Изменение локальной концентрации реагирующих групп вблизи макромолекулы в растворе по сравнению со средней концентрацией в объеме и связанное с этим изменение скорости реакции.

4. Эффекты, связанные с электростатическим взаимодействием заряженной макромолекулы с реагирующими частицами; оно может изменяться с глубиной конверсии, приводя к изменению конформации макромолекулы и скорости реакции.

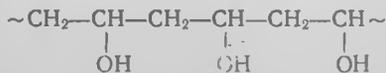
5. Надмолекулярные эффекты, связанные с ассоциацией и агрегацией реагирующих частиц и приводящие к композиционной неоднородности и изменению химического строения продуктов реакции и скорости процесса.

Рассмотрим более детально влияние различных факторов на реакционную способность полимеров.

**Конфигурационные эффекты.** Любой тип стереоизомерии оказывает влияние на реакционную способность при химических превращениях. Примером влияния стереохимии на механизм внутримолекулярной реакции может служить циклизация полиакриловой кислоты с образованием полиангидрида. При обработке тионилхлоридом полиакриловой кислоты синдиотактического строения ангидридных звеньев не образуется, тогда как изотактическая полиакриловая кислота легко дегидратируется, давая соответствующий полиангидрид.

Реакционная способность функциональной группы может меняться в зависимости от того, в какую последовательность звеньев — изо-, гетеро- или синдиотактическую — она входит. Впервые факт влияния стереоизомерии на кинетику полимераналогичных реакций был установлен при исследовании гидролиза сополимера метакриловой кислоты с *n*-нитрофенилметакрилатом;  $\approx 20\%$  эфирных групп, содержащихся в сополимере, способны гидролизоваться со скоростью, почти в 10 раз большей, чем скорость гидролиза остальных эфирных групп. Изотактические полиметилметакрилат и полиметилакрилат гидролизуются быстрее, чем атактические и синдиотактические полимеры. Дегидрохлорирование поливинилхлорида и циклизация полиакрилонитрила при нагревании, а также гидролиз поливинилацетата и поливинилацетатей происходят легче в синдиотактических полимерах. *Цис*- и *транс*-изомеры тоже могут проявлять различную реакционную способность при химических превращениях. Наличие рядом с реагирующим звеном другого звена той же химической природы, но иной пространственной конфигурации также влияет на его реакционную способность.

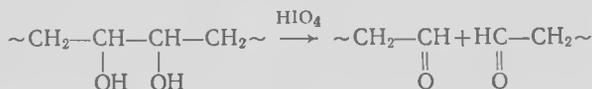
Расположение функциональных групп по длине макромолекулы влияет на их химические свойства. В частности, стойкость карбоксильных полимеров к деструкции зависит от расположения функциональных групп: она ниже, если группы расположены рядом. Например, макромолекулы поливинилового спирта нормального строения



не разрушаются под действием иодной кислоты  $\text{HIO}_4$  и кислорода воздуха, тогда как макромолекулы, содержащие  $\alpha$ -гликолевые группировки  $\text{—CH—CH—}$ , в этих условиях дест-



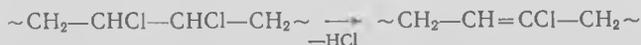
руктурируются:



Скорость дегидрохлорирования поливинилхлорида также зависит от порядка расположения в макромолекуле мономерных звеньев  $\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$ . При обычном расположении звеньев «голова к хвосту»



термический распад и дегидрохлорирование поливинилхлорида протекают медленно и по иному механизму, чем при аномальном строении звеньев  $\sim\text{CH}_2\text{—CHCl—CHCl—CH}_2\sim$ . В этом случае дегидрохлорирование сопровождается образованием из двух соседних звеньев хлористого винила одного звена хлоропрена:



Влияние заместителей, создающих пространственные затруднения при химических реакциях, электронные эффекты, обусловленные полярностью атомов и подвижностью электронных пар, так называемое ориентирующее влияние заместителей в бензольных и нафталиновых циклах — все эти факторы хорошо известны в классической органической химии низкомолекулярных соединений. В полимерах такой фактор, как влияние «соседей», приобретает специфические особенности. «Эффект соседа» (под этим термином обычно понимают изменение реакционной способности данной функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей группы, расположенной по соседству с данной) вызывает изменение скорости и механизма реакции в полимерах. В ряде случаев скорости реакции при появлении рядом уже прореагировавших групп может повышаться в  $10^3\text{—}10^4$  раза. Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на реакционную способность данной группы. Так, щелочной гидролиз полиметакриламида не проходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя ионизованными карбоксильными группами.

Конформационные эффекты. Процесс химического превращения макромолекулы одного типа и строения в молекулу другого типа и строения обязательно связан с изменением формы макромолекулы в растворе, поскольку меняются ее химический состав, характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры вращения и т. д. Если для осуществления той или иной реакции необходимо сближение на определенное расстояние функциональных групп макромолекулы, разделенных десятками звеньев, то произойдет реакция или нет, будет зависеть от того, реализуется ли необходимая для этого сближения конформация.

Конформация и степень свернутости макромолекулярного клубка определяют, с одной стороны, скорость, с которой низкомолекулярный реагент достигнет реакционноспособных групп полимера, а с другой — равновесную концентрацию этого реагента вблизи активных групп. Конформация цепи, обеспечивающая доступность реагента к функциональным группам в начале процесса, может уже не реализоваться на более поздних стадиях, и реакция замедлится. Возможны и обратные случаи — ускорение реакции за счет разворачивания цепи.

Надмолекулярные эффекты, как правило, тесно связаны с конформационными, и разделить их чрезвычайно трудно. Однако их необходимо учитывать при изучении реакций полимеров не только в твердой фазе, но и в растворе.

Примером влияния морфологии полимеров на их химические свойства может служить снижение скорости окисления кристаллизующихся полимеров при их ориентации и кристаллизации при растяжении. В качестве примера зависимости кинетики реакции от наличия надмолекулярных образований можно привести термоокислительную деструкцию полипропилена. Эта реакция идет преимущественно в аморфных областях. Если же сравнивать кинетику реакций в образцах с разной кристаллической структурой, то оказывается, что крупно-сферолитный полипропилен окисляется медленнее, чем мелко-сферолитный.

При контакте низкомолекулярного реагента с полимером в реакцию сразу вступают только функциональные группы, расположенные на поверхности. К функциональным группам, расположенным на поверхности полимера, реагент должен предварительно продиффундировать сквозь слой полимера. Продолжительность диффузии определяется не только условиями реакции, химическим строением полимера и низкомолекулярного реагента, но и плотностью упаковки макромолекул полимера. Так как в аморфных областях упаковка макромолекул более рыхлая, чем в кристаллических, продолжительность контакта и полнота реакции низкомолекулярного реагента с макромолекулами, расположенными в аморфных областях,

выше, чем с макромолекулами в кристаллических областях. Различная доступность для реагентов функциональных групп макромолекул или их звеньев, расположенных в аморфных и кристаллических областях и в надмолекулярных образованиях с различной плотностью упаковки, является одной из важнейших причин неоднородности продуктов реакций в полимерах, находящихся в стеклообразном или кристаллическом состоянии.

При растворении полимеров или повышении температуры и переходе полимеров в вязкотекучее состояние возрастает сегментальная подвижность, крупные надмолекулярные образования, кристаллические области разрушаются, и функциональные группы становятся более доступными для низкомолекулярного реагента. Вероятность взаимодействия реагента с любой макромолекулой значительно возрастает. Поэтому продукты реакций в растворах или расплавах при температуре текучести или плавления значительно однороднее, чем полученные при температуре стеклования. Однако и в этом случае колебания концентрации растворов или температуры процесса вызывают существенные нарушения протекания химических реакций, особенно в высоковязких средах. Это объясняется тем, что из-за высокой вязкости расплавов или концентрированных растворов замедляется диффузия реагентов к функциональным группам полимеров, что обуславливает неоднородность продуктов реакций. При реакции растворенных полимеров в процессах взаимодействия реагирующих частиц обычно принимают участие молекулы растворителя и их ассоциаты. Поэтому при определении скорости и других параметров химических реакций в растворах необходимо учитывать молекулярные взаимодействия исходных частиц, промежуточных комплексов, продуктов реакции с молекулами окружающей среды. Среда наименее существенно влияет на гомолитические реакции и очень существенно — на гетеролитические. В гомолитических реакциях, как правило, активными центрами являются свободные радикалы, в гетеролитических — ионы.

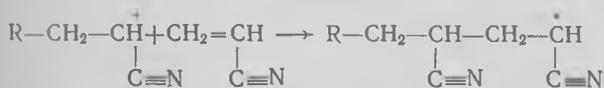
В гомолитических реакциях образование активированных комплексов не сопровождается значительным перераспределением электрических зарядов между реагирующими частицами. Следовательно, при этих реакциях не происходит существенного изменения межмолекулярных взаимодействий реагирующих частиц с молекулами растворителя, скорость реакции мало зависит от природы растворителя.

При гетеролитических реакциях происходит перераспределение электрических зарядов между реагирующими частицами. Изменение зарядов ионов вызывает изменение ориентирующего и поляризующего действия электромагнитных полей ионов или диполей на молекулы растворителя, что приводит к существенной перестройке сольватных оболочек реагирующих ча-

ции и процессе реакции. Поэтому скорость гетеролитических реакций очень сильно зависит от строения молекул растворителя (иногда она изменяется на 9 десятичных порядков). Например, для растворителей одного гомологического ряда или смежных, приготовленных из двух определенных растворителей, установлено, что скорость реакции с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя растет, если взаимодействуют одноименно заряженные ионы, и снижается при реакциях разноименно заряженных частиц.

На поведение полимеров в различных реакциях и их химическую стойкость влияют практически всегда имеющиеся в полимере (в результате протекания побочных реакций, сопровождающих любые полиреакции) связи, отличающиеся от связей, характерных для данного соединения. Наибольшее влияние на химическую стойкость карбоцепных полимеров оказывают следующие гетероатомные связи в главных цепях макромолекул, которые легко разрушаются, что приводит к разрыву макромолекулы и значительному снижению молекулярной массы (разрыв 0,01% связей приводит к снижению молекулярной массы полимера в несколько раз). Существенно снижается химическая стойкость полимеров и при включении в макромолекулярную цепь третичных и четвертичных атомов углерода. Приведем несколько примеров.

При нормальном проведении радикальной полимеризации акрилонитрила процесс идет с образованием макрорадикала:



Однако отдельные молекулы акрилонитрила могут образовывать макрорадикалы:

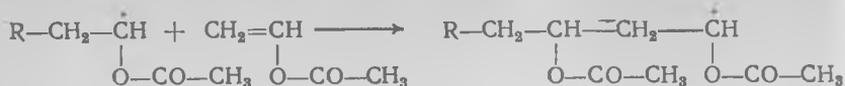


Их участие в полимеризации приводит к образованию гетероатомных кетен-иминных связей в макрорадикалах:

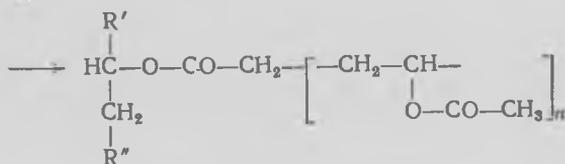
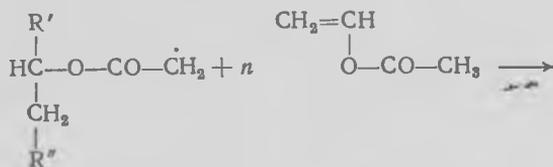
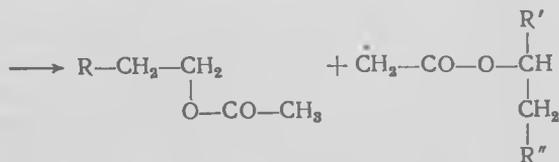
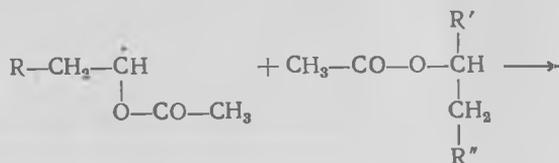


В полимерах эти связи при нагревании и воздействии щелочей легко разрушаются, что вызывает резкое снижение молекулярной массы полиакрилонитрила. После разрушения кетен-иминных связей в первый период обработки щелочами или нагревания химическая стойкость полиакрилонитрила к деструкции значительно повышается.

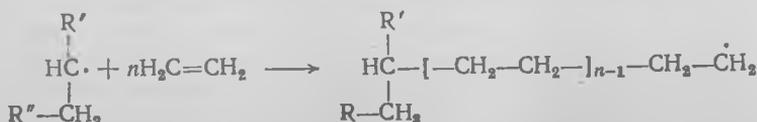
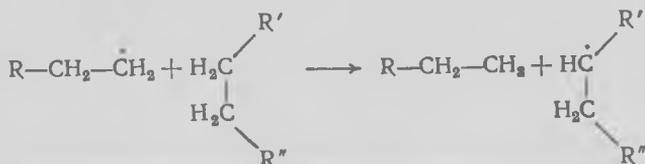
При полимеризации винилацетата



вследствие передачи цепи на боковую группу в главной цепи макромолекул возникает кислород-углеродная сложноэфирная связь, снижающая стойкость полимера к гидролизу:



В результате передачи цепи на макрорадикалы при радикальной полимеризации этилена образуется значительное число боковых ответвлений и третичных атомов углерода:



Третичные и четвертичные атомы углерода менее устойчивы к химическим воздействиям. Например, при 570 К вероятность отщепления водорода от третичного атома углерода в 11 раз больше, чем от вторичного. Вследствие возникновения третичных атомов в цепях разветвленного полиэтилена при его нагревании рвется в два раза больше макромолекул, чем в неразветвленном.

## 1.2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, НЕ ВЫЗЫВАЮЩИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К химическим превращениям полимеров, не вызывающим существенного изменения степени их полимеризации, относятся внутримолекулярные и полимераналогичные превращения.

*Внутримолекулярными* называют процессы, в результате которых изменяется строение, а иногда и химический состав макромолекул, но обычно не сопровождающиеся присоединением реагентов. Они происходят вследствие внутримолекулярных перегруппировок или взаимодействия атомов, функциональных групп одной макромолекулы.

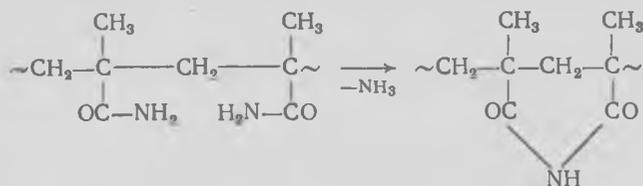
*Полимераналогичными* называют процессы взаимодействия функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными реагентами, не влияющие на степень полимеризации и строение основной цепи и приводящие к получению полимераналогов.

### 3.2.1. Внутримолекулярные превращения

Внутримолекулярные химические превращения происходят под действием света, излучений высокой энергии, тепла, химических реагентов (которые не входят в состав полимера). Внутримолекулярные превращения могут оказывать существенное влияние на механизм реакции, приводить к образованию полимеров нежелательного строения. Однако в соответствующих условиях такие превращения позволяют получить наиболее эффективным способом полимеры нужного строения, синтез которых другими путями невозможен. Внутримолекулярные превращения под действием тепловой и лучистой энергии, а также под действием ряда химических реагентов в ряде случаев являются побочными реакциями, которые оказывают большое влияние на строение и свойства полимеров в процессе их получения, переработки и эксплуатации.

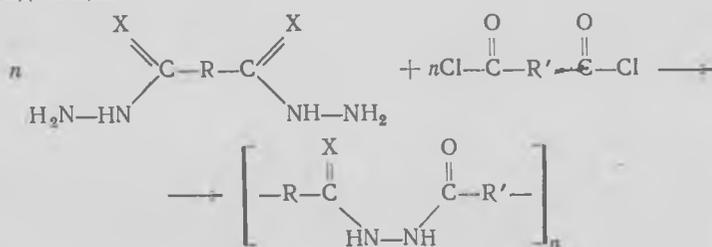
Внутримолекулярные превращения могут быть нескольких типов: внутримолекулярные перегруппировки боковых групп; внутримолекулярные перегруппировки в цепях главных валентностей; изомерные превращения (циклизация, изомеризация, миграция двойных связей, образование ненасыщенных связей; сложные превращения).

Внутримолекулярные перегруппировки боковых групп не отражаются на строении цепей главных валентностей. Они могут иметь место уже при синтезе полимеров. Например, при полимеризации метакриламида при повышении температуры часто происходит циклизация с отщеплением  $\text{NH}_3$ :



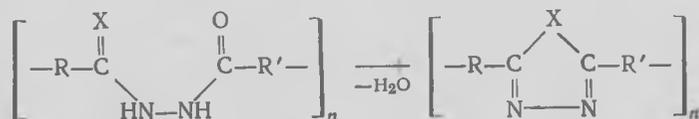
Поликонденсация, сопровождаемая на определенной стадии циклизацией полупродукта (преполимера), позволяет получить наиболее простым способом циклоцепные полимеры с изолированными или конденсированными циклами (лестничные полимеры), разветвленные или трехмерные. Синтез подобных полимеров происходит по схеме

поликонденсация



где  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{NH}_2$

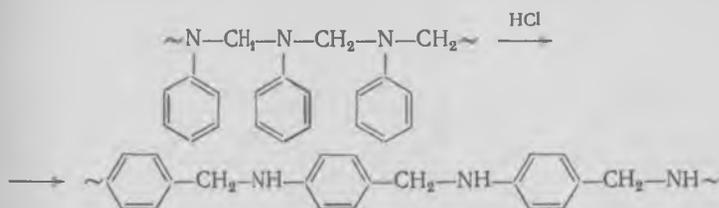
циклизация



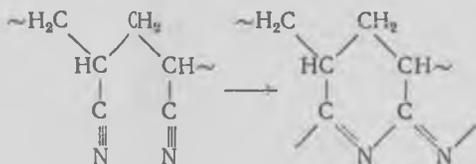
Внутримолекулярные перегруппировки боковых групп характерны также для полиметакрилатов. При пиролизе (430—450 К) поли-*трет*-бутилметакрилата он превращается в полиметакриловую кислоту. При этом боковые сложноэфирные группы разлагаются с выделением изобутилена:



В качестве примера внутримолекулярных перегруппировок в цепях главных валентностей можно привести превращение полиангидроформальдегиданилина в кислой среде в поли-*n*-бензиламин:

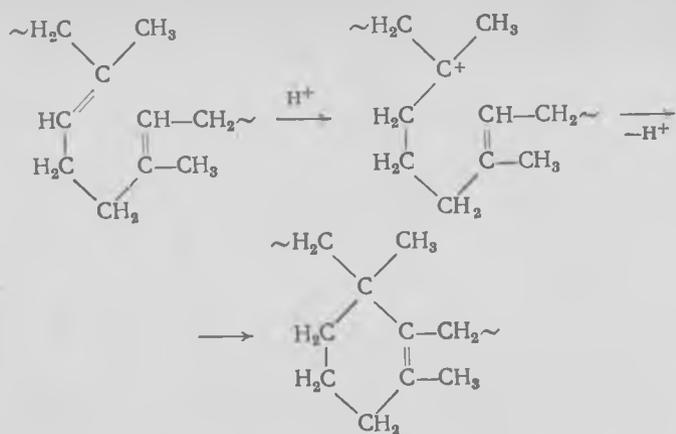


Изомерные превращения характерны для полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи или боковых группах. Элементарный состав полимера при этом не изменяется. Изомерные превращения зачастую являются побочной реакцией, сопровождающей процессы переработки эластомеров, их химические превращения. Так, изомерные превращения происходят при серной вулканизации непредельных каучуков и являются одной из причин снижения прочности резин. В то же время ряд продуктов изомеризации находит применение в технике. Например, циклизованный латекс натурального каучука используют при производстве латексных изделий. Циклокаучуки благодаря их высокой химической стойкости, водной атмосферостойкости применяют для изготовления лакокрасочных антикоррозионных и электроизоляционных покрытий. Циклизованный каучук может быть использован в качестве наполнителя в светлых подошвенных резинах с целью повышения их износостойкости. Частичная *цис-транс*-изомеризация *цис*-полиизопрена и *цис*-полибутадиена способствует повышению их морозостойкости, так как замедляются процессы кристаллизации. В качестве примера реакции циклизации за счет ненасыщенных связей в боковых группах можно привести циклизацию полиакрилонитрила при нагревании в отсутствие воздуха:



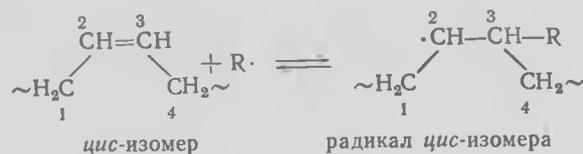
Еще одним примером образования циклов за счет двойных связей в основной цепи может служить внутримолекулярная циклизация каучуков под действием протонных или апротонных

кислот. В процессе циклизации в цепи образуются шестичленные циклы, содержащие двойную связь:

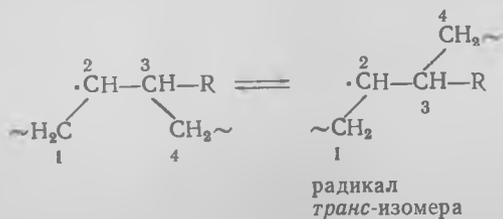


Цис-транс-изомеризация происходит при облучении растворов каучуков УФ светом,  $\gamma$ -излучением и при нагревании в присутствии сенсibilизаторов (веществ, повышающих светочувствительность) — органических бромидов, сульфидов и других соединений, образующих свободные радикалы. Цис-транс-Изомеризация протекает по схеме

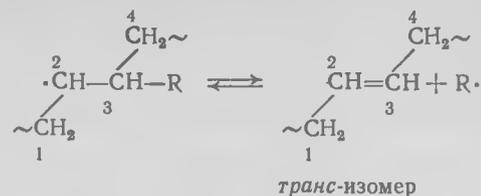
присоединение свободного радикала с разрывом двойной связи:



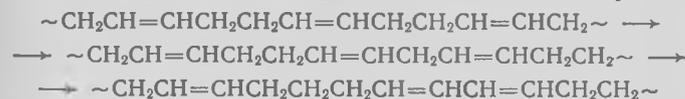
поворот метиленовой группы радикала цис-изомера на 3,14 рад вокруг одинарной связи C—C с образованием радикала транс-изомера:



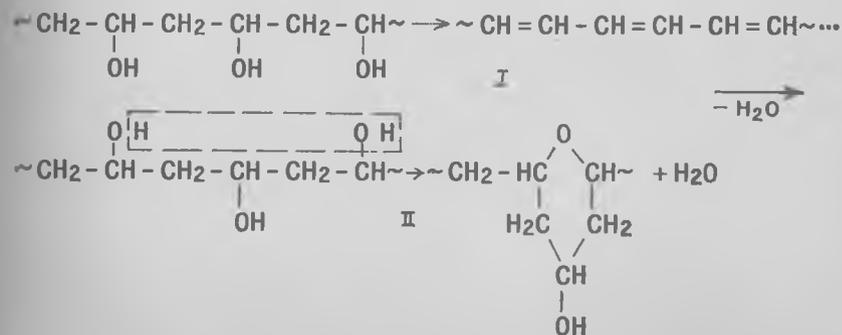
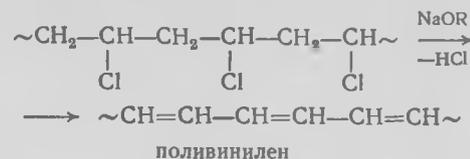
отщепление свободного радикала R· с образованием транс-изомера:



Миграция двойных связей вдоль полимерной цепи происходит при взаимодействии ненасыщенных полимеров с катализаторами ионного типа, например полибутадиена с комплексами солей Co или Ni и алюминийорганических соединений, применяемыми при ионно-координационной полимеризации:

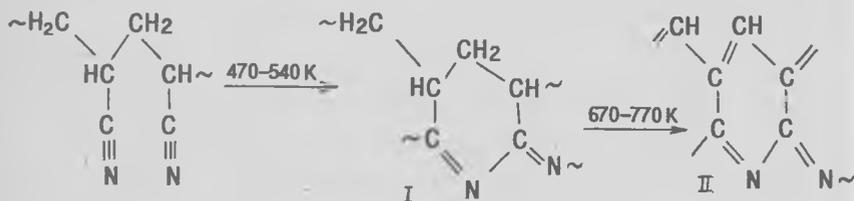


Образование сопряженных ненасыщенных связей в цепи главных валентностей происходит под действием света, излучений высокой энергии, тепла, в присутствии кислот, оснований, катализаторов Фриделя — Крафта и других реагентов за счет отщепления низкомолекулярных продуктов от некоторых полимеров. Например, при дегидрохлорировании поливинилхлорида алкоголятами щелочных металлов получают блок-сополимер, состоящий из блоков исходного поливинилхлорида и блоков поливинилена:



Внутримолекулярные превращения могут быть и более сложными. Например, при дегидратации поливинилового спирта реакция может одновременно происходить в двух направлениях: образование ненасыщенных связей в цепи главных валентностей I и циклизация II (см. с. 167).

Две внутримолекулярные реакции протекают также одновременно при термической обработке полиакрилонитрила при 670—770 К: циклизация (I) и образование двойных связей вследствие дегидрирования (II):



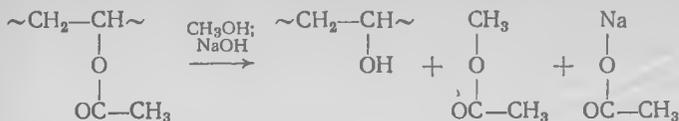
В результате этих реакций образуются термостойкие полимеры лестничного типа.

### 3.2.2. Полимераналогичные превращения

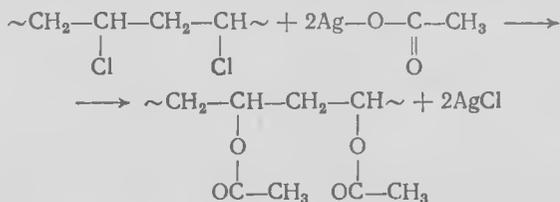
Полимераналогичные превращения приводят к изменению строения боковых функциональных групп макромолекул, в состав которых могут войти атомы или группы атомов из низкомолекулярных реагентов, но степень полимеризации и строение основной цепи не изменяются. Большое практическое значение эти превращения имеют для химической модификации полимеров.

В зависимости от механизма реакций при полимераналогичных превращениях могут образовываться новые функциональные боковые группы, происходит циклизация, раскрытие циклов, различные более сложные превращения. К полимераналогичным превращениям с образованием новых функциональных групп относится, в частности, получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата в щелочной среде практически без изменения степени полимеризации. Присутствие воды в реакционной среде тормозит реакцию алкоголиза, усложняет промывку и стабилизацию поливинилового спирта. Поэтому рекомендуется проводить процесс в среде абсолютно сухого спирта в присутствии 0,2—0,4% раствора едкого натра в качестве катализатора. Процесс алкоголиза сопровождается гидролизом, поскольку на реакцию расходуется лишь 10% едкого

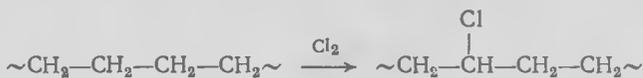
натра от теоретически необходимого. Реакция идет по следующей схеме:



При действии ацетата серебра на поливинилхлорид хлор замещается на ацетатную группу, что приводит к получению поливинилацетата:



При воздействии на поливинилхлорид ароматических соединений в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта в результате полимераналогичных превращений получают замещенные полистиролы. Введение функциональных групп в полиэтилен можно осуществить путем хлорирования:



Введение хлора в макромолекулы полиэтилена снижает степень кристалличности полимера, повышает плотность, изменяет другие свойства. При содержании хлора 25—40% полиэтилен приобретает качества, свойственные каучукам.

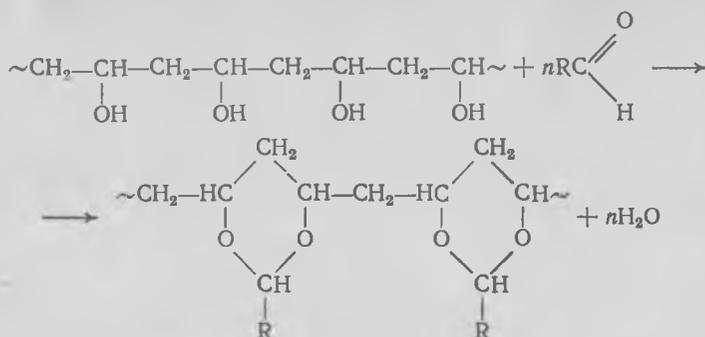
При одновременном действии газообразного хлора и сернистого ангидрида происходит сульфохлорирование полиэтилена, заключающееся во введении в макромолекулы хлора и хлорсульфоновых групп:



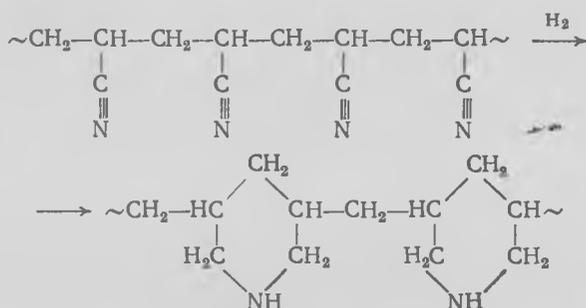
Макромолекула хлорсульфированного полиэтилена содержит одну группу  $\text{SO}_2\text{Cl}$  на каждые 90 атомов С и один атом Cl на каждые 7—8 атомов С. Хлорсульфированный полиэтилен обладает низкой газопроницаемостью, высокой адгезией к различным субстратам, способностью к вулканизации.

При взаимодействии двух соседних боковых функциональных групп с одной молекулой низкомолекулярного реагента

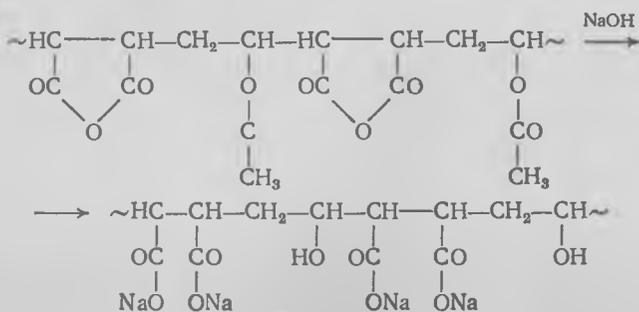
происходит циклизация, как, например, при ацетилировании поливинилового спирта:



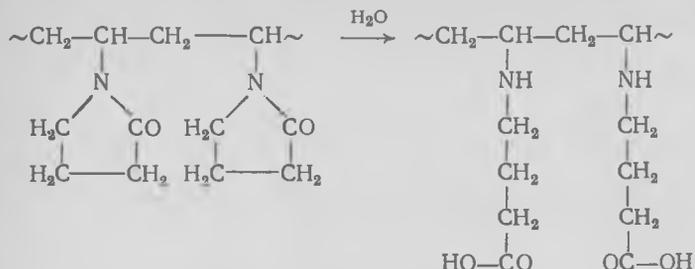
При гидрировании полиакрилонитрила в результате циклизации наряду с другими продуктами реакции образуются также пиперидиновые циклы:



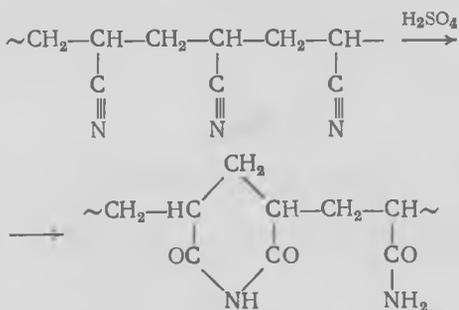
В результате некоторых реакций, например щелочного гидролиза сополимера малеинового ангидрида и винилацетата, происходит обратный процесс — размыкание циклов с образованием боковых функциональных групп:



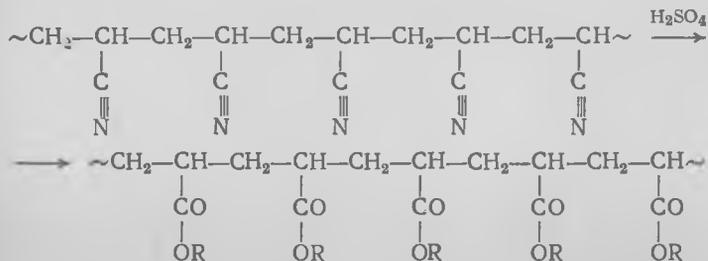
Аналогичный процесс происходит при щелочном гидролизе поливинилпирролидона:



При полимераналогичных превращениях часто одновременно могут происходить не одна, а несколько параллельных реакций. В этом случае обычно образуются сополимеры сложного строения. Например, при действии на полиакрилонитрил концентрированной серной кислоты (на холоду) происходят две реакции — образование имидных звеньев в основной цепи и боковых групп акриламида, вследствие которых гомополимер превращается в сополимер:



В спиртовой среде при температуре 400 К взаимодействие полиакрилонитрила с концентрированной серной кислотой приводит к образованию сополимера, содержащего до 86% сложнэфирных групп и до 5% карбоксильных:



### 3.3. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ИЗМЕНЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Наряду с реакциями, протекающими без изменения молекулярной массы, для полимеров характерны также реакции, приводящие к изменению степени полимеризации. Их можно разделить на две группы: реакции, при которых молекулярная масса растет и при которых наблюдается ее снижение. К первой группе можно отнести *реакции сшивания* — соединение макромолекул поперечными связями (реакции вулканизации эластомеров, отверждение), получение блок- и привитых сополимеров.

Вторая группа — это *реакции деструкции*, которые могут протекать под действием кислорода, а также различных физических факторов (тепло, свет, излучение и др.). Особенность этих реакций — существенное изменение физико-химических свойств полимера даже при незначительной глубине реакции. Так, одного акта деструкции на макромолекулу достаточно, чтобы молекулярная масса полимера уменьшилась приблизительно вдвое и изменились его механические свойства. Образование одной межмолекулярной связи на макромолекулу достаточно, чтобы полимер потерял способность растворяться.

Большинство этих реакций используют в промышленности для получения технически ценных продуктов. Однако они могут быть и побочными при химических превращениях полимеров.

#### 3.3.1. Соединение (сшивание) макромолекул

Реакции соединения линейных и разветвленных молекул называются сшиванием или структурированием и происходят или при действии на полимеры так называемых сшивающих агентов, или под влиянием тепла, света, радиационного излучения. Образующиеся сшитые (сетчатые) полимеры теряют способность к растворению, а также к необратимым пластическим деформациям. Их физико-механические характеристики, как правило, повышаются. В частности, по мере увеличения плотности сетки, когда снижается кинетическая подвижность отрезков сетки между узлами, повышаются твердость, температура размягчения, термостойкость.

Процессы сшивания широко применяются в промышленности, например при вулканизации каучуков, отверждении пластмасс, высушивания лакокрасочных покрытий, дублировании кож.

Вулканизация каучуков — это технологический процесс, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную вулканизационную сетку. В результате вулкани-

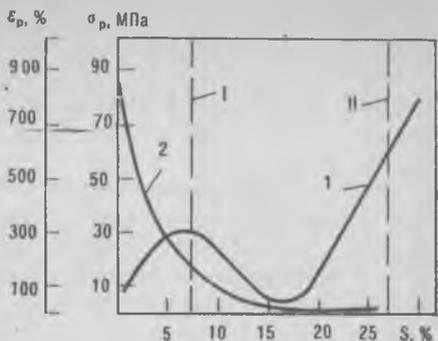
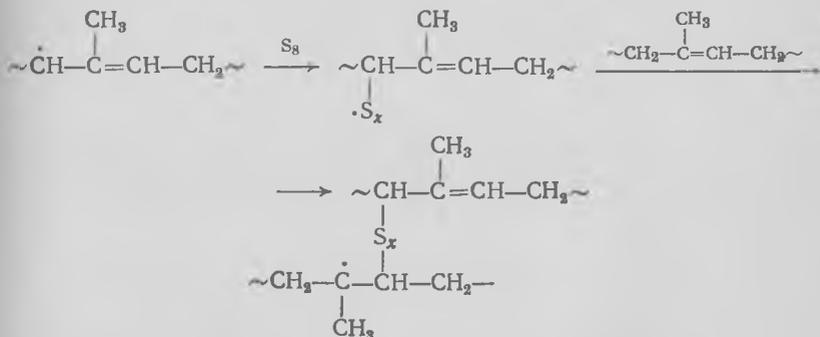


Рис. 3.1. Зависимость прочности при растяжении  $\sigma_p$  (I) и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (2) вулканизатов от количества связанной серы; вертикальными линиями показано предельное содержание связанной серы в мягких резинах (I) и эбонитах (II)

зации каучук теряет растворимость и термопластичность, приобретает высокую эластичность, прочность, ряд новых ценных свойств (рис. 3.1). Продолжительность процесса вулканизации, необходимая для достижения оптимальных значений наиболее важных для данного изделия свойств, называется *оптимумом вулканизации*. В настоящее время для вулканизации используют серу, пероксиды, диизоцианаты, оксиды металлов и др. Ее проводят при нагревании до 410—460 К смесей каучука с необходимыми ингредиентами и серой.

Основное значение для *цис*-изопреновых, бутадиеновых и других каучуков с двойными связями в макромолекулах имеет вулканизация серой. Сера в обычных условиях состоит из циклов  $S_8$  (с энергией межатомных связей 243—260 кДж/моль), которые при 413 К распадаются. При взаимодействии с каучуком сера присоединяется к нему по атому, соседнему с двойной связью ( $\alpha$ -углеродный атом) или по двойной связи как по ионному, так и по свободнорадикальному механизму:



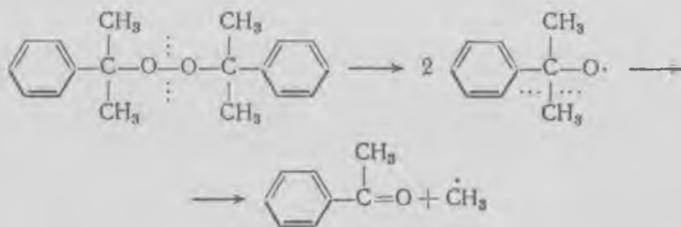
При содержании связанной серы до 3—5% обычно образуются мягкие, прочные резины, более 25—30% — хрупкий эбо-

нит. Минимальное количество серы, необходимое для вулканизации, — около 0,1%, максимальное количество связываемой серы — 32%.

Для ускорения процесса вулканизации вводят некоторые органические вещества, называемые *ускорителями вулканизации*.

При вулканизации наряду с процессами формирования вулканизационной сетки могут одновременно протекать побочные реакции, среди которых наибольшее значение имеют окисление и некоторые изомерные превращения, связанные с внутримолекулярным присоединением серы. Для подавления побочных реакций в состав вулканизирующей группы вводят так называемые вторичные ускорители (активаторы) — жирные кислоты и оксиды металлов. Механизм химических реакций при вулканизации зависит от состава вулканизирующей группы, вида каучука и условий процесса. Существенным недостатком серной вулканизации является низкая термическая и химическая стойкость образующихся вулканизатов.

Пероксидная вулканизация происходит под действием свободных радикалов, образующихся при распаде пероксидов при нагревании их в смеси с каучуком. Наиболее эффективны пероксиды кумила и *трет*-бутила. Так, пероксид кумила распадается при 411—422 К с образованием свободных радикалов по следующей схеме:

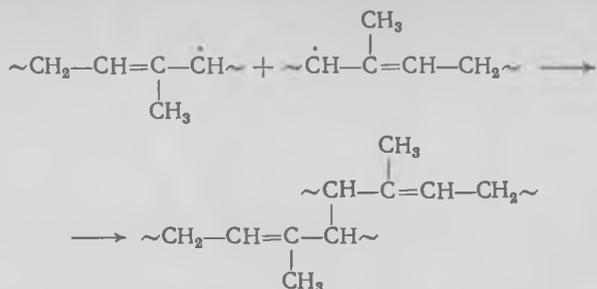


Образующиеся из пероксидов свободные радикалы вступают во взаимодействие с наиболее активными  $\alpha$ -метиленовыми водородными атомами с образованием макрорадикала:

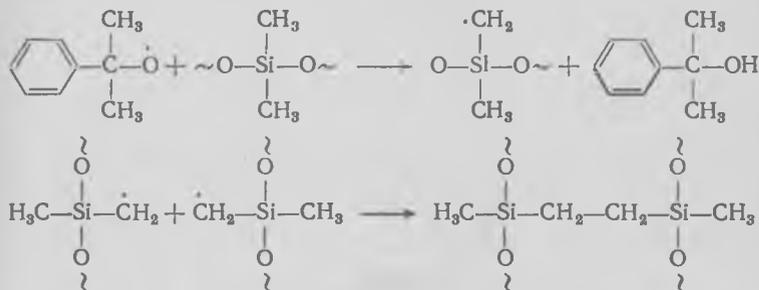


Макрорадикалы взаимодействуют с новыми макромолекулами каучука, а также между собой с образованием межмолекуляр-

ных связей по следующей схеме:

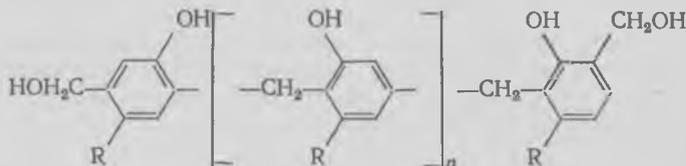


Большое значение пероксиды имеют для вулканизации диметилсилоксановых, этиленпропиленовых и других насыщенных каучуков, не способных к вулканизации другими соединениями:



Пероксидные вулканизаты насыщенных, например кремний-органических каучуков, можно эксплуатировать при очень низких и высоких температурах: они характеризуются высокой химической, радиационной и атмосферостойкостью.

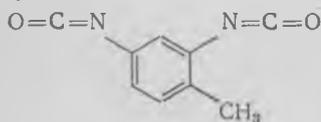
В качестве вулканизирующего агента используют также олигомеры, в частности алкилфенолоформальдегидные, например *n*-октил- и *n*-трет-бутилфенолоформальдегидные, содержащие не менее 3% гидроксиметильных групп  $\text{CH}_2\text{OH}$ :



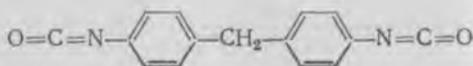
Эти олигомеры применяют чаще всего при вулканизации бутилкаучука. Они размягчаются при температуре приготовления смесей с каучуком, играя роль мягчителей. Вулканизацию олигомерами проводят при 430—450 К. Вулканизация ускоряется хлоридами металлов ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ), хлорсульфированным полиэтиленом в смеси с окси-

дом цинка и другими соединениями, способствующими дегидратации. Основные достоинства резин с алкилфенолоформальдегидными олигомерами — высокие теплостойкость и эластичность.

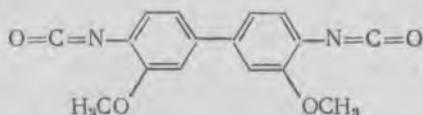
Вулканизация диизоцианатами применяется для уретановых каучуков. В качестве вулканизирующих агентов используют следующие:



толуилен-2,4-диизоцианат



ди-*p*-изоцианатфенилметан



дианизидиндиизоцианат

При вулканизации диизоцианаты взаимодействуют с группами, содержащими подвижные атомы водорода. Вулканизованные диизоцианатами уретановые каучуки характеризуются высокой температуростойкостью.

Диизоцианатами вулканизуют также карбоксилатные каучуки, содержащие карбоксильные группы  $\text{COOH}$ . При взаимодействии с карбоксильными группами, принадлежащими разным макромолекулам, диизоцианаты образуют поперечные связи типа



Вулканизация оксидами металлов используется для карбоксилатных и хлоропреновых каучуков, хлорсульфированного полиэтилена и др. Так, карбоксилатные каучуки вулканизируются оксидами цинка или магния, для вулканизации хлоропреновых каучуков применяют одновременно и  $\text{ZnO}$ , и  $\text{MgO}$ . Реакция протекает на поверхности дисперсных частиц оксида цинка. В процессе вулканизации образуются эфирные мостики в соответствии со схемой:

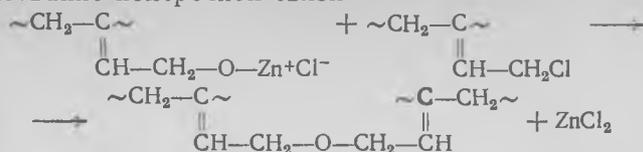
миграция двойной связи и хлора



образование ионизированных «подвесок»



образование поперечной связи



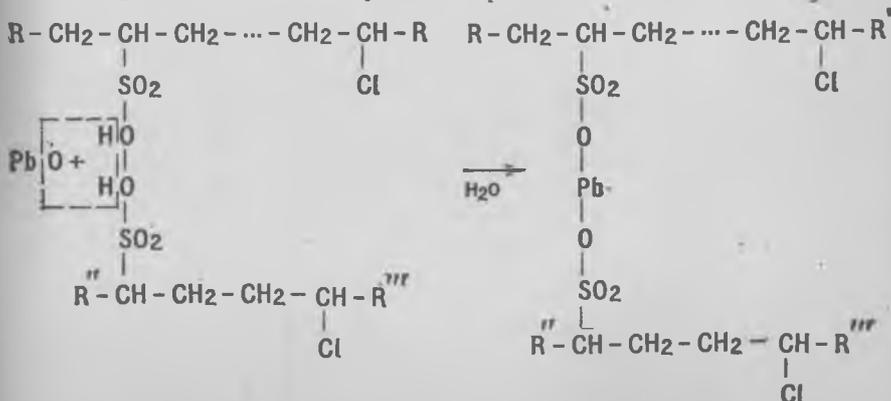
В присутствии хлорида цинка развиваются ионные реакции, приводящие к образованию поперечных связей С—С, что отрицательно сказывается на свойствах вулканизатов.

Роль оксида магния сводится к подавлению реакций сшивания, активируемых хлоридом цинка, за счет адсорбции последнего на поверхности оксида магния и за счет связывания HCl, выделяющегося при термическом гидрохлорировании каучука. Кроме того, оксид магния повышает стойкость смесей к преждевременной вулканизации, улучшает качество вулканизатов. Вулканизирующий эффект оксидов возрастает при введении канифоли. По-видимому, абиетиновая кислота, содержащаяся в ней, образует с металлами соли, облегчающие вулканизацию.

При вулканизации хлорсульфированного полиэтилена хлорсульфоновые группы SO<sub>2</sub>Cl взаимодействуют с оксидами металлов, в частности, магния или свинца, в присутствии воды, а также ускорителей вулканизации, например тиурамов. Механизм сшивания можно иллюстрировать следующими схемами реакций. На первой стадии происходит гидролиз хлорсульфоновых групп в присутствии влаги при нагревании с образованием групп SO<sub>2</sub>OH и выделением хлорида водорода:



Затем группы SO<sub>2</sub>OH вступают в реакцию с оксидами:



Хлорсульфированный полиэтилен вулканизуется также оксидами металлов в присутствии активаторов кислотного характера, в частности жирных кислот RCOOH. Процесс вулканизации осуществляется за счет хлорсульфоновых групп SO<sub>2</sub>Cl. Механизм реакции можно иллюстрировать следующими схемами. На первой стадии жирная кислота превращается в соль, которая затем взаимодействует с каучуком



Полярные «подвески» каучука адсорбируются на поверхности оксида металла с образованием связей, устойчивых при обычных температурах.

С хлорсульфоновыми группами взаимодействуют с образованием поперечных связей также многие бифункциональные соединения, например оловоорганические, олигомеры с гидроксиметильными, эпоксидными и другими функциональными группами.

Радиационно-химическое сшивание осуществляется при действии на полимеры ионизирующих излучений: ускоренных электронов (быстрых электронов), нейтронов,  $\gamma$ - и рентгеновского излучений и др. В промышленности для радиационной вулканизации используют обычно  $\gamma$ -излучения или ускоренные электроны.  $\gamma$ -Излучение высокой проникающей способности применяют для вулканизации массивных изделий, быстрые электроны — для тонкостенных.

Сущность процессов радиационного сшивания макромолекул заключается в их возбуждении при облучении, образовании из возбужденных макромолекул свободных радикалов (реакция 1) и их рекомбинации (реакция 2):



Сшивание при радиационном облучении может происходить также вследствие ион-радикальных реакций и электронных процессов без участия возбужденных частиц. Одновременно со сшиванием могут протекать процессы деструкции, циклизации и др. Повышение сегментальной подвижности, например при нагревании, ускоряет сшивание, хотя при этом возрастает роль деструктивных процессов.

Наиболее легко вулканизируются полимеры, не содержащие боковых групп, т. е. те, в которых отсутствуют стерические препятствия. Повышение степени кристалличности затрудняет про-

цесс сшивания. Сшивание в ряде случаев сопровождается выделением водорода.

Склонность к вулканизации полимеров, содержащих в цепи третичные атомы углерода (полипропилен), снижается, а полимеры с четвертичными углеродными атомами (полиизобутилен, бутилкаучук, полиметилметакрилат) вообще не структурируются при облучении. Наличие в полимере фенильных ядер снижает эффективность радиационной вулканизации, по-видимому, из-за того, что они рассеивают энергию возбуждения при облучении.

Введение в состав облучаемой композиции полимеров с винильными группами снижает степень деструкции, а с ароматическими — степень сшивания; это может служить одним из видов радиационной защиты полимеров.

Скорость радиационной вулканизации зависит также от молекулярно-массового распределения: наибольшей скоростью характеризуются монодисперсные полимеры. Радиационные вулканизаты на основе эластомеров в большинстве случаев имеют пониженные прочностные и деформационные характеристики, что обусловлено образованием жестких углерод-углеродных связей. Для устранения этих недостатков используют комбинированную вулканизацию под действием серы и ионизирующих излучений. Высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями характеризуются резины, которые содержат поперечные связи  $C-C$  и  $C-S_x-C$ , полученные при одновременном проведении серной и радиационной вулканизации.

Радиационная вулканизация находит широкое применение для получения изделий из кремнийорганических каучуков.

Эффективность радиационного сшивания оценивают радиационно-химическим выходом  $G_c$  — числом поперечных связей, образующихся в полимере при поглощении 100 эВ энергии излучения; для большинства сшивающихся полимеров  $G_c = 1-4$ .

### 3.3.2. Отверждение

Отверждением называют необратимое превращение жидких реакционноспособных олигомеров (или их смесей с необходимыми компонентами) в твердые, нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры. Отверждение является основной стадией технологических процессов получения различных реактопластов, герметиков, компаундов, клеев, лакокрасочных покрытий и др.

Отверждение происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров между собой или со специально добавляемыми реагентами — *отвердителями*. Механизм отверждения зависит от строения олигомеров и от-

вердителей, условий процесса и может быть полимеризационным, поликонденсационным или смешанным.

Отверждение включает две стадии. На первой происходит потеря смесью растворимости и текучести вследствие образования трехмерной сетки макромолекул. Момент, когда система теряет текучесть и переходит из жидкого в студнеобразное состояние, называется *точкой гелеобразования*. Время после добавления отвердителя, в течение которого смеси сохраняют текучесть и способность к переработке, называют *жизнеспособностью*. Жизнеспособность обычно снижается при повышении температуры и содержания отвердителя. Кинетика отверждения и роста вязкости смеси на начальной стадии зависит от механизма отверждения: при отверждении по механизму полимеризации в начальной стадии процесса наблюдается длительный индукционный период, при котором вязкость существенно не изменяется. При отверждении по механизму поликонденсации индукционного периода нет и вязкость с момента введения отвердителя до точки гелеобразования непрерывно возрастает.

На второй стадии отверждения происходит окончательное структурирование системы. Скорость отверждения после точки гелеобразования постепенно снижается вследствие исчерпания функциональных групп и резкого торможения диффузионных процессов, снижения сегментальной подвижности отверждаемого полимера.

Кинетика отверждения существенно зависит от температуры. Для полного отверждения необходимо, чтобы температура была выше температуры стеклования предельно отвержденного полимера. Температура отверждения зависит от экзотермичности реакций. Как правило, высокая экзотермичность реакций отверждения затрудняет достижение оптимальной температуры, приводит к местным перегревам материала, что обуславливает его структурную неоднородность, появление в изделиях внутренних напряжений, а следовательно, ухудшение их качества.

Большое значение имеет объемная усадка отверждаемого изделия и количество выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции. Усадка и внутреннее давление в материале, создаваемое низкомолекулярными продуктами, вызывают искажение размеров и формы изделия. Усадка возрастает с уменьшением молекулярной массы олигомеров и увеличением в них числа функциональных групп, а также при увеличении количества выделяемых при отверждении низкомолекулярных продуктов. Так, усадка при отверждении без выделения низкомолекулярных продуктов составляет 3—6%, а с выделением — 15—25%.

Наряду с собственно отвердителями при отверждении применяются также инициаторы и катализаторы. Отвердители вступают в химическое взаимодействие с олигомером и входят в

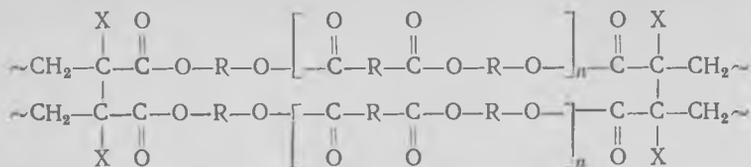
трехмерную сетку. В качестве отвердителей используют полифункциональные соединения, выбор которых определяется природой и строением функциональных групп отверждаемого олигомера. Например, отвердителями олигомеров с эпоксидными группами служат первичные и вторичные диамины, низкомолекулярные алифатические полиамиды, ангидриды кислот. Новолачные фенолоформальдегидные смолы отверждаются гексаметилентетраминоом (уротропином), параформом или эпоксидными олигомерами. Роль отвердителя могут выполнять некоторые растворители, например фурфурол для фенолоформальдегидных олигомеров, стирол, метилметакрилат для олигоэфиракрилатов.

Инициаторы отверждения — это соединения, распадающиеся с образованием свободных радикалов, служащих инициаторами процесса отверждения по механизму радикальной полимеризации. Часто применяют отверждающую систему, состоящую из инициатора и ускорителя его распада, а иногда еще и соускорителя (промотора). Например, для отверждения полиэфиров при 300 К применяют инициатор — пероксид метилэтилкетона и ускоритель — нафтенат кобальта.

Катализаторы ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителями при отверждении по механизму поликонденсации или ионной полимеризации. Они не входят в состав трехмерной сетки, но остаются в материале, влияя на его свойства. Например, отверждение эпоксидных смол или реакции эпоксидных групп с гидроксильными, карбоксильными и другими функциональными группами катализируются третичными аминами. Активность третичных аминов сильно повышается в присутствии протонодонорных веществ (спиртов, кислот и др.) и снижается под влиянием протоноакцепторных (амидов кислот, альдегидов, кетонов и др.).

По механизму радикальной полимеризации могут отверждаться, например, олигоэфиракрилаты. Начальная стадия процесса характеризуется довольно длительным индукционным периодом, в течение которого вязкость олигомера существенно не изменяется. Продолжительность этого периода можно регулировать подбором инициатора. В качестве инициатора используют различные пероксиды. Период роста и сшивания макромолекул сопровождается быстрым, практически мгновенным нарастанием вязкости и потерей текучести. Образуется полимер пространственно-сетчатой структуры с ценными эксплуатационными свойствами. Переход от жидкого олигоэфиракрилата к сетчатому полимеру происходит при степенях превращения  $\approx 0,25$ —1%. В дальнейшем в связи с заметным уменьшением подвижности макромолекул наблюдается резкое автоторможение процесса. Предельная степень превращения, при которой начинается автоторможение, определяется жесткостью цепей:

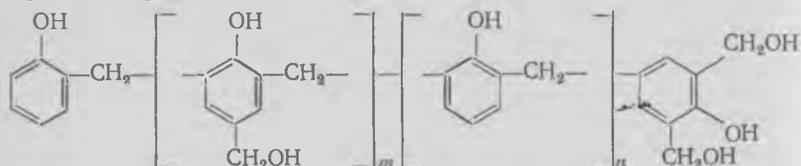
чем она больше, тем ниже предельная степень превращения. Схематически отвержденный олигоэфиракрилат можно представить следующим образом:



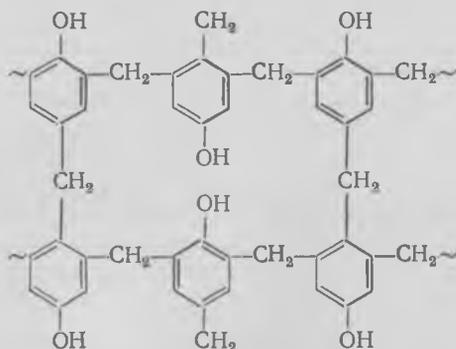
где X — H, CH<sub>3</sub>, Hal, CN; R — алкильные или арильные радикалы.

Отверждение по механизму поликонденсации широко применяется при производстве изделий из поликонденсационных полимеров: фенолоформальдегидных, эпоксидных, уретановых и др. В зависимости от исходных продуктов и требований к изделиям отверждение проводят в кислой, нейтральной или щелочной среде.

При производстве пластмасс на основе фенолоформальдегидных смол исходным сырьем являются резолы — олигомеры, содержащие разветвленные и линейные макромолекулы типа



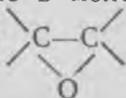
( $m=2-5$ ;  $m+n=4-10$ ) с молекулярной массой 400—1000. При нагревании резолы отверждаются в результате реакции поликонденсации, превращаясь в трехмерные полимеры — рети:



Отверждение включает три стадии. На первой (стадия А) олигомер (резол) еще способен плавиться при нагревании, растворяться в щелочах, спирте, ацетоне, на второй (стадия В) —

образуется полупродукт (резитол), который при нагревании размягчается, но не плавится, частично растворяется, на третьей (стадия С) — образуется полностью отвержденный полимер (резит), который не размягчается при нагревании, не растворяется и не набухает в растворителях.

Эпоксидные олигомеры, содержащие в молекуле не менее двух реакционноспособных эпоксидных

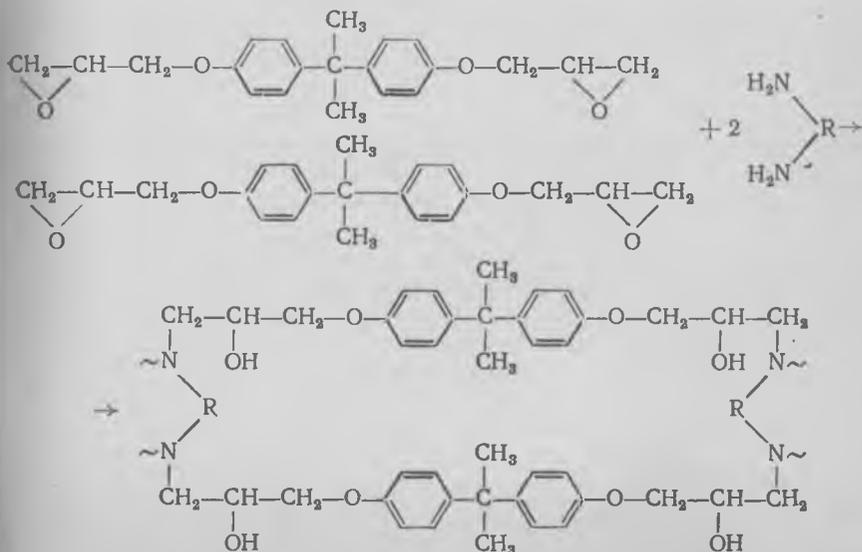


или глициди-

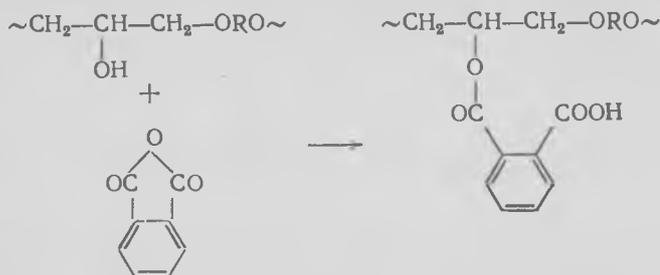
ловых  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  групп, а также гидроксильные группы,



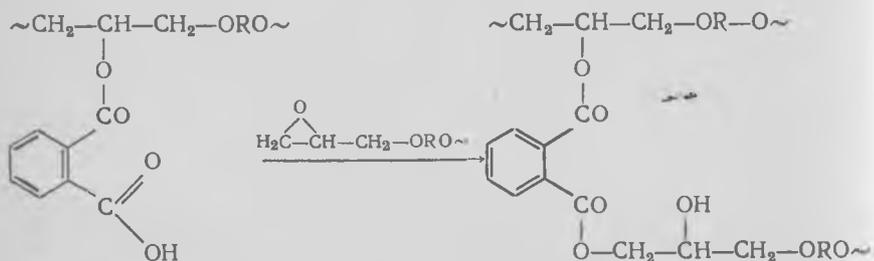
могут отверждаться, взаимодействуя с разнообразными соединениями — мономерами, олигомерами, полимерами. Это позволяет в широких пределах регулировать режим отверждения и свойства получаемых изделий. Отверждение происходит по механизму как поликонденсации, так и полимеризации. В качестве отвердителей при отверждении по реакции поликонденсации используют первичные и вторичные ди- и полиамины, многоосновные кислоты и их ангидриды, фенолоформальдегидные смолы резольного и новолачного типа, многоатомные спирты и фенолы (в количестве до 120% от массы эпоксидного олигомера). Отверждение может происходить на холоду и при нагревании (400—460 К), при отверждении не выделяется никаких побочных продуктов. Например, отверждение алифатическими диаминами протекает на холоду по следующей схеме:



Отверждение дикарбоновыми кислотами и их ангидридами происходит в результате взаимодействия с гидроксильными группами эпоксидных смол:

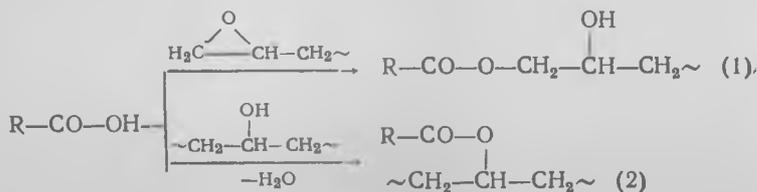


Образующаяся карбоксильная группа COOH, содержащая подвижный атом водорода, способна взаимодействовать с эпоксидной группой, образуя новую гидроксильную группу:

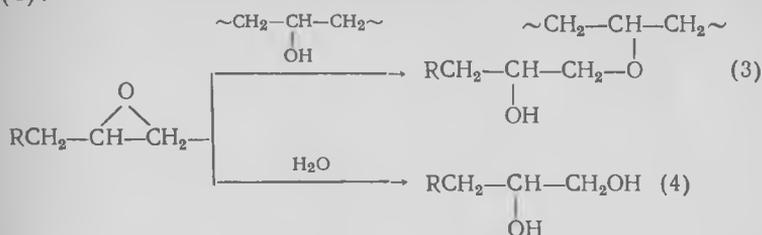


Эта группа может взаимодействовать со следующей молекулой ангидрида с образованием пространственного полимера. Между эпоксидными и гидроксильными группами протекают и побочные реакции, однако скорость их незначительна.

При отверждении эпоксидных смол дикарбоновыми кислотами протекают реакции карбоксильной группы с эпоксидной (1) и гидроксильной (2):

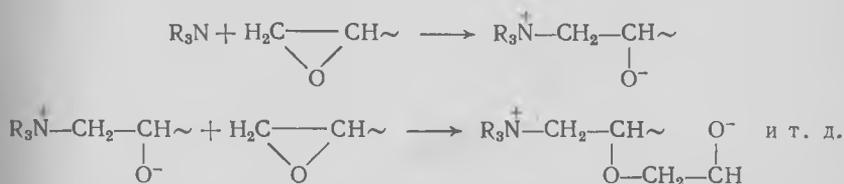


Одновременно происходят взаимодействие эпоксидной и гидроксильной групп (3), а также гидролиз эпоксидной группы (4):



С наиболее высокой скоростью протекают реакции (1), особенно в присутствии щелочных катализаторов.

При отверждении эпоксидных смол по механизму полимеризации в качестве отвердителей применяют триэаноламин и его производные, комплексы  $\text{BF}_3$  с аминами (типа  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{R}$ ) и др. При отверждении эпоксидных смол третичными аминами происходит полимеризация  $\alpha$ -оксидного цикла, протекающая по ионному механизму:



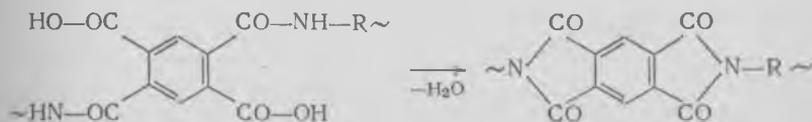
Процессы отверждения играют важную роль при формировании лакокрасочных покрытий. Отверждение (высыхание) покрытий также может происходить по полимеризационному или поликонденсационному механизму. По реакции полимеризации (часто сопровождающейся окислением) происходит отверждение покрытий на основе растительных масел, алкидных, полиэфирных и других смол, по поликонденсационному механизму отверждаются полиуретановые, фенолоальдегидные и другие покрытия.

Отверждение масляных покрытий происходит вследствие полимеризации по двойным связям. Процесс высыхания инициируется органическими гидропероксидами, образующимися при взаимодействии масел с кислородом воздуха. Для ускорения распада гидропероксидов и высыхания в состав покрытий вводят небольшое количество сиккативов — ускорителей отверждения (линолеаты, резинаты, нафтенаты свинца, марганца, кобальта). Отверждение происходит при комнатной температуре за 24—30 ч, при нагревании — значительно быстрее.

По механизму полимеризации отверждаются покрытия на основе алкидных смол. Кислород воздуха присоединяется по



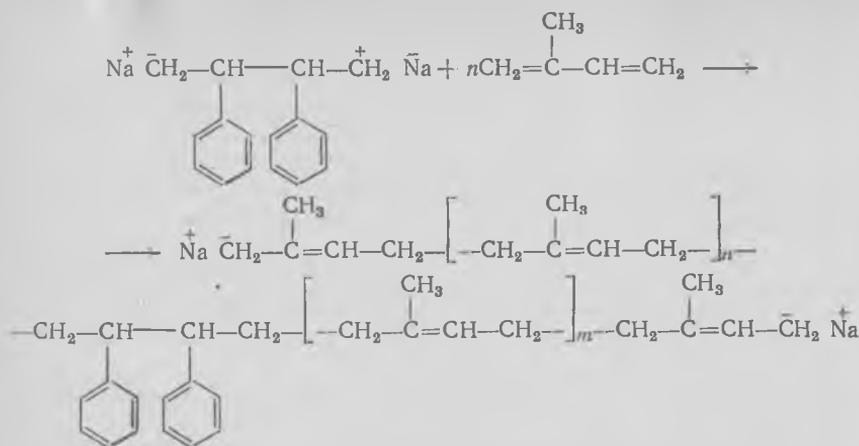
По второму методу покрытия готовят из одного раствора, являющегося смесью сложных или простых олигоэфирдиолов и так называемых «блокированных», или «скрытых», изоцианатов. Блокированные изоцианаты образуются при взаимодействии изоцианатов с нитрофенолами, ацетоуксусным эфиром и рядом других соединений. Они стабильны при комнатной температуре, но разлагаются при нагревании. Поэтому подобные системы отверждаются только при температуре выше 420 К. Под действием тепла распадаются уретановые связи между изоцианатами и блокирующими агентами. Блокирующий компонент испаряется, а выделившиеся изоцианатные группы взаимодействуют с олигоэфирами, образуя пространственный полимер. В основе отверждения покрытий на основе ароматических полиимидов лежит реакция циклизации с образованием нерастворимого неплавкого полиимида:



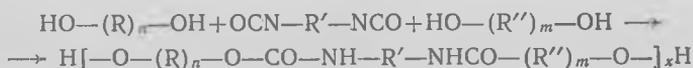
К химическим превращениям, приводящим к увеличению молекулярной массы, можно отнести получение *блок-сополимеров* и *привитых сополимеров*. Блок-сополимеры могут быть получены при взаимодействии полимера, содержащего одну или две активные концевые группы (так называемого макромолекулярного инициатора), с мономером, а также при взаимодействии двух и более полимеров или макрорадикалов друг с другом непосредственно или с помощью низкомолекулярного сшивающего агента. В первом случае активные концевые группы в определенных условиях инициируют полимеризацию мономера, образуя второй блок. Этот процесс может осуществляться как по радикальному, так и по ионному механизму. Роль активных центров могут выполнять пероксидные или гидропероксидные группы, находящиеся на концах макромолекулы. При определенных условиях полимерные пероксиды разлагаются, образуя макрорадикалы, инициирующие полимеризацию другого мономера, добавленного в систему. Таким способом также получают блок-сополимеры на основе виниловых мономеров.

Однако наибольшее применение для синтеза блок-сополимеров нашла анионная и ионно-координационная полимеризация. Наличие «живых» полимеров при анионной полимеризации и длительное сохранение активности растущих цепей при ионно-координационной позволяют проводить этот синтез. В качестве примера можно привести получение блок-сополимера изопрена и стирола. «Живой» полимер стирола взаимодействует с изо-

лением по ионному механизму:

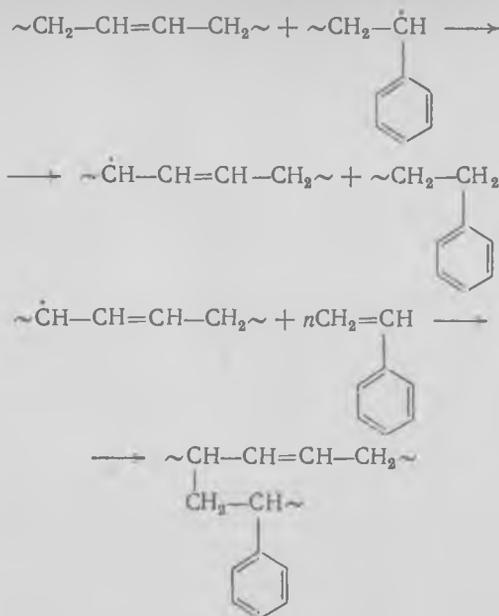


По второму способу блок-сополимеры получаются в результате взаимодействия полимерных или олигомерных блоков по механизму поликонденсации. Соединение блоков может происходить или путем непосредственного взаимодействия друг с другом, или с участием низкомолекулярного реагента:



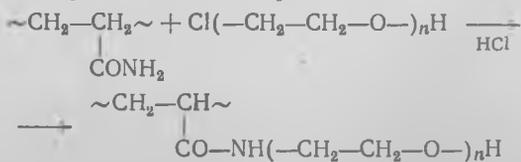
Привитая сополимеризация широко используется для модификации свойств полимеров: она дает возможность сочетать в одной макромолекуле полимерные последовательности, разнообразные по свойствам и структуре. Методы синтеза привитых сополимеров мало отличаются от описанных выше. Процесс привитой сополимеризации можно осуществить двумя путями: полимеризацией мономера на активных центрах полимера той же или другой природы; взаимодействием двух полимеров за счет их функциональных групп или макрорадикалов. В основе синтеза привитых сополимеров по первому способу лежит реакция передачи цепи на полимер, т. е. отрыв макрорадикалами от полимера подвижного атома, например водорода. При этом в макромолекуле появляются активные центры, на которых происходит полимеризация добавленного мономера. Эффективность метода определяется скоростью передачи цепи на полимер, которая зависит от соотношения концентраций мономера и полимера, подвижности отрываемого атома и реакционной способности полимерного радикала. В качестве примера можно привести реакцию прививки стирола к полибутадиену. В ре-

зультате такой реакции получается ударопрочный полистирол:



Наиболее эффективный способ получения привитого сополимера — радиационное облучение полимера в среде жидкого или газообразного мономера. Если облучение проводится на воздухе, то кроме свободных макрорадикалов образуются пероксиды и гидропероксиды, являющиеся инициаторами полимеризации добавленного мономера с образованием привитого сополимера. Привитые сополимеры могут быть также получены при полимеризации мономеров в присутствии макромолекул, содержащих двойные связи. Реакция передачи цепи на полимеры осуществляется с участием растущих макрорадикалов  $\cdot$  или первичных радикалов инициатора.

По второму способу привитые сополимеры получают за счет взаимодействия функциональных групп ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  и др.) по методу поликонденсации. В полимере, к которому производится прививка, функциональные группы должны располагаться вдоль цепи, а в прививаемом полимере — на концах молекулы. В качестве примера можно привести реакцию модификации полиакриламида:



#### 3.4. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К УМЕНЬШЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Уменьшение степени полимеризации происходит в результате реакций, протекающих с разрывом связей в основной цепи полимера и называемых реакциями *деструкции*. Распад макромолекул происходит по различным механизмам, зависящим от строения полимера и факторов, вызывающих деструкцию. Деструкция приводит к значительному изменению свойств полимерных материалов и изделий из них, сокращает сроки их эксплуатации.

Однако в ряде случаев реакции деструкции используют для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ, например глюкозы из целлюлозы и крахмала, для частичного снижения молекулярной массы полимеров в целях облегчения их переработки, для определения строения высокомолекулярных соединений.

Наряду с деструкцией, протекающей по закону случая, может происходить и *деполимеризация* — последовательное отщепление звеньев мономера, начинающееся с концов макромолекулы. При этом молекулярная масса и другие свойства полимеров изменяются значительно медленнее, чем при деструкции по закону случая (рис. 3.2).

При деструкции полимеров по закону случая в течение времени  $\tau$  среднестатистическая длина образующихся макромолекул, характеризуемая средней степенью полимеризации  $\bar{n}_\tau$ , зависит от степени полимеризации исходного полимера  $\bar{n}_0$  и среднего числа связей  $S$ , распадающихся в каждой макромолекуле за период времени  $\tau$ :

$$\bar{n}_\tau = \bar{n}_0 / (S + 1).$$

Скорость реакции деструкции  $v$  можно определить по уравнению

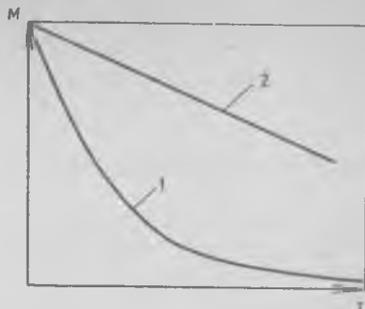
$$v = \ln \left( 1 - \frac{1}{n_0} \right) - \ln \left( 1 - \frac{1}{n_\tau} \right) = k\tau,$$

где  $k$  — константа скорости распада;  $\tau$  — продолжительность распада.

Влияние строения полимера на механизм распада можно проиллюстрировать на примере виниловых полимеров. Полимеры с третичными атомами углерода склонны к реакциям деструкции по закону случая. При замещении в этих полимерах водорода на группу  $\text{CN}_3$  и другие полимеры приобретают склонность к деполимеризации. При определенных условиях полимер может полностью деполимеризоваться до мономера.

Для подавления деполимеризации применяют различные способы: 1) введение в макромолекулу звеньев, отщепляющихся труднее, чем основные (например, винильных путем сополи-

Рис. 3.2. Кинетика снижения молекулярной массы полимера в процессе деструкции по закону случая (1) и деполимеризации (2)



меризации формальдегида с виниловыми мономерами); 2) блокирование концевых групп (например, ацилирование концевых гидроксильных групп); 3) введение стабилизаторов.

Деструкция полимеров может протекать под действием химических агентов (воды, кислот, спиртов, кислорода, озона и т. д.) или под влиянием физических воздействий (тепла, света, ионизирующих излучений, механической энергии и пр.).

Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров и протекает избирательно: с разрывом связи углерод—гетероатом. В ряде случаев конечным продуктом химической деструкции является мономер. Углерод—углеродная связь устойчива к действию химических агентов, и поэтому предельные карбоцепные полимеры обычно мало склонны к химической деструкции. Это возможно только в очень жестких условиях или при наличии боковых групп, снижающих прочность связей в основной цепи полимера.

Обычно деструкцию вызывают низкомолекулярные вещества, образующиеся в процессе синтеза данного полимера (при поликонденсации, сополиконденсации, ионной полимеризации с раскрытием цикла). Эти реакции оказывают большое влияние на строение макромолекул, их молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение. Степень деструкции пропорциональна концентрации деструктирующего реагента, а скорость увеличивается с ростом температуры.

Деструкция полимеров под влиянием физических воздействий не имеет избирательного характера, поскольку энергетические характеристики различных связей довольно близки. Она происходит и в гетероцепных, и в гомоцепных полимерах. Конечным продуктом физической деструкции являются полимеры с более низкой молекулярной массой. При деструкции под влиянием физических воздействий протекают свободнорадикальные реакции, приводящие как к разложению, так и к структурированию полимера.

В зависимости от характера внешнего воздействия различают химическую, термическую, радиационную, механическую, фотодеструкцию. Однако в реальных условиях деструкция обычно происходит при одновременном воздействии нескольких факторов.

Для предотвращения или торможения деструктивных процессов в полимерные материалы вводят свето- и термостабилизаторы, противooksидатели (антиоксиданты), антиозонанты и т. д.

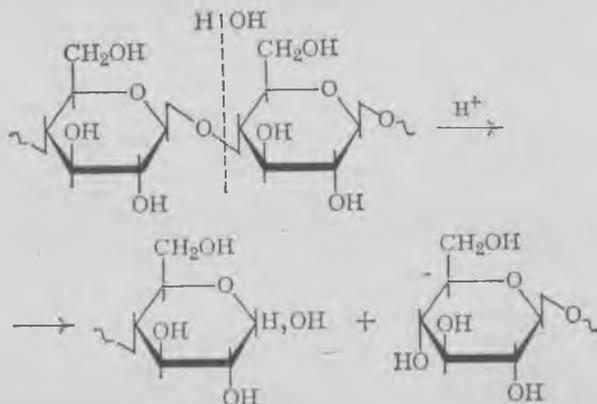
### 3.4.1. Химическая деструкция

Гидролиз — расщепление при взаимодействии с водой — наиболее распространенный вид химической деструкции полимеров. Катализаторами гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы. Гидролиз некоторых высокомолекулярных соединений ускоряется в присутствии природных катализаторов — ферментов.

Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей в полимере. При гидролизе боковых функциональных групп изменяется химический состав полимера; при гидролизе связей основной цепи происходит деструкция и уменьшается молекулярная масса полимера.

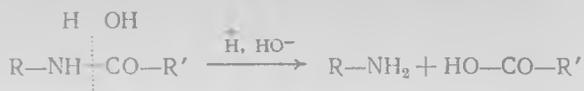
Из гетероцепных полимеров особенно легко гидролизуются полиацетали, сложные полиэфиры и полиамиды. Из полиэфиров легче гидролизуются алифатические эфиры угольной и щавелевой кислот, труднее — высших дикарбоновых кислот, особенно ароматических. Карбоцепные полимеры, как правило, гидролизу не подвержены. Кристаллические полимеры гидролизуются медленнее, чем аморфные.

Большое практическое значение имеет гидролиз природных полиацеталей — полисахаридов. При их полном гидролизе образуются соответствующие моносахариды. Так, при полном гидролизе крахмала и целлюлозы образуется глюкоза; катализаторами в этом процессе служат водородные ионы:



При гидролизе белков, катализируемом кислотами, щелочами, ферментами, получают  $\alpha$ -аминокислоты и другие низкомо-

лекулярные продукты, например желатину:



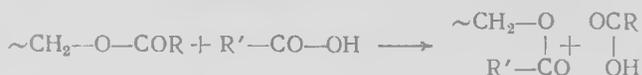
Гидролизом полиамидов в щелочной среде при нагревании получают лактамы с выходом 75—85%:



Гидролиз сопровождается выделением газообразных углеводородов — метана, этана, этилена и др. Полученные лактамы вновь используют для синтеза полиамидов. Этот метод имеет большое значение при регенерации и вторичном использовании изношенных полиамидных изделий. При гидролизе полиамидов в кислой среде получают диамины и дикарбоновые кислоты.

Скорость гидролиза определяется скоростью диффузии воды в полимер и скоростью взаимодействия полимера с ней. Она прямо пропорциональна концентрации воды и ионов водорода (или гидроксильных) в полимере и содержанию функциональных групп, подвергающихся гидролизу. Процесс гидролиза имеет автокаталитический характер, поскольку осколки макромолекул, возникшие в результате гидролитического расщепления, в подавляющем большинстве случаев становятся катализаторами последующих актов деструкции.

**Ацидолиз** происходит под действием безводных кислот. Так, ацидолиз сложных эфиров при взаимодействии с карбоновыми кислотами протекает по схеме



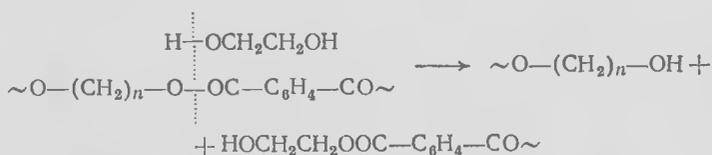
На расщеплении целлюлозы сверхконцентрированной соляной кислотой основан метод определения выхода глюкозы при полном гидролизе целлюлозы. Ацидолиз целлюлозы протекает и при обработке ее уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты при повышенной температуре. Частичный ацидолиз целлюлозы происходит и в процессе промышленного получения ацетата целлюлозы.

Скорость ацидолиза зависит от типа кислоты. Например, под действием адипиновой кислоты полиакрилаты деструктируются в несколько раз быстрее, чем при воздействии изофталевой. При деструкции более высокомолекулярных полиэфиров молекулярная масса снижается интенсивнее, чем при деструк-

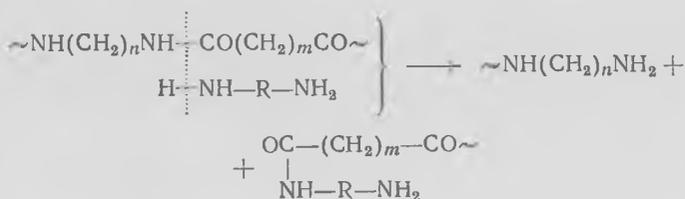
ции в тех же условиях полимеров с меньшей степенью полимеризации.

**Алкоголиз** — расщепление полимеров под действием спиртов — характерен для полисахаридов, сложных полиэфиров и др. Катализаторы реакций алкоголиза те же, что и гидролиза. С наибольшей скоростью протекает алкоголиз поликарбонатов. Скорость алкоголиза алифатических сложных эфиров выше, чем ароматических.

При обработке полиэтилентерефталата кипящим этиленгликолем образуется дигликолевый эфир терефталевой кислоты или низкомолекулярный полиэфир с концевыми гликолевыми группами, которые снова могут принимать участие в реакции поликонденсации:



**Аминолиз и аммонолиз.** Аминолизу подвержены полиамиды, алиноформальдегидные смолы, полиимиды. Процесс протекает, например, при синтезе полимеров в результате действия диаминов, анилина, аминокислот и других аминсоединений, служащих мономерами для получения данного полимера:



Аммонолиз обычно происходит в полимерах, при синтезе которых выделяется аммиак, например в полиамидах, синтезируемых из амидов аминокислот.

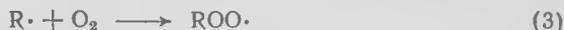
**Окислительная деструкция** протекает значительно менее избирательно, чем другие виды химической деструкции. Она характерна и для гетероцепных, и для карбоцепных полимеров. Отсутствие избирательности в процессе окислительной деструкции объясняется тем, что если в первоначальном акте взаимодействия с окислителем участвуют группы, наиболее подверженные окислению, то в последующей цепной реакции, протекающей с участием неспаренного электрона, могут принимать участие другие группы макромолекулы.

Окисление полимеров является типичным цепным свободнорадикальным процессом, включающим следующие элементарные стадии:

1) образование свободных макрорадикалов



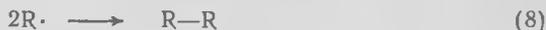
2) передача цепи, образование пероксидных радикалов и гидропероксидов



3) распад гидропероксидов, разветвление цепей



4) обрыв цепи



Здесь  $RH$  — молекула полимера, содержащая группы с пониженной энергией связи  $C-H$  (в карбоцепных полимерах —  $\alpha$ -метиленовые группы, группы, содержащие водород при третичном атоме углерода).

Образование свободных радикалов и макрорадикалов на стадии иницирования может происходить под влиянием содержащихся в полимере примесей, остатков инициаторов полимеризации, а также при действии света, механических напряжений, при нагревании и т. д. Дополнительное количество свободных радикалов образуется в результате распада полимерных пероксидов и гидропероксидов по реакциям (5) — (7).

Развитие цепи происходит при взаимодействии пероксидного радикала  $ROO\cdot$  с полимером (реакция 4). Пероксидный радикал стабилизируется, отрывая подвижный атом водорода от молекулы полимера; при этом вновь образуется макрорадикал, взаимодействующий с кислородом.

Окисление имеет вырожденно разветвленный характер, который состоит в том, что образующийся по реакции (4) гидропероксид  $ROOH$  нестабилен и распадается с образованием новых свободных радикалов  $RO\cdot$ ,  $HO\cdot$ ,  $R\cdot$ ,  $ROO\cdot$ , которые также отрывают атомы водорода от молекулы полимера.

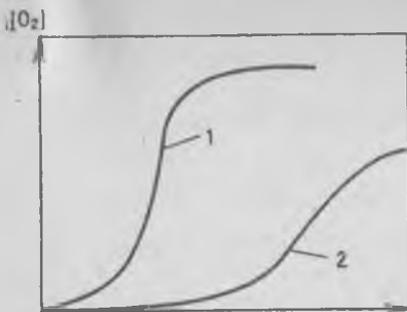


Рис. 3.3. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления нестабилизированного (1) и стабилизированного (2) полимеров

В результате скорость присоединения кислорода и окисления полимера резко возрастает; это явление называется *автокатализом*. Кинетические кривые поглощения кислорода полимерами имеют S-образную форму, характерную для всех автокаталитических (самоускоряющихся) процессов (рис. 3.3).

Обрыв цепи происходит в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Рекомбинация макрорадикалов с концевыми пероксидными группами происходит с высокой скоростью (в отличие от медленной рекомбинации обычных макрорадикалов в твердом полимере). В аморфных полимерах выше температуры стеклования и в кристаллических выше температуры плавления скорость рекомбинации таких макрорадикалов резко возрастает.

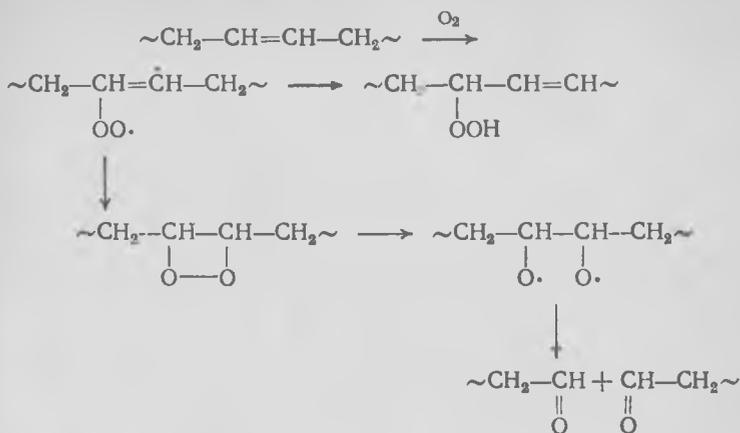
Следует отметить, что в отличие от низкомолекулярных углеводородов, при окислении которых все радикалы  $R\cdot$  превращаются в пероксидные  $ROO\cdot$ , в окисляющемся полимере часть алкильных макрорадикалов вступает в реакции изомеризации, передачи цепи и др.

Скорость окислительной деструкции определяется скоростью диффузии кислорода в полимер и скоростью химического взаимодействия полимера с кислородом. Скорость диффузии кислорода наиболее высока, если полимер находится в растворе или расплаве. При температурах ниже температуры стеклования, а тем более кристаллизации, доступ кислорода в полимер затруднен. Чем выше степень кристалличности полимера, тем меньше скорость диффузии кислорода. Растяжение и ориентация полимера также замедляют диффузию кислорода. Однако в этом случае окисление ускоряется за счет механической активации. Низкой скоростью диффузии кислорода характеризуются сетчатые полимеры.

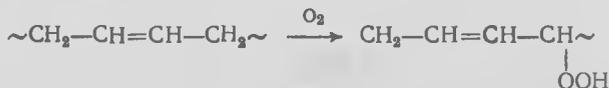
Механизм и скорость процесса окисления зависят также от строения макромолекул. Так, ненасыщенные высокомолекулярные соединения окисляются значительно быстрее, чем насыщенные, поскольку в них легче образуются пероксиды, благодаря чему ускоряется стадия инициирования.

При окислении ненасыщенных полимеров кислород может присоединяться по двойной связи с последующим разрывом

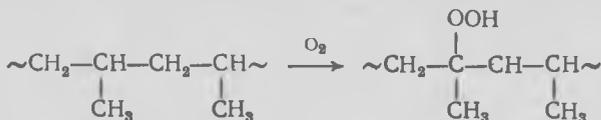
микромолекулы или образованием гидропероксидов. В первом случае реакция протекает по схеме



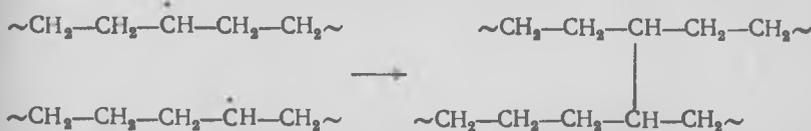
Возможно также непосредственное образование гидропероксидов ненасыщенных углеводородов с присоединением кислорода к метиленовой группе, находящейся в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи:



Первичным продуктом окисления полипропилена, содержащего третичный атом углерода, также является гидропероксид:



Обрыв цепи при окислительной деструкции в результате рекомбинации радикалов может приводить к образованию межмолекулярных связей. Так, при окислительной деструкции полиэтилена получают нерастворимые сшитые структуры:



Следует отметить, что при окислительной деструкции наблюдается изменение состава полимера в результате появле-

ся по закону случая с образованием сравнительно улярных осколков. К таким полимерам относятся, олиэтилен, полипропилен, полиметилакрилат. Ризация обычно начинается с концевых звеньев и развивается вдоль цепи. Поэтому, изменяя онцевых звеньев, можно влиять на процесс термо- например, характер деструкции полиметилметак- сит от условий инициирования его полимеризации: лученный в присутствии пероксида бензоила, зна- лее устойчив к термическому воздействию, чем по- ченный фотоиницированной полимеризацией. меризацию можно подавить, вводя в состав макро- нья, которые принимают участие в реакции пере- например сополимеризуя метилметакрилат с не- личеством акрилонитрила или формальдегид с про- м. Деполимеризация прекращается, как только гановится звено акрилонитрила в первом сополиме- иленоксида — во втором. м распада макромолекул при нагревании во многом я теплотой полимеризации. Как правило, теплота ции  $\alpha, \alpha$ -дизамещенных мономеров, приводящих к

Влияние строения полимера и теплоты полимеризации на выход при нагревании

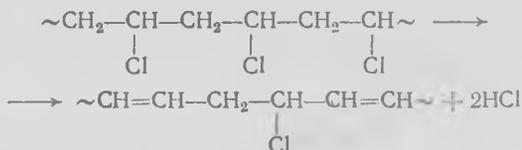
	Формула	Теплота по- лимериза- ции, кДж/моль	Выход мо- номера, %
акрилат	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}} \sim$	41,8—54,3	90—100
ат	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{CH}} \sim$	83,6	Почти нет
стирол	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \sim$	39,7	>90
	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \sim$	71,1	>40
ен	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	65,9	20—50
	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$	92—104	Почти нет

Рис. 3.5. Влияние продолжительности нагревания поливинилхлорида на отщепление хлорида водорода (ммоль на мономерное звено) при 420 К (1), 430 К (2) и 440 К (3)

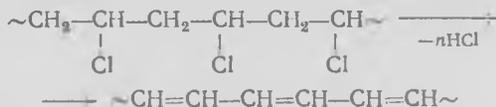


образованию полимеров с четвертичными атомами углерода, относительно мала. Поэтому образующиеся полимеры легко подвергаются деполимеризации (табл. 3.1).

При нагревании полимеров, содержащих ацильные боковые группы (например, поливинилацетата) или атомы галогена (например, поливинилхлорида) происходит отщепление боковых группировок от основной цепи с образованием двойных связей в цепи и выделением кислот, галогенводородов и других соединений:

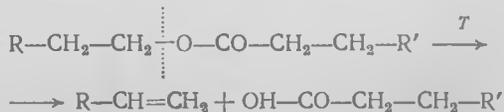


Дегидрохлорирование поливинилхлорида начинается при нагревании его до 413 К и сильно ускоряется при дальнейшем повышении температуры (рис. 3.5). Деполимеризации при этом не происходит. При полном отщеплении атомов Cl образуется устойчивый полиен с сопряженными двойными связями:



Аналогично протекает термодеструкция поливинилацетата и поливинилового спирта.

Полимеры, содержащие функциональные группы в основной цепи, распадаются главным образом вследствие разрушения этих групп с выделением разнообразных продуктов реакции. Например, распад сложных полиэфиров идет по схеме



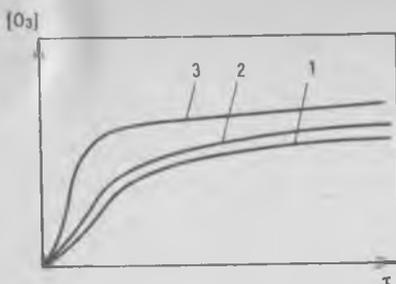


Рис. 3.4. Кинетические кривые поглощения озона каучуками СКИ-3 (1), СКД (2) и полихлоропреном (3)

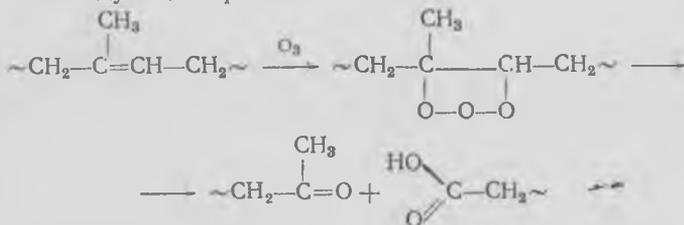
ния карбонильных, карбоксильных и других кислородсодержащих групп.

#### Озонирование и озонлиз.

Озонированием называют реакцию взаимодействия озона с

непредельными соединениями, озонлизом — расщепление продуктов озонирования с образованием низкомолекулярных спиртов, карбонильных соединений, кислот.

Деструкция ненасыщенных соединений под действием озона протекает по закону случая в результате атаки озоном двойной связи и последующего распада озонидов:



По продуктам разложения озонидов можно судить о строении соответствующего ненасыщенного полимера. Кроме того, процессы озонирования олефинов широко применяют для синтеза кислородсодержащих соединений, в частности ненасыщенных олигомеров с кислородсодержащими концевыми группами.

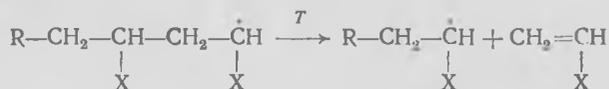
Кинетические кривые поглощения озона тонкими пленками полимеров, как и кинетические кривые поглощения кислорода, имеют S-образную форму (рис. 3.4). На глубоких стадиях озонирования после исчерпания в полимере двойных связей в реакцию с озоном вступают группы  $\text{CH}_2$  и продукты окисления. Константы скорости взаимодействия озона с твердыми и растворенными полимерами практически не различаются. Однако при температуре стеклования происходит изменение реакционной способности полимеров в твердом состоянии.

#### 3.4.2. Физическая деструкция

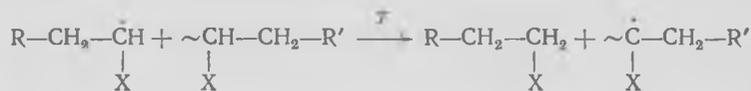
**Термическая деструкция** — один из наиболее распространенных видов деструкции полимеров. Она протекает, как правило, по цепному свободнорадикальному механизму, хотя распад некоторых полимеров (поливинилхлорида, полиформальдегида)

происходит с участием ионов. В зависимости от строения макромолекул разрушение связей при нагревании может происходить как по закону случая, т. е. в любом месте макромолекулы, так и по механизму деполимеризации с образованием мономера. Последний специфичен именно для термической деструкции.

Устойчивость полимеров к нагреванию, скорость термического распада и характер образующихся продуктов зависят от химического строения полимеров. Однако первой стадией процесса всегда является образование макрорадикалов в результате разрыва наиболее напряженных и ослабленных связей в макромолекуле. В зависимости от строения звеньев макрорадикалы или деполимеризуются (одновременно образуется новый, более короткий радикал)



или вовлекаются в реакцию передачи цепи, т. е. передачи неспаренного электрона с образованием нового свободного радикала и макромолекулы с пониженной молекулярной массой:



В последнем случае может происходить также разветвление макромолекул вплоть до образования сетчатых структур. Деполимеризация наблюдается тогда, когда передача кинетической цепи становится маловероятной, поскольку прочность связи с замещающими атомами или группами в макрорадикале выше прочности связей основной цепи. Например, в политетрафторэтилене передача цепи на полимер маловероятна вследствие высокой прочности связи C—F, и единственным продуктом его термического распада является мономер тетрафторэтилен:



Распад до мономера наблюдается и при термодеструкции полимеров, содержащих в главной цепи четвертичные атомы углерода, например полиметилметакрилата и поли- $\alpha$ -метилстирола. Деполимеризация подобных полимеров объясняется снижением прочности связей C—C в главной цепи и энергии активации деполимеризации вследствие взаимодействия функциональных боковых групп.

Полимеры линейного строения, не содержащие четвертичных атомов углерода и больших боковых нетермостойких групп, как правило, при нагревании не деполимеризуются,

а распадаются по закону случая с образованием сравнительно высокомолекулярных осколков. К таким полимерам относятся, например, полиэтилен, полипропилен, полиметилакрилат.

Деполимеризация обычно начинается с концевых звеньев макромолекулы и развивается вдоль цепи. Поэтому, изменяя структуру концевых звеньев, можно влиять на процесс термодеструкции; например, характер деструкции полиметилметакрилата зависит от условий инициирования его полимеризации. Полимер, полученный в присутствии пероксида бензоила, значительно более устойчив к термическому воздействию, чем полимер, полученный фотоиницированной полимеризацией.

Деполимеризацию можно подавить, вводя в состав макромолекул звенья, которые принимают участие в реакции переноса цепи, например сополимеризуя метилметакрилат с небольшим количеством акрилонитрила или формальдегид с пропиленоксидом. Деполимеризация прекращается, как только концевым становится звено акрилонитрила в первом сополимере или пропиленоксида — во втором.

Механизм распада макромолекул при нагревании во многих случаях определяется теплотой полимеризации. Как правило, теплоты полимеризации  $\alpha, \alpha$ -дизамещенных мономеров, приводящие к

Таблица 3.1. Влияние строения полимера и теплоты полимеризации на выход мономера при нагревании

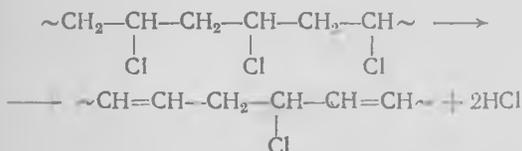
Полимер	Формула	Теплота полимеризации, кДж/моль	Выход мономера, %
Полиметилметакрилат	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}} \sim$	41,8—54,3	90—100
Полиметакрилат	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{CH}} \sim$	83,6	Почти 100
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} \sim$	39,7	>100
Полистирол	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \sim$	71,1	>40
Полиизобутилен	$\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \sim$	65,9	20—50
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$	92—104	Почти 100

рис. 3.4. Влияние продолжительности времени полимеризации поливинилхлорида на отщепление хлорида водорода (ммоль на грамм полимера в час) при 420 К (1), 430 К (2) и 440 К (3)

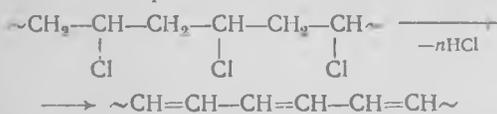


образования полимеров с четвертичными атомами углерода, количество которых относительно мала. Поэтому образующиеся полимеры легко подвергаются деполимеризации (табл. 3.1).

При нагревании полимеров, содержащих ацильные боковые группы (например, поливинилацетата) или атомы галогена (например, поливинилхлорида) происходит отщепление боковых функциональных групп от основной цепи с образованием двойных связей в цепи и выделением кислот, галогенводородов и других соединений.

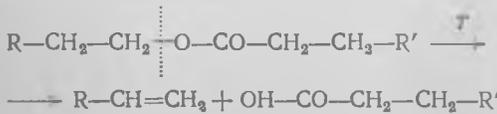


Дегидрохлорирование поливинилхлорида начинается при нагревании его до 413 К и сильно ускоряется при дальнейшем повышении температуры (рис. 3.5). Деполимеризации при этом не происходит. При полном отщеплении атомов Cl образуется линейный полиен с сопряженными двойными связями:

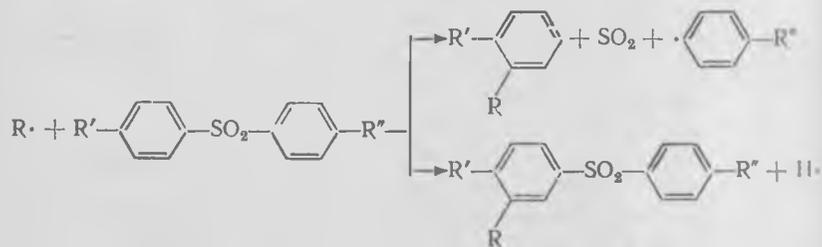


Аналогично протекает термодеструкция поливинилацетата и поливинилового спирта.

Полимеры, содержащие функциональные группы в основной цепи, распадаются главным образом вследствие разрушения этих групп с выделением разнообразных продуктов реакции. Например, распад сложных полиэфиrow идет по схеме

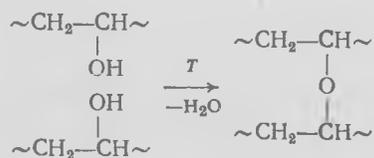


При термической деструкции ароматических полимеров большое значение имеют реакции присоединения атомарного водорода и активных свободных радикалов к ароматическим циклам с последующим распадом продуктов реакции. Например, в результате взаимодействия со свободными радикалами (т. е. в результате передачи цепи) циклоцепные полимеры, содержащие фениленовые ядра, связанные различными мостичными группами (SO<sub>2</sub>, O, NH, S и др.) распадаются следующим образом:

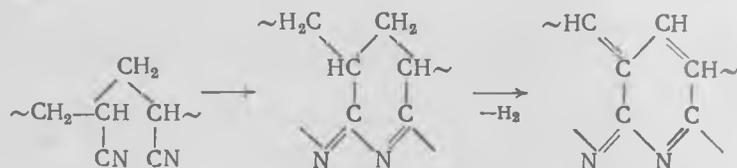


Скорость распада таких полимеров определяется термостойкостью мостичных групп, связывающих фениленовые ядра, а иногда и их гидролитической устойчивостью.

При отрыве замещающих групп могут возникать межмолекулярные связи, например:

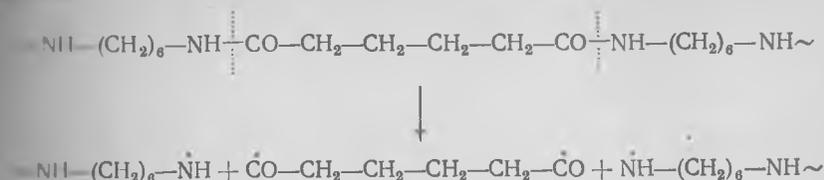


Примером термической деструкции с образованием циклических звеньев с сопряженными двойными связями может служить деструкция полиакрилонитрила или полиметакрилонитрила:

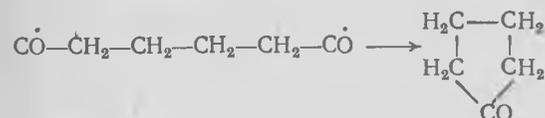


При нагревании гетероцепных полимеров протекают очень сложные процессы, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы и выделением разнообразных продуктов разложения. Так, при термической деструкции полиамидов при температуре выше 373 К выделяются метан, этан, пропан, бутан,

пентан, бутилен, циклопентанон. Деструкция может протекать по следующей схеме:



Образовавшиеся свободные бирадикалы далее превращаются в углеводороды или циклизуются, в частности с образованием циклопентанона:



Стойкость к термической деструкции определяет важнейшее свойство полимеров — их *термостойкость*, т. е. способность сохранить химическое строение и свойства при высоких температурах. При этом важна не та температура, при которой начинается заметное разложение полимера, а та, при которой полимер может длительно эксплуатироваться без изменения свойств.

Высокой стойкостью к термодеструкции характеризуются жесткие полимеры, особенно с сопряженными двойными связями. Их высокая термостойкость обусловлена тем, что разрыв макромолекулы требует затраты энергии на разрушение двух  $\sigma$ -связей или двух  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей.

Наиболее высокой термической стойкостью отличаются сетчатые полимеры с высокой плотностью сетки, содержащие большое число ароматических звеньев, в частности сетчатые полистиролы, полифенолы. Гетероцепные и особенно элементоорганические полимеры с высокой степенью поляризации ковалентных связей вдоль основной цепи более устойчивы к термодеструкции, чем углеводородные. Среди гетероцепных полимеров особенно устойчивы к термодеструкции полиимиды, полибензимидазолы, полицианоугидразины, полиоксифенилен. Следует отметить, что поликонденсационные полимеры более термостойки, чем полимеризационные.

Термическая деструкция полимерных материалов в процессе обработки и эксплуатации практически всегда сопровождается окислением. Разрушение полимера при одновременном воздействии на него тепла и кислорода, т. е. *термоокислительная деструкция*, вызывает интенсивное изменение его свойств. Например, полипропилен при нагревании в отсутствие кислорода только начинает разлагаться при 550—570 К, в присутствии кислорода он уже при 390—400 К за 30 мин становится непри-

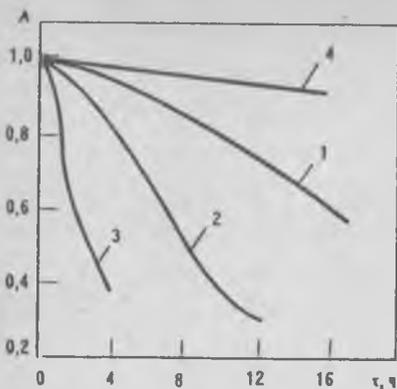
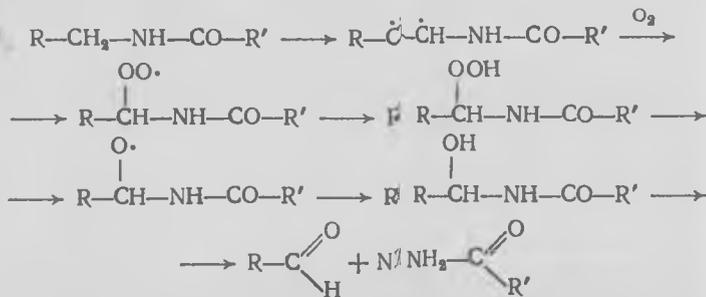


Рис. 3.6. Влияние температуры на скорость деструкции при нагревании полистирола на воздухе (А — доли неразложившегося полимера): 1 — 470 К; 2 — 520 К; 3 — 570 К; 4 — нагревание в азоте при 570 К

температуры приводит к сокращению индукционного периода и увеличению скорости окисления.

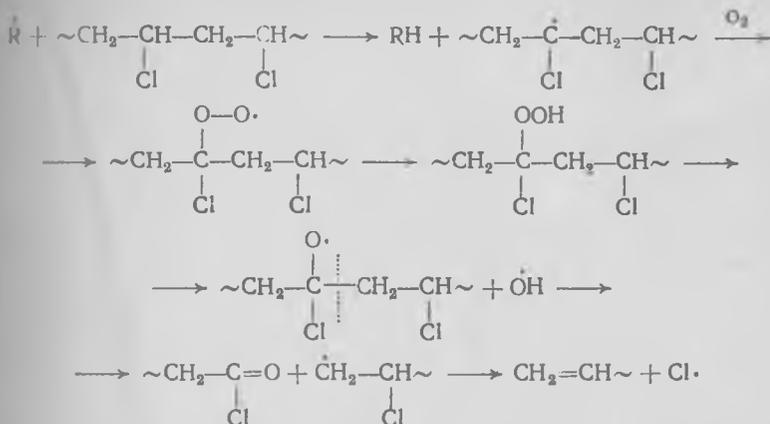
Устойчивость материалов к термоокислительной и другим видам деструкции характеризуют потерей массы при их нагревании в стандартных условиях (термогравиметрический анализ — ТГА). Для примера на рис. 3.6 приведены термогравиметрические кривые разложения полистирола в атмосфере азота и кислорода воздуха. Из рисунка видно, что кислород ускоряет разложение полимера. Более высокая термостойкость полистирола в атмосфере азота по сравнению с кислородом подтверждается также более высоким значением энергии активации деполимеризации: в атмосфере азота она равна 142 кДж/моль, в кислороде — 41,8 кДж/моль.

Кислород сильно ускоряет также термическую деструкцию полиамидов, что сопровождается существенным снижением их прочности. Термодеструкция полиамидов начинается с отрыва водорода от метиленовой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении по отношению к NH-группе, и происходит по схеме



Аналогично протекает термоокислительная деструкция полиэфиров. В присутствии кислорода увеличивается скорость де-

Гидрохлорирования поливинилхлорида, которое может происходить по схеме



Влияние строения полимеров на их стойкость к термоокислительной деструкции иллюстрируют данные табл. 3.2, из которых следует, что наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции политетрафторэтилен и кремнийорганические полимеры.

При термической и термоокислительной деструкции полимеров выделяется большое количество различных газообразных продуктов. Например, при деструкции полиэтилена выделяются бутулен, *n*-бутан, пропан, этан, пентан и другие продукты, при деструкции полипропилена — ацетон, метан, этан, этилен и др. Состав продуктов разложения в значительной степени зависит от температуры (табл. 3.3).

**Фотодеструкция.** Полимеры в процессе эксплуатации практически всегда подвергаются действию света. Если длина волны достаточно мала, то кванты света поглощаются полимером и вызывают разрыв химических связей в макромолекуле с образованием свободных радикалов. Наибольшее действие оказывает свет с короткой длиной волны (менее 400 нм).

Фотодеструкция характерна для полимеров, содержащих группировки, способные поглощать свет с короткой длиной волны. Это цепной процесс, протекающий по радикальному механизму. Фотодеструкция может идти даже при относительно низких температурах. Механизм реакции определяется строением основной цепи полимера и природой боковых хромофорных групп, способных поглощать солнечный свет.

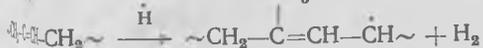
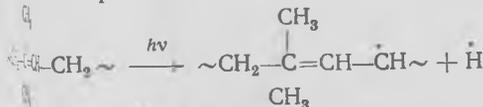
Связи С—С и изолированные двойные С=С не поглощают свет с длиной волны более 190 нм. Поэтому в карбоцепных полимерах под действием света с такой длиной волны возбуждаются и отщепляются боковые группы (чаще водород) и образу-



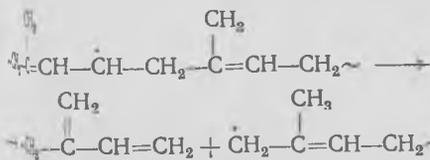
последующие превращения которых могут происходить в результате фотолиза.

В результате протекания цепной реакции, инициированной свободными радикалами, могут изменяться молекулярная масса и свойства полимеров. Например, при действии ультрафиолетового излучения на разбавленные растворы изопропиленовых олигомеров в атмосфере азота уменьшается молекулярная масса олигомеров, а в концентрированных растворах после снижения молекулярной массы наблюдается ее рост, что обусловлено образованием неперекрестимой фракции при соединении макромолекул в сетку. Таким образом, при действии на полимеры ультрафиолетового излучения может происходить не только деструкция, но и сшивание. При действии ультрафиолетового излучения при повышенной температуре (423 К) скорость деструкции олигомеров возрастает (фотолиз).

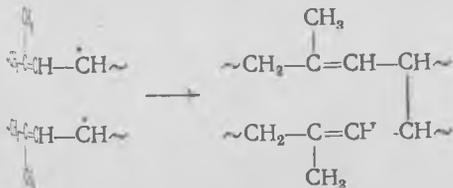
Результаты фотолиза при действии ультрафиолетового света можно рассмотреть на примере полиизопрена. Как уже было сказано выше, процесс начинается с отрыва атома водорода с образованием свободных радикалов:



Возникновение от α-метиленовых групп, где энергия связи C-H уменьшается за счет сопряжения с двойной связью. Образующийся свободный радикал аллильного типа может вызывать деструкцию макромолекулы полиизопрена.



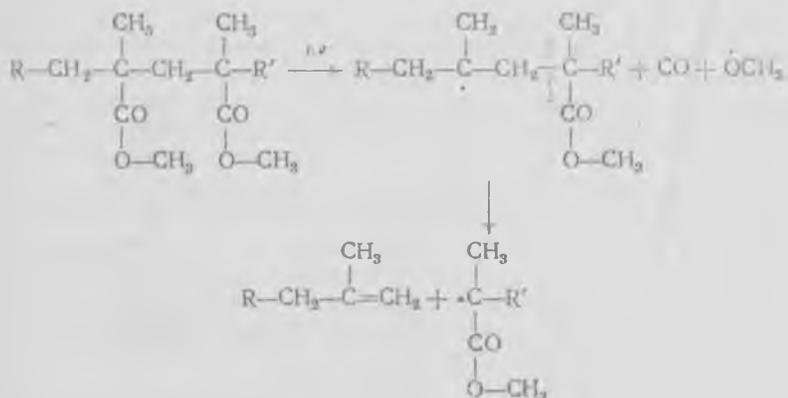
Он может взаимодействовать с другим макро-радикалом, что приводит к сшиванию макромолекул:



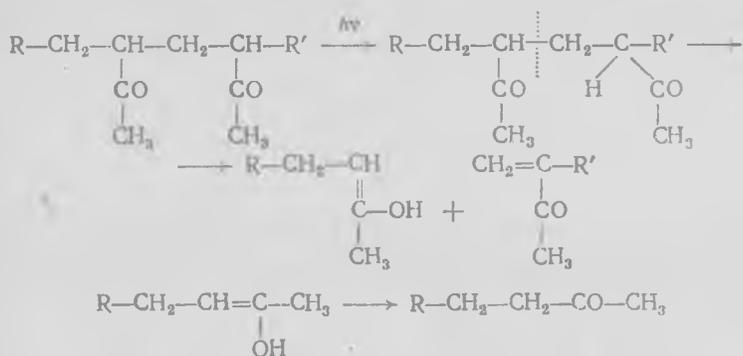
В результате одновременно протекающих процессов деструкции и сшивания не только изменяется средняя молекуляр-

ная масса полимера, но и расширяется его молекулярно-массовое распределение.

Механизм фотодеструкции полимеров, содержащих боковые группы, поглощающие свет (хромофорные группы), зависит от строения этих групп. Так, фотодеструкция полиметилметакрилата протекает по схеме



Даже незначительное изменение строения хромофорных групп приводит к изменению механизма фотодеструкции. Например, деструкция близкого к полиметилметакрилату по строению поливинилметилкетона происходит не только по свободнорадикальному механизму, но и путем внутримолекулярной передачи атома водорода:



При расположении хромофорных групп на небольшом расстоянии друг от друга полимер поглощает меньше света, чем при больших расстояниях между этими группами.

В ряде случаев фотохимические реакции в полимерах (полиолефинах, поливинилхлориде, полистироле) сенсibiliзируются примесями или функциональными группами, возникающими в макроцепях в результате окисления при переработке, хранении

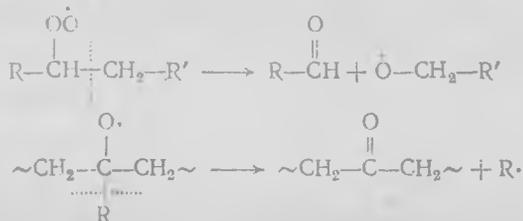
или эксплуатации. Наиболее разрушителен для этих полимеров свет с длиной волны 300—370 нм (300 нм — для полиэтилена, 310 нм — для поливинилхлорида, 318 нм — для полистирола, 370 нм — для полипропилена). Гетероцепные полимеры (например, полиуретаны, полиазины, ароматические полиэферы и амиды), как правило, подвергаются интенсивным фотохимическим превращениям, так как хромофорные группы входят в основную цепь макромолекулы. Целлюлоза при воздействии света с длиной волны меньше 340 нм подвергается фотодеструкции, при воздействии света с длиной волны больше 340 нм — фотодеструкции, окислительной деструкции, гидролизу. Фотохимические процессы в таких полимерах могут инициироваться и развиваться непосредственно в основной цепи.

Эффективность действия света на полимер оценивают величиной квантового выхода — отношения числа квантов, вызывающих деструкцию, к общему числу поглощенных квантов. Квантовый выход разрыва макромолекул при облучении пленок из полимеров обычно значительно шже квантового выхода при облучении растворов.

При облучении твердых материалов действие света обычно ограничивается реакциями на поверхности. Проницаемость света в твердый полимерный материал определяется его оптическими свойствами. Поэтому на скорость фотодеструкции большое влияние оказывает цвет, матовость поверхности. Особенно легко разрушаются при действии света тонкие пленки из полимеров.

В большинстве случаев фотохимическая деструкция сопровождается гидролизом и окислением под действием влаги и кислорода воздуха, активированными светом, что обуславливает весьма сложный характер реакции. В присутствии кислорода резко возрастает скорость деструкции натурального каучука, происходит его фотоокислительная деструкция, которая вызывает изменение цвета, разрушение поверхности, ухудшение механических и других свойств полимеров.

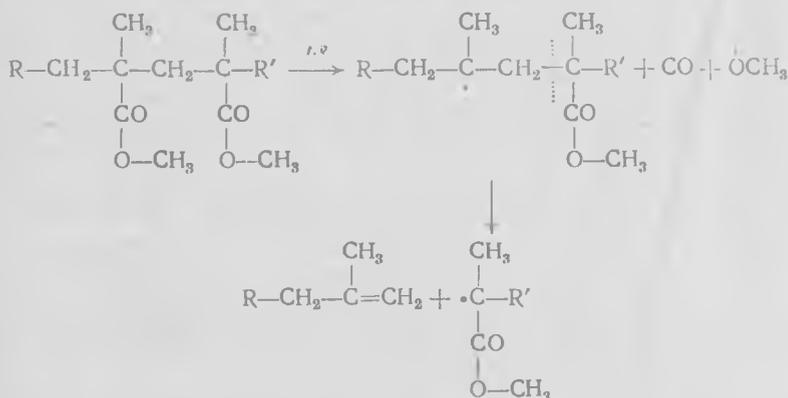
При фотоокислительной деструкции образуются пероксидные макрорадикалы, которые распадаются следующим образом:



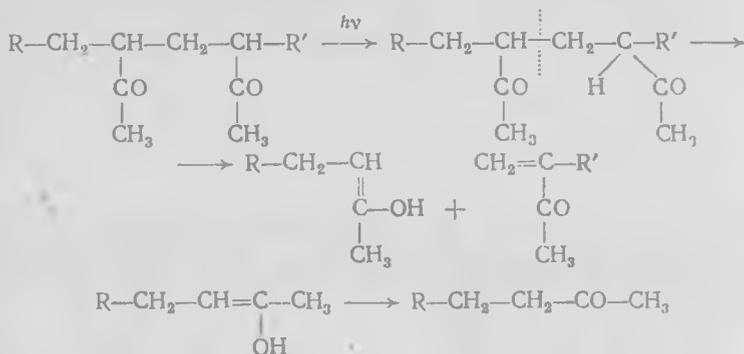
В результате подобных реакций при фотоокислительной деструкции образуются спирты, альдегиды, кетоны, пероксидные и другие соединения.

ная масса полимера, но и расширяется его молекулярно-массовое распределение.

Механизм фотодеструкции полимеров, содержащих боковые группы, поглощающие свет (хромофорные группы), зависит от строения этих групп. Так, фотодеструкция полиметилметакрилата протекает по схеме



Даже незначительное изменение строения хромофорных групп приводит к изменению механизма фотодеструкции. Например, деструкция близкого к полиметилметакрилату по строению поливинилметилкетона происходит не только по свободнорадикальному механизму, но и путем внутримолекулярной передачи атома водорода:



При расположении хромофорных групп на небольшом расстоянии друг от друга полимер поглощает меньше света, чем при больших расстояниях между этими группами.

В ряде случаев фотохимические реакции в полимерах (полиолефинах, поливинилхлориде, полистироле) сенсибилизируются примесями или функциональными группами, возникающими в макроцепях в результате окисления при переработке, хранении

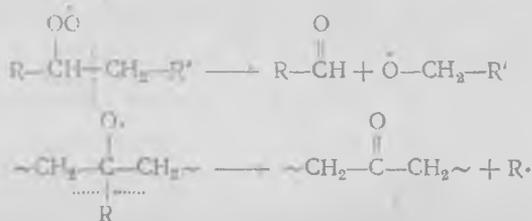
или эксплуатации. Наиболее разрушителен для этих полимеров свет с длиной волны 300—370 нм (300 нм — для полиэтилена, 310 нм — для поливинилхлорида, 318 нм — для полистирола, 370 нм — для полипропилена). Гетероцепные полимеры (например, полиуретаны, полиазины, ароматические полиэфиры и амиды), как правило, подвергаются интенсивным фотохимическим превращениям, так как хромофорные группы входят в основную цепь макромолекулы. Целлюлоза при воздействии света с длиной волны меньше 340 нм подвергается фотодеструкции, при воздействии света с длиной волны больше 340 нм — фотодеструкции, окислительной деструкции, гидролизу. Фотохимические процессы в таких полимерах могут инициироваться и развиваться непосредственно в основной цепи.

Эффективность действия света на полимер оценивают величиной квантового выхода — отношения числа квантов, вызывающих деструкцию, к общему числу поглощенных квантов. Квантовый выход разрыва макромолекул при облучении пленок из полимеров обычно значительно ниже квантового выхода при облучении растворов.

При облучении твердых материалов действие света обычно ограничивается реакциями на поверхности. Проницаемость света в твердый полимерный материал определяется его оптическими свойствами. Поэтому на скорость фотодеструкции большое влияние оказывает цвет, матовость поверхности. Особенно легко разрушаются при действии света тонкие пленки из полимеров.

В большинстве случаев фотохимическая деструкция сопровождается гидролизом и окислением под действием влаги и кислорода воздуха, активированными светом, что обуславливает весьма сложный характер реакции. В присутствии кислорода резко возрастает скорость деструкции натурального каучука, происходит его фотоокислительная деструкция, которая вызывает изменение цвета, разрушение поверхности, ухудшение механических и других свойств полимеров.

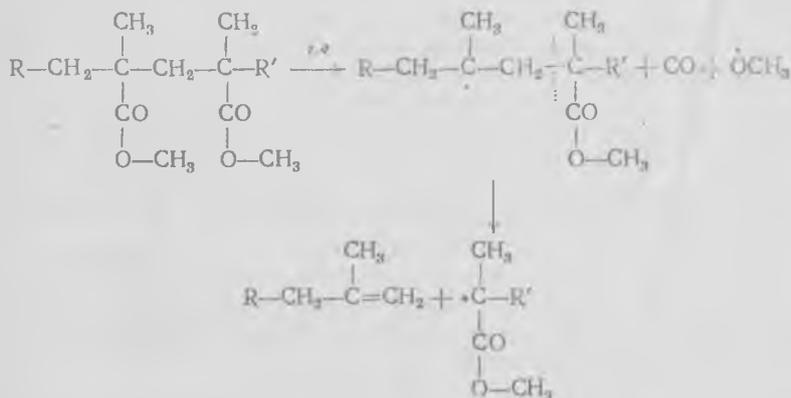
При фотоокислительной деструкции образуются пероксидные макрорадикалы, которые распадаются следующим образом:



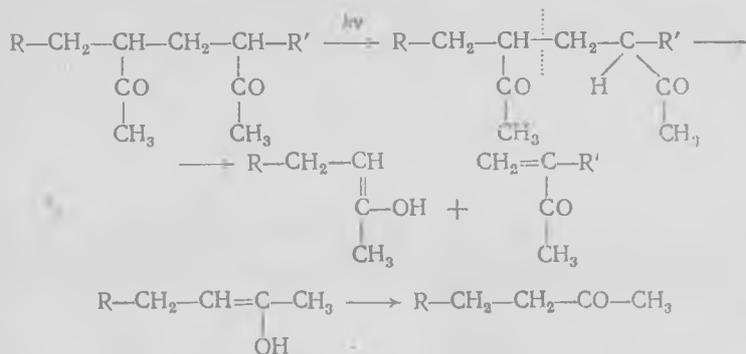
В результате подобных реакций при фотоокислительной деструкции образуются спирты, альдегиды, кетоны, пероксидные и другие соединения.

ная масса полимера, но и расширяется его молекулярно-массовое распределение.

Механизм фотодеструкции полимеров, содержащих боковые группы, поглощающие свет (хромофорные группы), зависит от строения этих групп. Так, фотодеструкция полиметилметакрилата протекает по схеме



Даже незначительное изменение строения хромофорных групп приводит к изменению механизма фотодеструкции. Например, деструкция близкого к полиметилметакрилату по строению поливинилметилкетона происходит не только по свободнорадикальному механизму, но и путем внутримолекулярной передачи атома водорода:



При расположении хромофорных групп на небольшом расстоянии друг от друга полимер поглощает меньше света, чем при больших расстояниях между этими группами.

В ряде случаев фотохимические реакции в полимерах (полиолефинах, поливинилхлориде, полистироле) сенсibiliзируются примесями или функциональными группами, возникающими в макроцепях в результате окисления при переработке, хранении

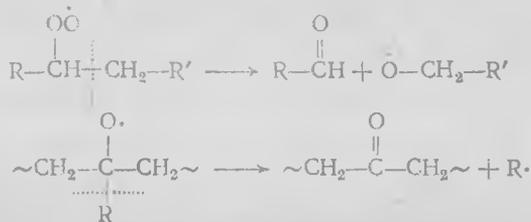
или эксплуатации. Наиболее разрушителен для этих полимеров свет с длиной волны 300—370 нм (300 нм — для полиэтилена, 310 нм — для поливинилхлорида, 318 нм — для полистирола, 370 нм — для полипропилена). Гетероцепные полимеры (например, полиуретаны, полиазины, ароматические полиэфиры и имидамиды), как правило, подвергаются интенсивным фотохимическим превращениям, так как хромофорные группы входят в основную цепь макромолекулы. Целлюлоза при воздействии света с длиной волны менее 340 нм подвергается фотодеструкции, при воздействии света с длиной волны больше 340 нм — фотодеструкции, окислительной деструкции, гидролизу. Фотохимические процессы в таких полимерах могут инициироваться и развиваться непосредственно в основной цепи.

Эффективность действия света на полимер оценивают величиной квантового выхода — отношения числа квантов, вызывающих деструкцию, к общему числу поглощенных квантов. Квантовый выход разрыва макромолекул при облучении пленок из полимеров обычно значительно ниже квантового выхода при облучении растворов.

При облучении твердых материалов действие света обычно ограничивается реакциями на поверхности. Проницаемость света в твердый полимерный материал определяется его оптическими свойствами. Поэтому на скорость фотодеструкции большое влияние оказывает цвет, матовость поверхности. Особенно легко разрушаются при действии света тонкие пленки из полимеров.

В большинстве случаев фотохимическая деструкция сопровождается гидролизом и окислением под действием влаги и кислорода воздуха, активированными светом, что обуславливает весьма сложный характер реакции. В присутствии кислорода резко возрастает скорость деструкции натурального каучука, происходит его фотоокислительная деструкция, которая вызывает изменение цвета, разрушение поверхности, ухудшение механических и других свойств полимеров.

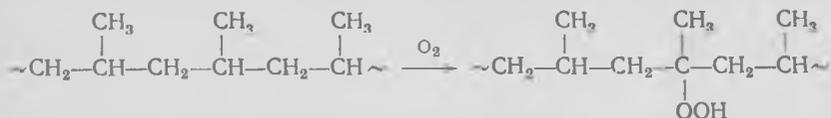
При фотоокислительной деструкции образуются пероксидные макрорадикалы, которые распадаются следующим образом:



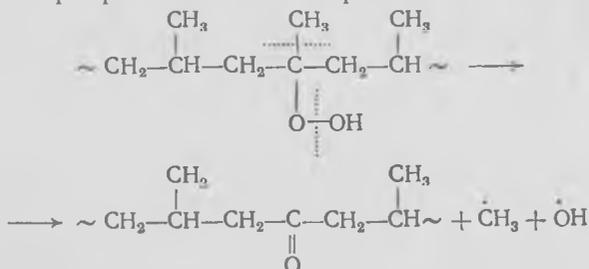
В результате подобных реакций при фотоокислительной деструкции образуются спирты, альдегиды, кетоны, пероксидные и другие соединения.



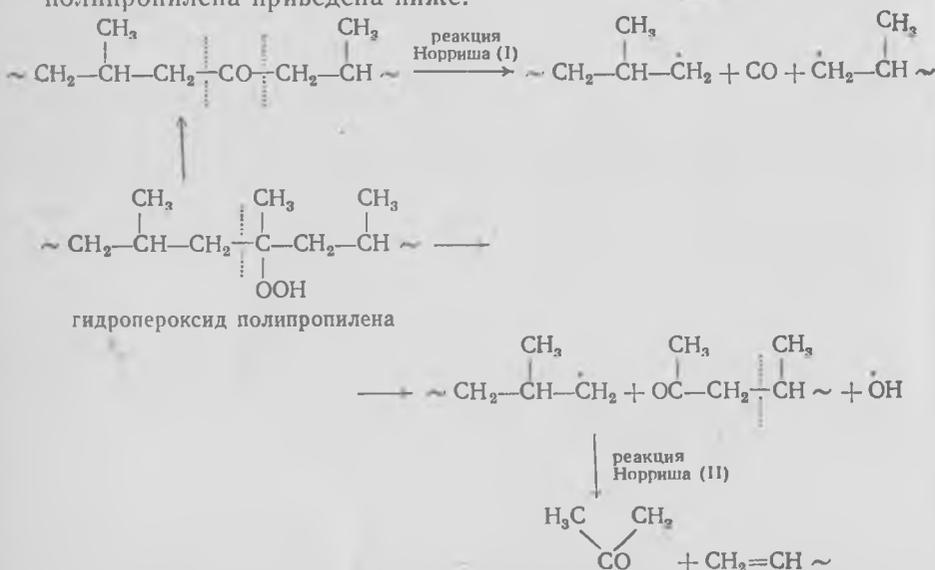
Наиболее полно механизмы фотоокислительной деструкции изучены на примере полиолефинов. Установлено, что деструкция полипропилена начинается с образования гидропероксидов



которые быстро разлагаются с образованием кетонных групп:



Дальнейшая деструкция окисленного полимера протекает по механизму фрагментации Норриша (типа I и II) при комнатной температуре. Общая схема фотодеструкции гидропероксида полипропилена приведена ниже:



Фотодеструкция полиэтилена начинается с поглощения фотона карбонильной группой C=O (образующейся в полиэтилене вследствие окисления при обработке) с последующей деструкцией по реакциям Норриша.

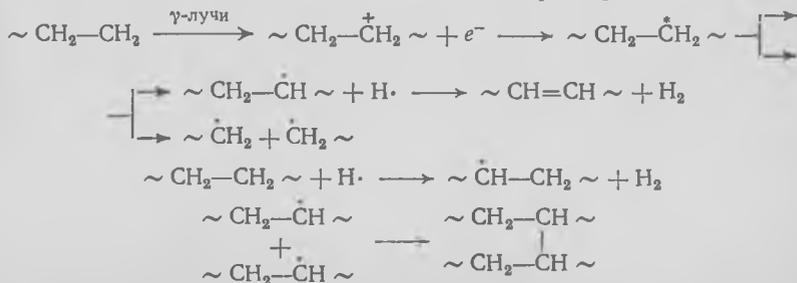
**Радиационная деструкция** (радиолиз) полимеров протекает под влиянием излучений высокой энергии (рентгеновские и  $\gamma$ -лучи, нейтроны, протоны, быстрые электроны,  $\alpha$ -частицы и др.). Энергия этих излучений составляет 9—10 эВ, а энергия химических связей в полимерах — 2,5—4,0 эВ. Поэтому такие излучения способны вызвать разрыв связей, однако это происходит не всегда, поскольку часть энергии рассеивается, например в виде теплоты. Под влиянием ионизирующих излучений в полимерах происходят глубокие структурные и химические изменения. Регулируя интенсивность излучения, можно изменять свойства полимера в заданном направлении, например переводить их в неплавкое, нерастворимое состояние. Так, облученный полиэтилен характеризуется очень высокой термостойкостью, химической стойкостью и другими ценными свойствами.

При действии излучений высокой энергии на полимер происходит разрыв связей основной цепи, отрыв замещающих групп, сшивание и др. В отличие от термодеструкции радиолиз не вызывает деполимеризацию полимера и не является цепным процессом. Радиационная деструкция всегда протекает по закону случая.

Под действием излучений молекулы полимера ионизируются и возбуждаются. Возбужденная молекула может распадаться на радикалы, а выделяющийся при радиолизе вторичный электрон — рекомбинировать с образовавшимся ионом полимера и взаимодействовать с другими молекулами, образуя новые ионы.

Состав и количество продуктов радиационной деструкции зависят от химического строения полимеров. Так, при деструкции полиэтилена, полипропилена, полистирола, полибутадиена основным летучим продуктом деструкции является водород, при деструкции полимерных кислот и сложных эфиров выделяются оксид и диоксид углерода, при радиолизе поливинилхлорида и поливинилиденхлорида — хлорид водорода и хлор.

Как уже было сказано, при радиолизе протекают и деструкция, и сшивание. Это можно видеть на примере полиэтилена:



В большинстве случаев реакции деструкции и сшивания при радиационной деструкции протекают одновременно, но в

зависимости от химического строения полимера одна из них может преобладать. Деструкции подвергаются главным образом полимеры, характеризующиеся низкими теплотами полимеризации: на основе  $\alpha, \alpha$ -замещенных углеводов, имеющие в основной цепи периодически чередующиеся четвертичные углеродные атомы (например, полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- $\alpha$ -метилстирол и др.), галогенсодержащие полимеры, целлюлоза. Полимеры с высокой теплотой полимеризации, малым выходом мономера при нагревании, не имеющие четвертичных атомов углерода в основной цепи, при облучении в основном структурируются (полиэтилен, полибутадиен, полиизопрен, полистирол и др.). Из волокнообразующих полимеров структурируются полиамиды и полиэферы. Особенно устойчивы к радиационным воздействиям полимеры на основе ароматических углеводов, так как бензольные кольца способны поглощать значительную часть энергии излучения. Если бензольные кольца не входят в состав основной цепи полимера, а являются замещающими группами, то их радиационная стойкость проявляется в меньшей степени, и радиолиз вызывает отрыв атомов водорода, особенно  $\alpha$ -водородных атомов, от алифатических групп. Деструкция полимеров с ароматическими заместителями протекает очень медленно. Например, стойкость полистирола к радиационному воздействию в 80—100 раз выше стойкости полиэтилена. Поэтому все вещества, которые вводят в полимеры для защиты от радиационной деструкции (*антирады*), содержат ароматические кольца.

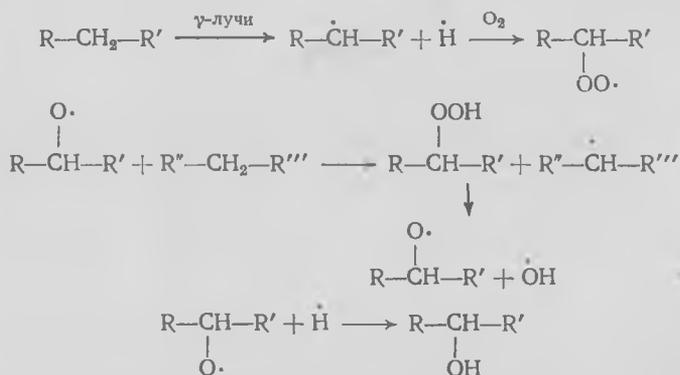
Количественно соотношение реакций деструкции и сшивания при облучении оценивается по радиационно-химическому выходу сшивания ( $G_c$ ) и деструкции ( $G_d$ ), т. е. по числу актов разрыва или сшивания при поглощении 100 эВ энергии излучения. Наибольшим радиационно-химическим выходом деструкции характеризуются целлюлоза ( $G_d > 10$ ), политетрафторэтилен ( $G_d \approx 5,5$ ), полиизобутилен ( $G_d \approx 5$ ). Наиболее стойкие к радиационной деструкции полимеры имеют радиационно-химический выход в пределах до 1,5 (например, полистирол — 0,01, полипропилен — 0,8, полиэтилен — 1,0—1,5). Число разрывов, а также число образующихся поперечных связей прямо пропорционально дозе облучения и не зависит от интенсивности излучения. Поскольку разрыв макромолекул происходит по закону случая, молекулярная масса полимера после облучения при одной и той же дозе не зависит от молекулярно-массового распределения и определяется только химическим строением полимера. Среднечисловая молекулярная масса  $\bar{M}_n$  при радиолизе уменьшается по закону

$$1/\bar{M}_n = 1/\bar{M}_n^0 + 1,04 \cdot 10^{-6} r G_d,$$

где  $\bar{M}_n^0$  — молекулярная масса полимера до облучения;  $r$  — доза облучения;  $G_d$  — радиационно-химический выход.

Образование поперечных связей в облученных полимерах особенно интенсивно развивается после перехода полимера из стеклообразного состояния, в котором он подвергался облучению, в высокоэластическое. Это объясняется подвижностью макромолекул в высокоэластическом состоянии, в результате чего они могут приближаться друг к другу на расстояния, равные длине химических связей между атомами углерода соседних макромолекул.

Радиационная деструкция происходит более интенсивно при повышении температуры, а также в присутствии кислорода воздуха, который в ряде случаев резко ускоряет деструкцию. Например, поливинилиденфторид при облучении в вакууме структурируется, а при облучении на воздухе деструктируется. Радиационное окисление связано с присоединением молекул кислорода к свободным радикалам и образованием пероксидных радикалов. Последующие превращения радикалов приводят к образованию устойчивых высокомолекулярных соединений с кислородсодержащими функциональными группами (карбонильными, карбоксильными, гидроксильными и др.) или низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и др.). Процесс радиационного окисления можно иллюстрировать следующей схемой:



Скорость и интенсивность радиационно-окислительной деструкции существенно зависят от площади поверхности соприкосновения полимера с кислородом, скорости диффузии кислорода и продуктов радиолиза в полимере. После прекращения облучения полимера в нем остаются различные активные частицы — свободные радикалы, ионы, которые вызывают протекание (иногда в течение длительного времени) многочисленных пострадиационных необратимых процессов (окисления, деструкции, сшивания и др.). Например, в полиметилметакрилате при 300 К макрорадикалы сохраняются в течение нескольких месяцев.

зависимости от химического строения полимера одна из них может преобладать. Деструкции подвергаются главным образом полимеры, характеризующиеся низкими теплотами полимеризации: на основе  $\alpha, \alpha$ -замещенных углеводородов, имеющие в основной цепи периодически чередующиеся четвертичные углеродные атомы (например, полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- $\alpha$ -метилстирол и др.), галогенсодержащие полимеры, целлюлоза. Полимеры с высокой теплотой полимеризации, малым выходом мономера при нагревании, не имеющие четвертичных атомов углерода в основной цепи, при облучении в основном структурируются (полиэтилен, полибутадиен, полиизопрен, полистирол и др.). Из волокнообразующих полимеров структурируются полиамиды и полиэферы. Особенно устойчивы к радиационным воздействиям полимеры на основе ароматических углеводородов, так как бензольные кольца способны поглощать значительную часть энергии излучения. Если бензольные кольца не входят в состав основной цепи полимера, а являются замещающими группами, то их радиационная стойкость проявляется в меньшей степени, и радиолиз вызывает отрыв атомов водорода, особенно  $\alpha$ -водородных атомов, от алифатических групп. Деструкция полимеров с ароматическими заместителями протекает очень медленно. Например, стойкость полистирола к радиационному воздействию в 80—100 раз выше стойкости полиэтилена. Поэтому все вещества, которые вводят в полимеры для защиты от радиационной деструкции (*антирады*), содержат ароматические кольца.

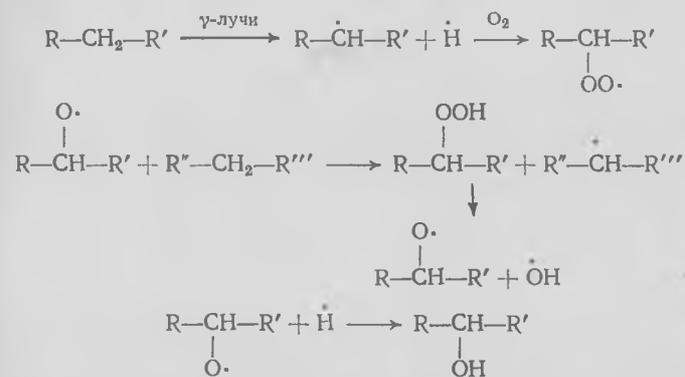
Количественно соотношение реакций деструкции и сшивания при облучении оценивается по радиационно-химическому выходу сшивания ( $G_c$ ) и деструкции ( $G_d$ ), т. е. по числу актов разрыва или сшивания при поглощении 100 эВ энергии излучения. Наибольшим радиационно-химическим выходом деструкции характеризуются целлюлоза ( $G_d > 10$ ), политетрафторэтилен ( $G_d \approx 5,5$ ), полиизобутилен ( $G_d \approx 5$ ). Наиболее стойкие к радиационной деструкции полимеры имеют радиационно-химический выход в пределах до 1,5 (например, полистирол — 0,01, полипропилен — 0,8, полиэтилен — 1,0—1,5). Число разрывов, а также число образующихся поперечных связей прямо пропорционально дозе облучения и не зависит от интенсивности излучения. Поскольку разрыв макромолекул происходит по закону случая, молекулярная масса полимера после облучения при одной и той же дозе не зависит от молекулярно-массового распределения и определяется только химическим строением полимера. Среднечисловая молекулярная масса  $\bar{M}_n$  при радиолизе уменьшается по закону

$$1/\bar{M}_n = 1/\bar{M}_n^0 + 1,04 \cdot 10^{-6} r G_d,$$

где  $\bar{M}_n^0$  — молекулярная масса полимера до облучения;  $r$  — доза облучения;  $G_d$  — радиационно-химический выход.

Образование поперечных связей в облученных полимерах особенно интенсивно развивается после перехода полимера из стеклообразного состояния, в котором он подвергался облучению, в высокоэластическое. Это объясняется подвижностью макромолекул в высокоэластическом состоянии, в результате чего они могут приближаться друг к другу на расстояния, равные длине химических связей между атомами углерода соседних макромолекул.

Радиационная деструкция происходит более интенсивно при повышении температуры, а также в присутствии кислорода воздуха, который в ряде случаев резко ускоряет деструкцию. Например, поливинилиденфторид при облучении в вакууме структурируется, а при облучении на воздухе деструктурируется. Радиационное окисление связано с присоединением молекул кислорода к свободным радикалам и образованием пероксидных радикалов. Последующие превращения радикалов приводят к образованию устойчивых высокомолекулярных соединений с кислородсодержащими функциональными группами (карбонильными, карбоксильными, гидроксильными и др.) или низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и др.). Процесс радиационного окисления можно иллюстрировать следующей схемой:



Скорость и интенсивность радиационно-окислительной деструкции существенно зависят от площади поверхности соприкосновения полимера с кислородом, скорости диффузии кислорода и продуктов радиолиза в полимере. После прекращения облучения полимера в нем остаются различные активные частицы — свободные радикалы, ионы, которые вызывают протекание (иногда в течение длительного времени) многочисленных пострадиационных необратимых процессов (окисления, деструкции, сшивания и др.). Например, в полиметилметакрилате при 300 К макрорадикалы сохраняются в течение нескольких месяцев.

**Механическая деструкция.** В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем (вальцевание, измельчение, прессование, каландрование) возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к разрыву макромолекул. То же наблюдается и при эксплуатации полимерных материалов под действием механических напряжений. Разрыв макромолекул приводит к образованию макрорадикалов, способных инициировать различные химические реакции в полимерах, которые называются *механохимическими*.

Разрыв изолированной макромолекулы при механическом воздействии (*механокрекинг*) происходит вследствие того, что приложенное напряжение превышает прочность химической связи между атомами основной цепи, величина которой находится в пределах 4—6 Н/связь. В полимере напряжения, возникающие при деформации, распределяются не только на химические валентные связи основной цепи, но и на межмолекулярные связи между цепями. Если бы все макромолекулы были распрямлены и уложены параллельно друг другу, то при деформации такого пучка они испытывали бы почти одинаковое напряжение, были бы равномерно нагружены и для их разрыва потребовались бы очень большие напряжения, превосходящие средние напряжения, возникающие при переработке и эксплуатации. Однако в реальных условиях различные макромолекулы и даже участки одной и той же макромолекулы расположены в различных направлениях относительно направления действующей силы. Вследствие этого, а также различной подвижности сегментов, наличия сил внутреннего трения или межмолекулярного взаимодействия, тепловых флуктуаций при деформации полимерных материалов их отдельные структурные элементы испытывают различное напряжение. В какой-то точке это напряжение может превысить критическое напряжение, равное прочности химической связи цепи, вследствие чего эта связь рвется.

В отличие от деструкции под влиянием теплового или радиационного воздействия механическая деструкция не затрагивает замещающих групп или атомов, концевых звеньев.

Количественной мерой механодеструкции является степень деструкции, пропорциональная числу разрывов в макромолекуле. Скорость механодеструкции характеризуют увеличением числа макромолекул в исходном объеме полимера в единицу времени. Увеличение числа макромолекул  $x$  в системе совпадает с количеством связей, разорванных за период времени  $t$ :

$$x = \frac{N_A}{m} \left( \frac{1}{\bar{n}_t} - \frac{1}{\bar{n}_0} \right),$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $m$  — молекулярная масса мономерного звена;  $\bar{n}_0$ ,  $\bar{n}_t$  — среднечисловая степень полимеризации до начала деструкции и в момент времени  $t$ .

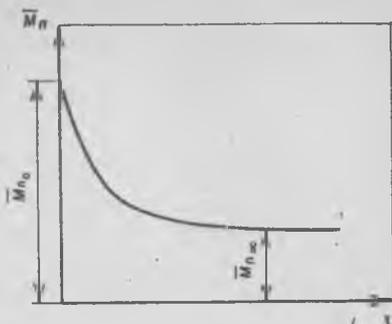
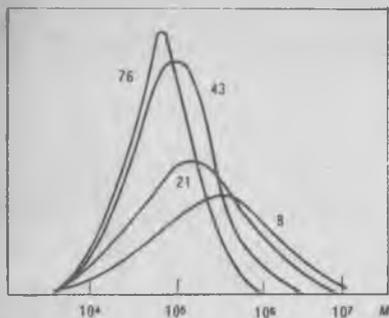


Рис. 3.7. Влияние продолжительности механической деструкции натурального каучука на молекулярно-массовое распределение (цифры у кривых — продолжительность вальцевания в мин,  $n$  — относительное содержание фракций с данной молекулярной массой)

Рис. 3.8. Зависимость молекулярной массы от продолжительности механической обработки полимера

В процессе механодеструкции происходит постепенное снижение степени полимеризации. Степень полимеризации, при которой деструкция резко замедляется или прекращается, называется пределом деструкции. Предел деструкции для многих полимеров составляет 100—1000 звеньев. Кроме того, происходит выравнивание длин макромолекул и, следовательно, сужение молекулярно-массового распределения (рис. 3.7). Минимальная предельная молекулярная масса определяется соотношением энергий химических связей макромолекулы и межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое значение имеет вид механического воздействия, величина прилагаемой нагрузки, температура и характер среды. Увеличение степени асимметрии, жесткости и плотности упаковки макромолекул и концентрации раствора благоприятствуют механическому крекингу полимеров. И наоборот, повышение гибкости и подвижности тормозит этот процесс.

Влияние продолжительности механодеструкции на молекулярную массу показано на рис. 3.8. Из рисунка видно, что существует четкая взаимосвязь между изменением молекулярной массы и временем механического воздействия. Поэтому характеристиками степени механической деструкции могут служить также и величины  $\varphi_1$ — $\varphi_3$ :

$$\varphi_1 = (M_0 - M_t) / (M_0 - M_\infty); \quad \varphi_2 = \varphi_1 (M_\infty / M_t); \quad \varphi_3 = M_\infty / M_t,$$

где  $M_0$ ,  $M_t$  — молекулярные массы в начальный момент и момент  $t$ ;  $M_\infty$  — молекулярная масса, соответствующая пределу деструкции.

**Механическая деструкция.** В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем (вальцевание, измельчение, прессование, каландрование) возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к разрыву макромолекул. То же наблюдается и при эксплуатации полимерных материалов под действием механических напряжений. Разрыв макромолекул приводит к образованию макрорадикалов, способных инициировать различные химические реакции в полимерах, которые называются *механохимическими*.

Разрыв изолированной макромолекулы при механическом воздействии (*механокрекинг*) происходит вследствие того, что приложенное напряжение превышает прочность химической связи между атомами основной цепи, величина которой находится в пределах 4—6 Н/связь. В полимере напряжения, возникающие при деформации, распределяются не только на химические валентные связи основной цепи, но и на межмолекулярные связи между цепями. Если бы все макромолекулы были распрямлены и уложены параллельно друг другу, то при деформации такого пучка они испытывали бы почти одинаковое напряжение, были бы равномерно нагружены и для их разрыва потребовались бы очень большие напряжения, превосходящие средние напряжения, возникающие при переработке и эксплуатации. Однако в реальных условиях различные макромолекулы и даже участки одной и той же макромолекулы расположены в различных направлениях относительно направления действующей силы. Вследствие этого, а также различной подвижности сегментов, наличия сил внутреннего трения или межмолекулярного взаимодействия, тепловых флуктуаций при деформации полимерных материалов их отдельные структурные элементы испытывают различное напряжение. В какой-то точке это напряжение может превысить критическое напряжение, равное прочности химической связи цепи, вследствие чего эта связь рвется.

В отличие от деструкции под влиянием теплового или радиационного воздействия механическая деструкция не затрагивает замещающих групп или атомов, концевых звеньев.

Количественной мерой механодеструкции является степень деструкции, пропорциональная числу разрывов в макромолекуле. Скорость механодеструкции характеризуют увеличением числа макромолекул в исходном объеме полимера в единицу времени. Увеличение числа макромолекул  $x$  в системе совпадает с количеством связей, разорванных за период времени  $t$ :

$$x = \frac{N_A}{m} \left( \frac{1}{\bar{n}_t} - \frac{1}{\bar{n}_0} \right),$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $m$  — молекулярная масса мономерного звена;  $\bar{n}_0$ ,  $\bar{n}_t$  — среднечисловая степень полимеризации до начала деструкции и в момент времени  $t$ .

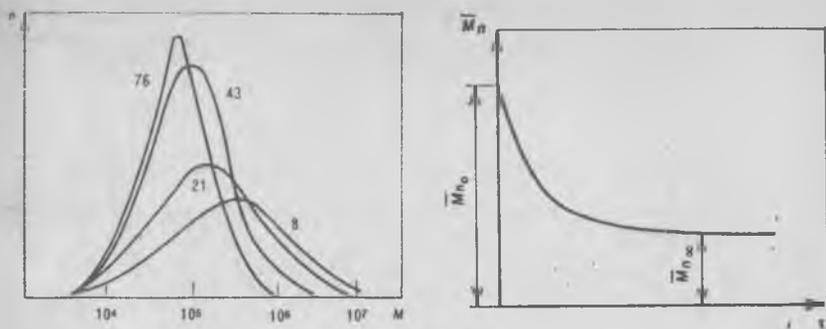


Рис. 3.7. Влияние продолжительности механической деструкции натурального каучука на молекулярно-массовое распределение (цифры у кривых — продолжительность вальцевания в мин,  $n$  — относительное содержание фракций с данной молекулярной массой)

Рис. 3.8. Зависимость молекулярной массы от продолжительности механической обработки полимера

В процессе механодеструкции происходит постепенное снижение степени полимеризации. Степень полимеризации, при которой деструкция резко замедляется или прекращается, называется пределом деструкции. Предел деструкции для многих полимеров составляет 100—1000 звеньев. Кроме того, происходит выравнивание длин макромолекул и, следовательно, сужение молекулярно-массового распределения (рис. 3.7). Минимальная предельная молекулярная масса определяется соотношением энергий химических связей макромолекулы и межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое значение имеет вид механического воздействия, величина прилагаемой нагрузки, температура и характер среды. Увеличение степени асимметрии, жесткости и плотности упаковки макромолекул и концентрации раствора благоприятствуют механическому крекингу полимеров. И наоборот, повышение гибкости и подвижности тормозит этот процесс.

Влияние продолжительности механодеструкции на молекулярную массу показано на рис. 3.8. Из рисунка видно, что существует четкая взаимосвязь между изменением молекулярной массы и временем механического воздействия. Поэтому характеристиками степени механической деструкции могут служить также и величины  $\varphi_1$ — $\varphi_3$ :

$$\varphi_1 = (M_0 - M_t) / (M_0 - M_\infty); \quad \varphi_2 = \varphi_1 (M_\infty / M_t); \quad \varphi_3 = M_\infty / M_t,$$

где  $M_0$ ,  $M_t$  — молекулярные массы в начальный момент и момент  $t$ ;  $M_\infty$  — молекулярная масса, соответствующая пределу деструкции.

**Механическая деструкция.** В процессе механической переработки полимеров или их смесей с наполнителем (вальцевание, измельчение, прессование, каландрование) возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к разрыву макромолекул. То же наблюдается и при эксплуатации полимерных материалов под действием механических напряжений. Разрыв макромолекул приводит к образованию макрорадикалов, способных инициировать различные химические реакции в полимерах, которые называются *механохимическими*.

Разрыв изолированной макромолекулы при механическом воздействии (*механокрекинг*) происходит вследствие того, что приложенное напряжение превышает прочность химической связи между атомами основной цепи, величина которой находится в пределах 4—6 Н/связь. В полимере напряжения, возникающие при деформации, распределяются не только на химические валентные связи основной цепи, но и на межмолекулярные связи между цепями. Если бы все макромолекулы были распрямлены и уложены параллельно друг другу, то при деформации такого пучка они испытывали бы почти одинаковое напряжение, были бы равномерно нагружены и для их разрыва потребовались бы очень большие напряжения, превосходящие средние напряжения, возникающие при переработке и эксплуатации. Однако в реальных условиях различные макромолекулы и даже участки одной и той же макромолекулы расположены в различных направлениях относительно направления действующей силы. Вследствие этого, а также различной подвижности сегментов, наличия сил внутреннего трения или межмолекулярного взаимодействия, тепловых флуктуаций при деформации полимерных материалов их отдельные структурные элементы испытывают различное напряжение. В какой-то точке это напряжение может превысить критическое напряжение, равное прочности химической связи цепи, вследствие чего эта связь рвется.

В отличие от деструкции под влиянием теплового или радиационного воздействия механическая деструкция не затрагивает замещающих групп или атомов, концевых звеньев.

Количественной мерой механодеструкции является степень деструкции, пропорциональная числу разрывов в макромолекуле. Скорость механодеструкции характеризуют увеличением числа макромолекул в исходном объеме полимера в единицу времени. Увеличение числа макромолекул  $x$  в системе совпадает с количеством связей, разорванных за период времени  $t$ :

$$x = \frac{N_A}{m} \left( \frac{1}{\bar{n}_t} - \frac{1}{\bar{n}_0} \right),$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $m$  — молекулярная масса мономерного звена;  $\bar{n}_0$ ,  $\bar{n}_t$  — среднечисловая степень полимеризации до начала деструкции и в момент времени  $t$ .

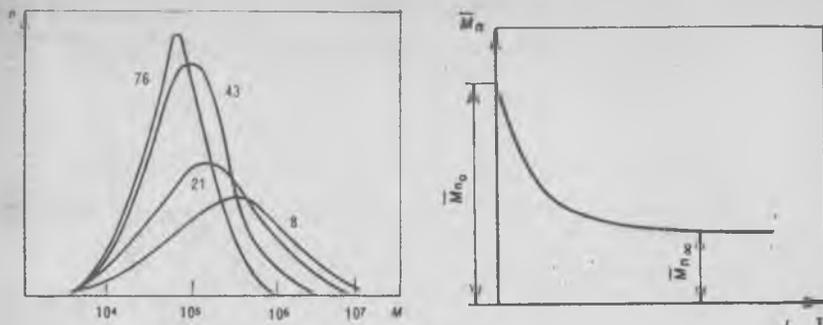


Рис. 3.7. Влияние продолжительности механической деструкции натурального каучука на молекулярно-массовое распределение (цифры у кривых — продолжительность вальцевания в мин,  $n$  — относительное содержание фракций с данной молекулярной массой)

Рис. 3.8. Зависимость молекулярной массы от продолжительности механической обработки полимера

В процессе механодеструкции происходит постепенное снижение степени полимеризации. Степень полимеризации, при которой деструкция резко замедляется или прекращается, называется пределом деструкции. Предел деструкции для многих полимеров составляет 100—1000 звеньев. Кроме того, происходит выравнивание длин макромолекул и, следовательно, сужение молекулярно-массового распределения (рис. 3.7). Минимальная предельная молекулярная масса определяется соотношением энергий химических связей макромолекулы и межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, большое значение имеет вид механического воздействия, величина прилагаемой нагрузки, температура и характер среды. Увеличение степени асимметрии, жесткости и плотности упаковки макромолекул и концентрации раствора благоприятствуют механическому крекингу полимеров. И наоборот, повышение гибкости и подвижности тормозит этот процесс.

Влияние продолжительности механодеструкции на молекулярную массу показано на рис. 3.8. Из рисунка видно, что существует четкая взаимосвязь между изменением молекулярной массы и временем механического воздействия. Поэтому характеристиками степени механической деструкции могут служить также и величины  $\varphi_1$ — $\varphi_3$ :

$$\varphi_1 = (M_0 - M_t) / (M_0 - M_\infty); \quad \varphi_2 = \varphi_1 (M_\infty / M_t); \quad \varphi_3 = M_\infty / M_t,$$

где  $M_0$ ,  $M_t$  — молекулярные массы в начальный момент и момент  $t$ ;  $M_\infty$  — молекулярная масса, соответствующая пределу деструкции.

Ниже приведены значения степени деструкции полистирола при его измельчении в атмосфере азота при низких температурах в зависимости от исходной молекулярной массы при  $M_\infty = 700$  и  $M_t = 30\,000$ :

	240 000	93 000	34 000
$\varphi_1$	0,900	0,730	0,148
$\varphi_2$	0,210	0,170	0,035
$\varphi_3$	0,234	0,234	0,234

Скорость механической деструкции можно вычислить следующим образом:

$$v_{мд} = \frac{2k_{мд}N_A}{M_\infty} \cdot \frac{Ae^{-kt}}{Ae^{-kt} + M_\infty},$$

где  $k_{мд}$  — константа скорости механодеструкции;  $A = M_0 - M_\infty$ .

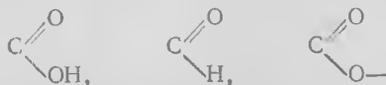
Как уже было сказано, механокрекинг приводит к образованию свободных радикалов с локализацией неспаренного электрона в зоне разрыва. Эти радикалы крайне неустойчивы и могут существовать только при очень низких температурах. Число свободных (первичных) радикалов  $Z$  равно:

$$Z = 2m_d N_A \left( \frac{1}{M_{св}} - \frac{1}{M_0} \right)$$

(где  $m_d$  — масса деструктируемого полимера).

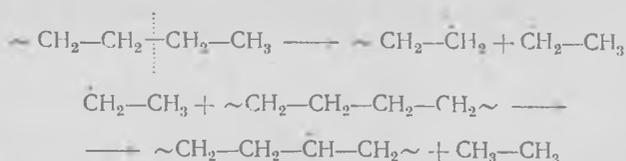
Стабилизация свободных радикалов может происходить в результате рекомбинации первичных радикалов, миграции неспаренных электронов по цепи или между цепями (межцепной обмен) и т. д. Миграция неспаренных электронов по цепи приводит, как правило, к образованию разветвленных и сшитых структур, поскольку вторичные радикалы участвуют в реакциях роста цепи. В реальных условиях макрорадикалы вступают в реакции друг с другом и с примесями.

Обрыв цепи при механической деструкции может происходить при взаимодействии свободных радикалов со специальными добавками, являющимися акцепторами свободных радикалов. Они могут стабилизировать свободный радикал или сделать его менее активным. Подобными свойствами обладает кислород. При обрыве цепи за счет взаимодействия с кислородом в системе могут появиться группы, содержащие кислород, например:

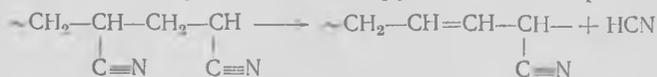


Такие группы были обнаружены в полиэтилене после его одноосного растяжения, в каучуках после их измельчения и в других случаях.

Следствием механокрекинга также является отщепление мономеров и других низкомолекулярных веществ, например выделение этана при механодеструкции полиэтилена:



образование HCN при механодеструкции полиакрилонитрила:



Механодеструкция полимеров сопровождается эмиссией электронов, люминесценцией, а в среде, где возможно торможение электронов, появлением рентгеновского излучения. Эти процессы, в частности эмиссия электронов, приводят к появлению в макромолекулах довольно стабильных активных центров, которые существенно повышают активность полимера в последующих реакциях, например окисления, структурирования. В частности, такое явление было обнаружено при высокоскоростном деформировании каучуков и при их измельчении.

Таким образом, следствием механодеструкции полимеров является снижение молекулярной массы, появление новых концевых групп, образование разветвленных и сшитых структур, выделение низкомолекулярных веществ, механоактивация. Среди наиболее важных факторов, влияющих на механическую деструкцию, можно выделить физическое состояние полимера (см. гл. 4) в момент деструкции; структуру макромолекул на молекулярном и надмолекулярном уровнях; условия проведения процесса (температура, скорость воздействия, среда, наличие примесей и др.).

Вероятность механокрекинга определяется соотношением суммы энергий межмолекулярных взаимодействий ( $\Sigma E_{mc}$ ) и энергии химических связей ( $E_{xc}$ ) основной цепи. При условии  $\Sigma E_{mc} \gg E_{xc}$  разрушению будут подвергаться в первую очередь химические связи, т. е. вероятность механокрекинга высока. Если же  $\Sigma E_{mc} < E_{xc}$ , то разрыв макромолекул практически не должен наблюдаться, поскольку при этих условиях более вероятно скольжение молекул относительно друг друга.

Наибольшее межмолекулярное взаимодействие наблюдается у полимеров в стеклообразном состоянии, меньшее — в высокоэластичном, ничтожно малое — в вязкотекучем. Поэтому механодеструкция в наибольшей степени подвержены полимеры в стеклообразном состоянии, в меньшей — в высокоэластичном, в вязкотекучем теоретически механодеструкция не должна

наблюдаться вообще. Однако на практике при переработке полимеров в вязкотекучем состоянии механокрекинг часто имеет место. Это обычно обусловлено либо полидисперсностью полимера, т. е. наличием макромолекул большой длины и, следовательно, имеющих более высокие температуры течения, чем температура переработки, либо влиянием больших скоростей деформации, приводящих к переходу полимера в другое физическое состояние. В общем случае справедливо положение: механокрекинг начинается с момента потери полимером текучести.

Влияние химической природы полимера, определяющей энергию химических связей в цепи, уровень внутри- и межмолекулярных взаимодействий, совершенно очевидно: вероятность механодеструкции снижается с ростом энергии химических связей в основной цепи. Так, в ряду карбоцепных полимеров полиэтилен — полипропилен — полиизобутилен наибольшая степень деструкции наблюдается у полиизобутилена, что связано с наличием четвертичного атома углерода, который обуславливает меньшую энергию связи в цепи. Этим же (т. е. наличием участков с пониженной энергией) обусловлены высокие скорость и степень деструкции полиизопрена, в котором низкой энергией характеризуются связи между  $\alpha$ -метиленовыми группами.

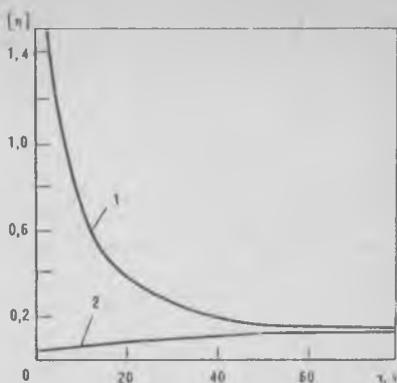
Увеличение плотности энергии когезии приводит, как правило, к увеличению степени и скорости деструкции. Это убедительно иллюстрирует изменение твердости при пластикации (технологический прием целенаправленного снижения молекулярной массы полимера механической деструкцией в присутствии акценторов свободных радикалов) сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК) при различном их соотношении:

Содержание НАК, масс. ч.	18	26	40
Параметр растворимости, (кДж/моль) <sup>1/2</sup>	18,1	18,9	20,2
$T_5/T_0$	0,85	0,80	0,70
$T_\infty$	0,70	0,60	0,23

Примечание.  $T_0$  и  $T_5$  — твердость первоначальная и через 5 мин пластикации;  $T_\infty$  — значение твердости, соответствующее пределу деструкции.

Разветвленность макромолекул также влияет на механодеструкцию. Так, разветвленные макромолекулы деструктируются легче, чем линейные, поскольку точки ветвления (а это, как правило, третичный или четвертичный атом углерода) являются дефектными участками, по которым начинается механокрекинг. Например, линейные полибутадиены (СКД-1, СКЛД) не деструктируются при обработке на вальцах в отличие от полибутадиенов разветвленной структуры.

Рис. 3.9. Изменение характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов желатина (1) и казеина (2) при механодеструкции



Влияние конформации макромолекулы на механическую деструкцию можно проследить на примере полимеров класса полипептидов — желатина и казеина (рис. 3.9). Цепи желатина имеют асимметричную трехспиральную конформацию, а макромолекула казеина

характеризуется глобулярной конформацией. Из рисунка видно, что более жесткий полимер деструктируется интенсивнее. Одной из причин этого может быть большее число межмолекулярных связей в случае спиральной конформации, что способствует механодеструкции.

Механическая деструкция протекает по-разному в зависимости от того, находится ли полимер в аморфном, кристаллическом или аморфно-кристаллическом состоянии. В кристаллических полимерах, почти не содержащих дефектов структуры, напряжения при деформации равномерно распределяются по всем связям, и деструкция происходит при более высоких напряжениях, чем в аморфных. В аморфно-кристаллических полимерах ввиду высокой дефектности кристаллов при механическом воздействии первоначальным актом является разрушение кристаллических областей (своеобразное плавление), а затем разрушение аморфной структуры. Это было обнаружено при диспергировании кристаллического полиэтилена при низких температурах. Степень деструкции таких полимеров несколько выше, чем аморфных. Например, при измельчении закристаллизованного полихлоропрена степень деструкции выше, чем при измельчении в тех же условиях аморфного образца (рис. 3.10).

Поскольку в закристаллизованных полимерах дефекты сосредоточены на границе раздела кристалл — аморфная часть, то механокрекинг прежде всего затрагивает эту область, т. е. идет по «проходным» цепям в граничных областях. Это также может служить причиной более высокой степени деструкции аморфно-кристаллических образцов.

Для большинства полимеров скорость механодеструкции, характеризуемая повышением пластичности, снижается с ростом температуры (рис. 3.11). Это связано с уменьшением плотности энергии когезии по мере роста температуры и повы-

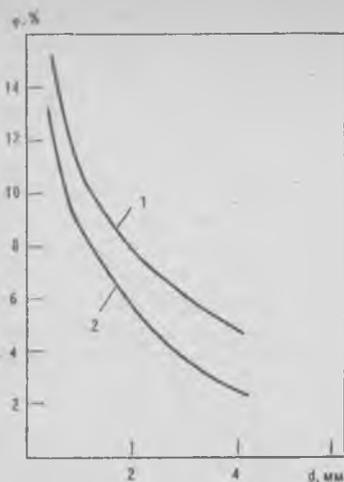


Рис. 3.10. Изменение степени деструкции  $\phi$  закристаллизованного (1) и аморфного (2) полихлоропрена при измельчении ( $d$  — размер частиц)



Рис. 3.11. Влияние температуры на изменение пластичности  $\Delta P$  при механической (1) и термоокислительной (2) деструкции

шением вероятности проскальзывания макромолекул; при температуре, близкой к температуре текучести, механокрекинга практически не наблюдается.

На протекание механодеструкции большое влияние оказывает среда, в которой происходит процесс. Особенно интенсивно протекает деструкция в среде кислорода из-за образования пероксидных радикалов, которые принимают участие в дальнейших реакциях окисления. На рис. 3.12 показано изменение пластичности при пластикации натурального каучука в различных средах. Наименьшая деструкция наблюдается в среде азота. Характер среды предопределяет и температурную зависимость механодеструкции. В среде инертного газа пластичность незначительно и монотонно убывает до 110—130 °С (т. е. до температурной области вязкого течения). В среде же, содержащей кислород, деструкция подчиняется закономерностям процесса термоокисления, для которого характерен положительный температурный коэффициент. В результате наложения двух процессов (механодеструкции и термоокисления) температурная зависимость изменения свойств в результате деструкции описывается кривой с минимумом в области температур, близких к температуре вязкого течения.

Если механические напряжения не вызывают разрыва макромолекул, они могут активировать химические реакции в полимерах. Так, эластомеры быстро разрушаются в присутствии

небольших количеств озона, если они находятся в растянутом состоянии. При многократном приложении напряжения быстрее протекает окисление полимеров.

В ряде случаев механическую деструкцию полимеров проводят целенаправленно для придания полимерным материалам требуемых технологических свойств. Механическим разрушением макромолекул в присутствии акцепторов свободных радикалов снижают среднюю молекулярную массу полимеров, облегчая их смешение с компонентами, входящими в состав различных полимерных композиций, а также получение концентрированных растворов более низкой вязкости, формование изделий из расплавов. Этот же процесс лежит в основе получения некоторых блок- и привитых сополимеров. Акцепторами свободных радикалов, кроме кислорода, могут служить меркаптаны, хиноны, дисульфиды и др. (рис. 3.13).

С рассмотренными выше деструктивными процессами связано явление *абляции* полимерных материалов, заключающееся в постепенном разрушении (термоокислительная и термическая

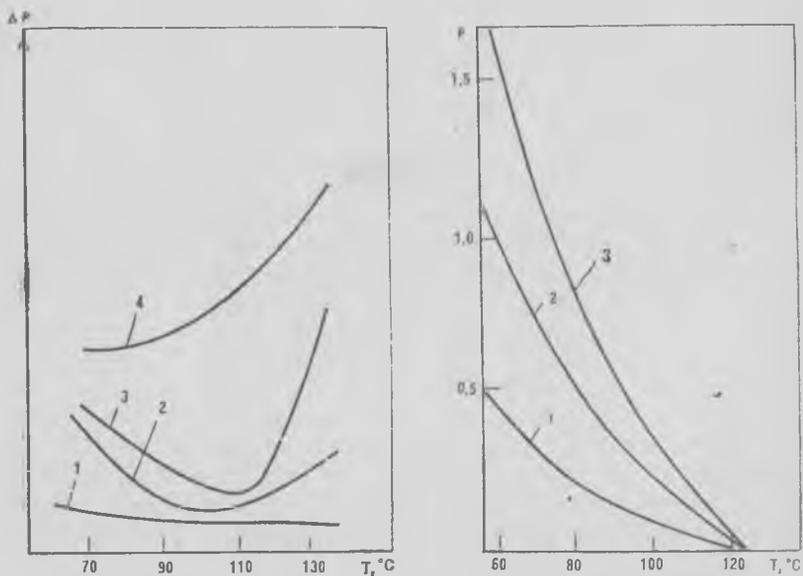


Рис. 3.12. Изменение пластичности  $\Delta P$  натурального каучука в процессе пластикации в различных средах:

1 — азот; 2 — воздух; 3 — кислород; 4 — озон

Рис. 3.13. Влияние различных акцепторов на пластикацию ( $p$  — относительная эффективность пластикации) натурального каучука при различных температурах в среде азота:

1 — тифенол; 2 — бензохинон; 3 — азобензол

деструкция) и уносе (механохимическая деструкция и эрозия) поверхностных слоев материала под термическим и абразивным воздействием горячего газового потока, обладающего агрессивными свойствами и иногда содержащего взвешенные твердые частицы.

### 3.5. СТАРЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрение различных реакций полимеров приводит к выводу, что часть из них играет положительную роль и может быть использована на практике. Так, как мы уже говорили, механическую деструкцию в присутствии кислорода воздуха или других акцепторов свободных радикалов используют для пластикации полимеров с целью облегчения их переработки, для получения привитых и блок-сополимеров; реакции сшивания макромолекул приводят к образованию пространственно-сшитых структур, отличающихся от линейных значительно более высокими механическими показателями и повышенной термостойкостью. Однако в большинстве случаев реакции деструкции приводят к нежелательному уменьшению молекулярной массы, сопровождающемуся резким снижением механических показателей, появлением текучести при низких температурах и пр. В процессе хранения и эксплуатации изделий из полимеров под действием света, тепла, радиоактивных излучений, кислорода может происходить излишне глубокое сшивание макромолекул, которое также является причиной ухудшения свойств полимеров: появляются хрупкость, жесткость, резко снижается способность к кристаллизации. Это приводит к потере работоспособности изделий из полимеров. Изменение свойств полимеров под действием различных физических и химических факторов в процессе переработки, хранения и эксплуатации изделий из полимеров называется *старением*.

В реальных условиях полимерные материалы и изделия из них обычно подвергаются комбинированному воздействию различных факторов. Так, только при атмосферном старении, которому подвержены многие материалы и изделия при хранении и эксплуатации, на них одновременно воздействуют свет, тепло, кислород воздуха, перепады температур и т. д. Выявить результат воздействия каждого фактора практически невозможно, что сильно усложняет изучение старения и разработку методов защиты полимеров от вредных воздействий — методов *стабилизации* полимеров.

Основной способ стабилизации — введение в полимер специальных добавок (*стабилизаторов, ингибиторов*), замедляющих старение. Роль стабилизаторов сводится либо к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимо-

действию молекул стабилизатора с растущими радикалами и переводу их в неактивную форму.

Известно много веществ, используемых в качестве стабилизаторов. В каждом конкретном случае при выборе стабилизатора учитывают его эффективность, технологичность применения, влияние на свойства изделия, токсичность, стоимость и другие факторы. В зависимости от назначения стабилизаторов различают антиоксиданты, светостабилизаторы, антирады и др.

Стабилизаторы, применяемые для замедления окислительной деструкции, называются *антиоксидантами*. В качестве антиоксидантов используют фенолы, ароматические амины, сульфиды, меркаптаны и др. Они ингибируют цепной процесс окисления двумя путями: либо обрывают цепь окисления, т. е. взаимодействуют со свободными радикалами на стадии их образования (антиоксиданты аминного и фенольного типа), либо предотвращают разложение гидропероксидов по радикальному механизму (сульфиды, тиофосфаты и др.). Антиоксиданты первой группы имеют в молекуле подвижный атом водорода, энергия связи которого с углеродом меньше, чем энергия связи подвижного атома водорода в полимере. Поэтому гидропероксидный радикал легче вступает в реакцию с ингибитором, чем с полимером. Образующиеся при этом свободные радикалы ингибитора малоактивны и не могут вызвать продолжение цепи радикальных реакций. В процессе окисления ингибитор расходуется, а часть его присоединяется к полимеру. Реакции ингибированного окисления можно представить следующим образом ( $\text{InH}$  — молекула ингибитора):



Таким образом, действие ингибиторов состоит в обрыве реакционной цепи окисления по реакциям (1) и (2). Образующийся радикал ингибитора малоактивен и не способен оторвать водород от молекулы полимера. Он дезактивируется сам или дезактивирует полимерные радикалы по реакциям (3)—(5).

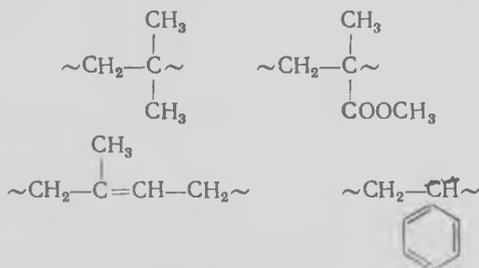
Антиоксиданты второй группы (сульфиды, тиофосфаты, дитиокарбаматы) разлагают гидропероксиды с образованием стабильных молекулярных соединений:



Особенно эффективна стабилизация полимеров смесями антиоксидантов, называемых *синергическими смесями*.

Антиоксиданты тормозят окисление только в том случае,

4. Какие вы знаете реакции, приводящие к увеличению или уменьшению молекулярной массы?
5. Полимер имеет строение ААААББББАААА (А и Б — составные звенья). Как он называется? Каким способом может быть получен?
6. Что такое деструкция полимеров? Как изменяется молекулярная масса полимеров в процессе этой реакции? Какие виды деструкции вам известны?
7. Какая разница между деструкцией и деполимеризацией? Как влияет структура полимера на механизм реакции?
8. Как протекает процесс термоокислительной деструкции? Какие соединения при этом образуются? Какова роль термоокислительной деструкции при изготовлении и эксплуатации изделий? Перечислите основные методы защиты от термоокислительной деструкции.
9. Каков механизм действия света на полимеры? Какие полимеры наиболее подвержены действию света и почему? Как защитить полимер от действия света?
10. Какие процессы, протекают под влиянием ионизирующих излучений? Как изменяется структура полимера при действии радиации? Какие полимеры в наименьшей степени подвержены действию радиации и почему?
11. Какие из перечисленных ниже полимеров (назовите их) в наибольшей



- степени подвержены радиационной деструкции и структурированию?
12. Что такое гидролиз? Какие полимеры в наибольшей степени подвержены гидролизу и почему?
13. По какому механизму может происходить отверждение олигомеров?
14. Что из себя представляет процесс вулканизации? Какие полимеры способны вулканизоваться? Как изменяются свойства полимера в процессе вулканизации? Назовите основные вулканизирующие агенты.

## ГЛАВА 4

### ФИЗИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕХОДЫ

Для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать в каком фазовом и агрегатном состоянии они находятся.

Низкомолекулярные вещества могут существовать в трех фазовых состояниях — кристаллическом, жидком и газообразном, которые отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул.

*Кристаллическое* фазовое состояние характеризуется наличием кристаллической решетки и трехмерным дальним порядком

ком в расположении атомов или молекул. Жидкое фазовое состояние часто называют *аморфным*, поскольку в жидкостях отсутствует кристаллическая решетка и наблюдается лишь ближний порядок в расположении атомов и молекул. Плотность упаковки молекул или атомов аморфных веществ остается высокой, но несколько ниже, чем у кристаллических тел.

Полимеры существуют в двух фазовых состояниях: кристаллическом и аморфном. Для них характерны все признаки фазовых состояний низкомолекулярных соединений, но существуют и определенные особенности (см. разд. 1.3).

Низкомолекулярные вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом, которые отличаются друг от друга плотностью упаковки, характером движения атомов и молекул и откликом на механическое воздействие.

Для газообразного состояния характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. Расстояния между молекулами в газе достаточно велики, т. е. плотность упаковки мала. Под действием механической нагрузки, например при изотермическом сжатии, газ может деформироваться на сотни процентов, проявляя при этом упругость.

*Упругость* — это способность тела деформироваться под нагрузкой и восстанавливать свою первоначальную форму после снятия нагрузки. Деформация упругого тела подчиняется закону Гука, предусматривающего пропорциональность между приложенным напряжением  $\sigma$  и относительной деформацией  $\epsilon$ :

$$\sigma = E\epsilon,$$

где  $E$  — коэффициент пропорциональности, характеризующий внутреннее сопротивление материала изменению формы и называемый модулем. В зависимости от вида деформации различают модуль растяжения  $E$ , модуль сдвига  $G$ , модуль сжатия  $K$  и т. д. Величину, обратную модулю, называют *податливостью*  $J$ ;  $J = 1/E$ .

Упругость газа имеет кинетический характер, т. е. деформация осуществляется за счет изменения энтропии системы. Для кинетического механизма деформирования газов характерны выделение тепла, низкий модуль (высокая податливость) и снижение модуля при повышении температуры.

Твердое состояние характеризуется высокой плотностью упаковки молекул. Поступательное и вращательное движение молекул практически отсутствует, молекулы или группы атомов лишь колеблются около центров равновесия. Малой подвижностью молекул или атомов и большой плотностью упаковки объясняется высокое сопротивление твердого тела изменению формы — высокое значение модуля (т. е. низкая податливость), снижающееся с повышением температуры деформирования.

Твердые тела деформируются преимущественно упруго, и величина упругой деформации составляет доли процентов или несколько процентов. Упругость твердых тел имеет другую при-

роду, чем в газах: деформация твердых тел осуществляется за счет деформации валентных связей и валентных углов, т. е. происходит с изменением внутренней энергии (энергетический характер).

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение между газообразным и твердым. По характеру движения оно приближается к газам, а по плотности упаковки — к твердым телам. Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, поэтому преимущественной деформацией для жидкостей является *необратимая деформация течения*, которую называют и *вязкой деформацией*.

Необратимая деформация течения — это необратимое перемещение молекул под влиянием приложенного напряжения. Величина этой деформации достигает тысяч процентов. Внутреннее сопротивление материала течению называется *внутренним трением* или *вязкостью*. Течению подвержены газы, твердые тела, жидкости, но природа течения их различна. Внутреннее трение газов имеет кинетическую природу, обуславливающую увеличение трения с ростом температуры, для жидкостей и твердых тел характерна энергетическая природа трения, при которой внутреннее трение снижается по мере повышения температуры. В определенных условиях и жидкости могут проявлять упругость. Поэтому в принципе все тела являются вязкоупругими.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Твердому агрегатному состоянию соответствуют кристаллическое и аморфное фазовые состояния. Твердые аморфные тела принято называть (по аналогии с низкомолекулярными стеклами) *стеклообразными*. Жидкое агрегатное состояние полимеров называется *вязкотекучим*.

По основным признакам (плотности, характеру движения молекул и т. д.) эти состояния мало отличаются от агрегатных состояний низкомолекулярных соединений. Основное отличие заключается в характере вязкоупругих свойств. Во-первых, упругость низкомолекулярной жидкости проявляется только при очень высоких скоростях деформации, вязкость твердых тел — в течение очень длительного времени, а полимеры обнаруживают вязкоупругость при обычных временах действия силы в широком интервале скоростей. Во-вторых, упругая деформация полимеров может достигать сотен процентов, что существенно превышает упругие деформации низкомолекулярных веществ. Состояние полимера, для которого характерны высокие обратимые деформации, называется *высокоэластическим*.

Три состояния полимеров: стеклообразное (или кристаллическое), высокоэластическое и вязкотекучее называются *физическими состояниями*.

Под влиянием внешних воздействий, например, при изменении температуры, полимеры легко переходят из одного состояния в другое. Температура перехода жидкого полимера в твердое стеклообразное состояние называется *температурой стекло-*

вания  $T_c$ , а температура, при которой в полимере обнаруживается заметная деформация вязкого течения, называется *температурой текучести*  $T_T$ . Выше  $T_T$  полимер находится в вязкотекучем состоянии, ниже  $T_c$  — в стеклообразном, а высокоэластическое состояние реализуется в области температур, расположенной между  $T_c$  и  $T_T$ .

Физическое состояние полимера и температуры переходов из одного состояния в другое можно определить по изменению любого показателя, который чувствителен к изменению физического состояния. Наиболее распространенным методом является метод термомеханических кривых, заключающийся в измерении деформации полимера  $\epsilon$  в зависимости от температуры  $T$ . В основе этого метода лежит различие в механизме деформации твердых и жидких тел. Наиболее часто термомеханические кривые снимают при одноосном сжатии, растяжении или сдвиге образцов полимера при постоянном напряжении и заданной скорости нагрева. Изучение термомеханической кривой позволяет не только исследовать свойства полимера при данной температуре, но и оценить его структуру в том или ином физическом состоянии.

На рис. 4.1, а приведены характерные термомеханические кривые аморфных гибкоцепного и жесткоцепного линейных полимеров. Эти кривые можно условно разбить на несколько участков. На первом участке при  $T < T_c$  полимер находится в стеклообразном состоянии, для которого характерны незначительная упругая деформация и невысокий температурный

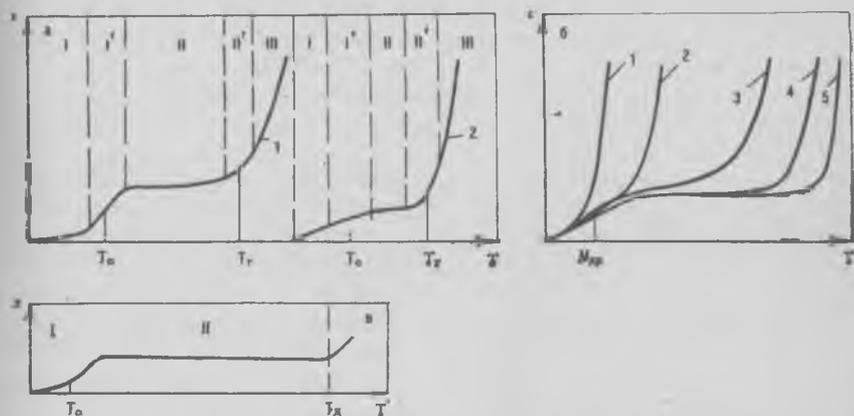


Рис. 4.1. Термомеханические кривые аморфных линейных (а, б) и сшитых (в) полимеров:

а: 1 — гибкоцепной полимер; 2 — жесткоцепной полимер; I — стеклообразное состояние; II — высокоэластическое; III — вязкотекучее; I' — переходное состояние из I во II (стеклование); II' — переходное состояние из II в III; б: 1, 2, 3, 4, 5 — олигомеры и полимеры с молекулярной массой  $M_1, M_2, M_3, M_4, M_5$ ;  $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$

коэффициент. Это служит убедительным доказательством того, что под действием приложенного напряжения при температуре ниже  $T_c$  тепловой энергии недостаточно для того, чтобы макромолекула изменила свою конформацию ( $U_0 > kT$ ). Начиная с некоторой температуры,  $kT \rightarrow U_0$  и появляется вероятность изменения конформации за счет вращения сегментов. Полимер переходит в промежуточную область  $I'$ , для которой характерно существование подвижных («расстеклованных») и неподвижных («застеклованных») участков макромолекул. Полимер деформируется в большей степени, чем при  $T < T_c$ , но деформация его невелика. По мере повышения температуры тепловой энергии становится достаточно для того, чтобы преодолеть барьер вращения практически всех структурных единиц ( $kT > U_0$ ), и полимер переходит в область  $II$ , которую называют *плато высокоэластичности*.

Для него характерны большая величина деформации, которая остается практически постоянной до температуры текучести. Полимер в этом состоянии легко изменяет свою конформацию за счет вращения (заторможенного) сегментов вокруг одинарных связей. При дальнейшем повышении температуры движение сегментов усиливается и при температуре, близкой к температуре текучести, наблюдается перемещение молекулярных клубков относительно друг друга — начинается течение полимера (область  $II'$ ). Полимер переходит в область вязкого течения. Выше  $T_T$  полимер находится в вязкотекучем состоянии (область  $III$ ).

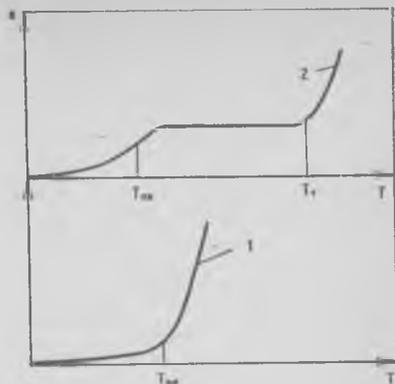
Таким образом, характерным отличием полимеров от низкомолекулярных веществ является наличие трех физических состояний (стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего) и довольно протяженных ( $\approx 10\text{--}20^\circ\text{C}$ ) переходных областей. Средние значения температур этих областей принимают обычно за температуру стеклования  $T_c$  и температуру текучести  $T_T$ .

Сравнение термомеханических кривых 1 и 2 (см. рис. 4.1, а) свидетельствует о влиянии гибкости на поведение полимера при деформации. Чем больше гибкость полимера, тем до более низкой температуры он сохраняет высокоэластическое состояние. В жесткоцепных полимерах характерные температуры переходных состояний сдвигаются в сторону больших значений. Так, для некоторых полимеров (например, для целлюлозы) значения температур стеклования и текучести находятся выше температуры термического разложения.

Термомеханическая кривая также очень чувствительна к изменению молекулярной массы полимера и конфигурации макромолекул. С уменьшением молекулярной массы плато высокоэластичности уменьшается, при определенном ее значении ( $M_{кр}$ ) исчезает (см. рис. 4.1, б) и поведение материала

Рис. 4.2. Термомеханические кривые кристаллических полимеров:

1 —  $T_T < T_{пл}$ ; 2 —  $T_T > T_{пл} > T_c$



приближается к поведению низкомолекулярных веществ. Это еще раз подчеркивает, что высокоэластическое состояние проявляется только у полимеров.

Сетчатые полимеры ни при каких условиях не могут перейти в вязкотекучее состояние, поскольку сшивки препятствуют течению. Способность к течению у таких полимеров проявляется только при разрушении сшивок (химическое течение) или связей в цепи (деструкция) при температуре выше температуры деструкции  $T_d$  (см. рис. 4.1, в).

Кристаллический полимер при невысоких напряжениях ведет себя как твердое тело, его деформация мала и зависит от степени кристалличности, снижаясь по мере ее роста. Выше температуры плавления кристаллов  $T_{пл}$  полимер может перейти или в высокоэластическое (если  $T_T > T_{пл} > T_c$ ), или в вязкотекучее (если  $T_T < T_{пл}$ ) (рис. 4.2).

Если полимер, способный к кристаллизации, очень быстро охладить до температуры намного ниже температуры кристаллизации, то он перейдет в стеклообразное состояние, а не в кристаллическое. При  $T_c$  полимер переходит в высокоэластическое состояние, при этом в результате повышения подвижности звеньев он приобретает способность к кристаллизации. Поскольку кристаллический полимер характеризуется низкими значениями деформации, то по мере кристаллизации величина деформации будет снижаться до некоторого значения, определяемого степенью кристалличности. Далее полимер деформируется как кристаллический вплоть до температуры плавления кристаллов, когда деформация резко возрастает, и он переходит в вязкотекучее состояние, если  $T_{пл}$  находится в температурной области вязкого течения. Если же  $T_{пл}$  кристаллов заметно ниже  $T_T$ , то на кривой может появиться еще одна область высокоэластического состояния.

В зависимости от фазового или физического состояния при переработке и эксплуатации все полимерные материалы можно условно разделить на несколько групп.

Пластические массы (пластмассы) — линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые при переработке находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии,

а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом, т. е. температура стеклования или плавления пластмасс обычно выше комнатной. Пластмасса называется *термопластичной*, если при нагревании она переходит из стеклообразного или кристаллического состояния в вязкотекучее или высокоэластическое, т. е. из твердого в жидкое. При охлаждении происходит обратный переход. Если же при переработке полимер приобретает сетчатое строение (отверждается), то обратный переход в вязкотекучее состояние невозможен. Такие пластмассы называются *терморезактивными*. К их числу относят и синтетические смолы, которые получают из олигомеров, отверждаемых в процессе переработки.

Эластомеры — линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые перерабатываются в вязкотекучем состоянии, затем сшиваются в трехмерную сетку и эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Несшитые эластомеры называют каучуками, а сшитые — чаще всего резинами.

Волокна — так же как и пластические массы, при переработке находятся в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом. Их отличительной особенностью является высокая степень ориентации макромолекул и связанная с ней анизотропия свойств.

Для каждой из этих групп характерны свои термомеханические кривые, по которым можно оценить температурный интервал их эксплуатации и переработки. Например, для пластических масс  $T_c$  или  $T_{пл}$  определяют верхний температурный предел эксплуатации, при превышении которого изделие теряет форму, разрушается. Для эластомеров важной характеристикой является  $T_c$ , определяющая нижнюю температурную границу его существования в высокоэластическом состоянии. Любое изменение структуры, приводящее к повышению  $T_c$ , а также кристаллизация в интервале от  $T_c$  до  $T_T$  приводят к сужению области высокоэластичности и ухудшению морозостойкости. Чем ниже  $T_T$  полимера, тем легче он перерабатывается и меньше вероятность его термодеструкции.

#### 4.1. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТЕКЛОВАНИЕ

Как уже отмечалось выше, стеклообразное состояние (твердое агрегатное состояние) характеризуется высокой плотностью упаковки макромолекул.

Показателем, отражающим плотность упаковки, является свободный объем  $V_c$ , т. е. объем, не занятый молекулами. Различают физический свободный объем  $V_c^\phi$ , отражающий интенсивность тепловых колебаний молекул, и геометрический свободный объем  $V_c^g$ , характеризующий неплотность упаковки молекул:

$$V_c^\phi = V^T - V^0, \quad (4.1)$$

где  $V^T$  — объем, который занимает полимер, совершающий тепловые колебания при температуре  $T$ ;  $V^0$  — объем полимера при 0 К, рассчитанный из объемов атомов и групп, входящих в молекулу (в случае полимера — мономерное звено);  $V^0 = N_A \Sigma \Delta V_i$  ( $N_A$  — число Авогадро,  $\Delta V_i$  — объем группы).

Геометрический свободный объем  $V_c^r$  — это разность между макроскопическим объемом тела  $V_T$  при температуре  $T$  и  $V^T$  при той же температуре:

$$V_c^r = V_T - V^T = V_T - (V_c^\phi + V^0); \quad (4.2)$$

$$V_T = M_{зв} / \rho_n, \quad (4.3)$$

где  $M_{зв}$  — молекулярная масса повторяющегося звена;  $\rho_n$  — плотность полимера, определяемая экспериментально.

Для оценки плотности упаковки используется также коэффициент упаковки  $K_y$ :

$$K_y = V^T / V_T = 1 - (V_c^r / V_T). \quad (4.4)$$

При расчете объема при температурах  $T$  применяют уравнение, учитывающее его изменение при нагревании или охлаждении:

$$V_T = V_{T_0} [1 + \beta \text{ (или } \alpha) \Delta T], \quad (4.5)$$

где  $V_T$  и  $V_{T_0}$  — объем при температурах  $T$  и  $T_0$ ;  $\beta$  и  $\alpha$  — термические коэффициенты объемного и линейного расширения.

По плотности упаковки полимеры в стеклообразном состоянии занимают промежуточное положение между твердыми кристаллическими и жидкими аморфными, приближаясь к кристаллическим. Так,  $K_y$  в кристаллах изменяется в пределах 0,680—0,800, в полимерных стеклах при  $T_c$   $K_y = 0,667$ , а в жидких полимерах — может уменьшаться до 0,5. В табл. 4.1 показано, как структура полимера влияет на параметры упаковки макромолекул. Из таблицы видно, что свободный объем возрастает с ростом объема заместителей (ср. полиэтилен и полистирол и ряд полиметакрилатов).

Для стеклообразного состояния характерны ближний порядок в расположении макромолекул и сильно ограниченная сегментальная подвижность.

Вязкость полимера в стеклообразном состоянии превышает  $10^{12}$ — $10^{13}$  Па·с, модуль упругости составляет  $10^3$ — $10^4$  МПа, а деформация — несколько процентов.

Таблица 4.1. Характеристики плотности упаковки полимеров в стеклообразном состоянии (292 К)

Полимер	$V_T \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /моль	$V_c^r \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /моль	$V^T \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /моль	$K_y$
Полиэтилен	30,4	9,8	20,6	0,676
Полистирол	99,0	33,2	62,8	0,634
Полиметилметакрилат	85,5	27,0	58,5	0,684
Полиэтилметакрилат	101,4	32,3	69,1	0,680
Полипропилметакрилат	118,7	41,9	76,6	0,646
Полибутилметакрилат	134,6	45,0	89,6	0,665

По механическому поведению полимерные стекла можно разделить на *хрупкие* и *нехрупкие*. Деформация хрупких стекол осуществляется по закону Гука, а для нехрупких при определенном значении напряжения происходит вытяжка полимера, сопровождающаяся ориентацией макромолекул.

Для стеклообразного состояния характерна также термодинамическая неравновесность, обусловленная очень низкой подвижностью структурных единиц, в результате чего в процессе стеклования образуется неравновесная структура, сохраняющаяся в течение длительного времени. Чем выше скорость стеклования, тем структура стекла более неравновесна. При последующем охлаждении структура стекла изменяется, стремясь к равновесной; при этом происходит некоторое повышение плотности полимера и уменьшение его объема.

Стеклообразное состояние полимеров может реализоваться в результате протекания процессов, которые не относятся к стеклованию, но приводят к значительному уменьшению скорости изменения конформаций. Это процессы ориентации, сшивания полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Сильно ориентированные или сильно сшитые полимеры ведут себя, как полимерные стекла, и проявляют все признаки, характерные для стекол.

#### 4.1.1. Теория стеклования

Стеклование — это переход из жидкого в твердое аморфное состояние. Для полимеров стеклованием называют переход из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное. Если стеклование происходит при понижении температуры или повышении давления, то такой процесс называется *структурным стеклованием*. В настоящее время существует несколько теорий, рассматривающих процесс стеклования с различных позиций.

**Кинетическая релаксационная теория.** Если в результате внешнего воздействия (деформация, изменение температуры и др.) система выведена из состояния равновесия (неравновесная конформация), то под действием внутренних сил (теплого движения) она изменит конформацию и перейдет в состояние термодинамического равновесия. Процесс перехода системы из неравновесного состояния в термодинамически равновесное называется *релаксацией*. *Время релаксации* — это время, в течение которого любая физическая величина, являющаяся мерой отклонения системы от состояния равновесия, уменьшается в  $e$  раз.

При снижении температуры полимера на  $\Delta T$  равновесное состояние, соответствующее этой температуре, достигается не

сразу, а лишь спустя время  $\tau$ , которое называют *временем структурной релаксации* ( $\tau^*$ ).

Поскольку полимер включает атомы, различные группы, сегменты, цепи, надмолекулярные образования различной степени агрегации, то скорость их перегруппировки различна. При снижении температуры сначала теряют подвижность элементы надмолекулярной структуры, затем сегменты, группы, атомы. Структурное стеклование обусловлено потерей подвижности сегментов макромолекулы. Этот процесс имеет кооперативный характер: для того чтобы изменил свое положение один сегмент, необходимо изменение положения его соседей. Время структурной релаксации сегментов, определяющее скорость изменения конформаций, отнесенное к одной кинетической единице (сегменту), выражается уравнением

$$\tau^* = A \exp(U/kT), \quad (4.6)$$

где  $A$  — константа, равная  $\approx 10^{-12}$  с;  $U$  — энергия активации движения сегментов;  $k$  — константа Больцмана;  $T$  — температура.

Энергия активации движения свободных сегментов зависит от температуры:

$$U = U_\infty \frac{T}{T - T_0}, \quad (4.7)$$

где  $U_\infty$  — постоянная, имеющая смысл энергии активации при  $T \rightarrow \infty$ ;  $T_0$  — так называемая характеристическая температура, примерно на 50 К ниже  $T_c$ .

Согласно (4.7) в определенном температурном интервале происходит резкое увеличение энергии активации. Средняя температура этого интервала является температурой стеклования  $T_c$ .

Как видно из уравнения (4.6), при снижении температуры время релаксации увеличивается (за счет как снижения  $T$ , так и роста  $U$ ) и при достаточно низкой температуре становится настолько большим, что равновесное состояние полимера, соответствующее данной температуре, практически не может быть достигнуто. Полимер переходит в стеклообразное состояние. Как уже отмечалось, это состояние термодинамически неравновесно (так называемое метастабильное состояние), и полимер может пребывать в этом состоянии достаточно долго. Увеличение времени структурной релаксации  $\tau^*$  может быть достигнуто и за счет повышения давления вследствие роста энергии активации.

Таким образом, релаксационная теория стеклования рассматривает этот процесс как результат замедления релаксационных процессов с понижением температуры при постоянном нормальном давлении или с повышением давления при постоянной температуре. Согласно этой теории время структурной

релаксации  $\tau^*$  зависит от скорости изменения температуры. При  $T = T_c$

$$\tau^* = C^*/q, \quad (4.8)$$

где  $q = dT/dt$  — скорость охлаждения;  $C^*$  — постоянная для данного полимера;  $C^* \approx 293$  К для неорганических и 283 К для органических стекол.

При медленном охлаждении создается плотная упаковка, приближающаяся к равновесной структуре, и  $\tau^*$  такой структуры будет больше, чем  $\tau^*$  стекол, образованных при быстром охлаждении; при этом

$$C^* = kT_c^2/U(T_c), \quad (4.9)$$

где  $U(T_c)$  — энергия активации при температуре стеклования.

Из (4.8) и (4.9) следует, что  $T_c$  повышается с ростом скорости охлаждения. Изменение  $q$  в 10 раз повышает  $T_c$  на 3—10 К. Температура стеклования повышается также с ростом давления.

**Теория свободного объема.** В основе этой теории лежит изменение свободного объема  $V_c$  при стекловании (рис. 4.3). При охлаждении тела происходит уменьшение и физического свободного объема, и геометрического. Для большинства полимеров тепловое перемещение сегментов прекращается, если относительное изменение ( $f_c^\phi$ ) свободного физического объема составит  $0,025 \pm 0,003$ . Изменение при стекловании доли ( $f_c^g$ ) свободного геометрического объема  $V_c^g$  для большинства поли-

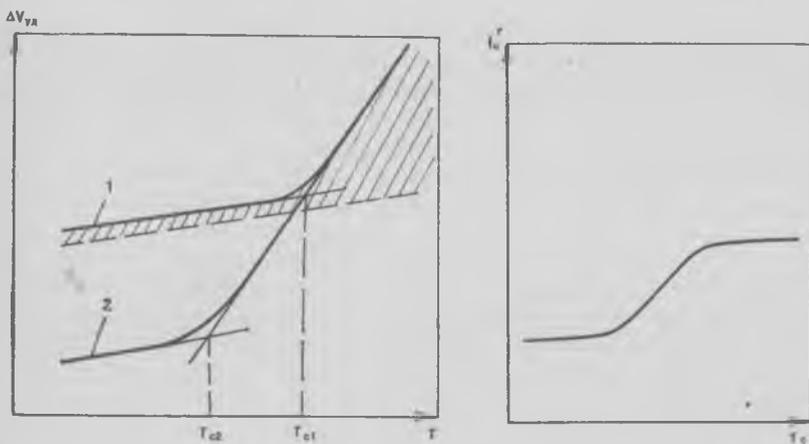


Рис. 4.3. Зависимость удельного объема  $\Delta V_{уд}$  от температуры при скоростях охлаждения  $v_1$  (1) и  $v_2$  (2);  $v_1 > v_2$  ( $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температуры стеклования при скоростях охлаждения  $v_1$  и  $v_2$ ; заштрихованная область — свободный объем)

Рис. 4.4. Зависимость доли геометрического свободного объема  $f_c^g$  от температуры стеклования  $T_c$

меров составляет 0,113. Однако с ростом кинетической гибкости  $f_c$  несколько уменьшается — примерно до 0,08 (рис. 4.4).

В теории свободного объема за  $T_c$  принимают температуру, при которой свободный объем достигает некоторого постоянного значения. С ростом скорости охлаждения  $T_c$  повышается (см. рис. 4.3). Основываясь на концепции свободного объема,  $T_c$  можно определить из соотношения

$$T_c \Delta\beta = f_c^r, \quad (4.10)$$

где  $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$ ;  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — термические коэффициенты объемного расширения выше ( $\beta_1$ ) и ниже ( $\beta_2$ )  $T_c$ ;  $f_c^r$  — доля геометрического свободного объема, равная  $V_c^r/V_T$ .

Согласно уравнению (4.7) температуру  $T_0$  можно рассматривать как температуру, при которой в результате бесконечно медленного охлаждения физический свободный объем станет равным нулю и процесс релаксации не будет происходить ввиду отсутствия пустот (дырок), необходимых для перегруппировок сегментов.

**Термодинамическая теория** рассматривает стеклование как переход, при котором происходит уменьшение конформационной энтропии системы  $S$ . Стеклование наступает при достижении системой некоторого минимального значения  $S$ , которое может быть рассчитано из соотношения

$$\Delta S = \Delta C_p \ln (T_c/T_2), \quad (4.11)$$

где  $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении.

При температуре  $T_2$  энтропия становится равной нулю;  $T_2$  примерно на 50 К ниже  $T_c$ .

Стеклование связывают также с образованием *флуктуационной сетки* зацеплений вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия. Эта сетка образуется в том случае, когда энергия теплового движения недостаточна для преодоления сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В изотермических условиях процессы разрушения и образования таких связей находятся в термодинамическом равновесии.

Полимер может быть переведен в стеклообразное состояние не только при снижении температуры или повышении давления, но и при воздействии механического поля. Этот процесс называется *механическим стеклованием*. Как показано в гл. 1, кинетическая гибкость полимера, т. е. способность изменять конформацию при механическом воздействии, определяется соотношением времени действия силы  $t_d$  и временем  $t_n$ , необходимым для перехода из одной конформации в другую. При условии  $t_n/t_d \geq 1$  полимер ведет себя, как жесткая система, не способная изменять конформацию. Если считать, что время перехода  $t_n$  из неравновесной конформации, создаваемой внешним механическим полем, в равновесную, есть не что иное как

время структурной релаксации  $\tau^*$ , то условие механического стеклования будет формулироваться как  $\tau^*/t_d \geq 1$  или  $\tau\omega \geq 1$  (где  $\omega$  — частота действия силы).

Механическое стеклование происходит при воздействии силы или с ультразвуковой частотой при высоких температурах, или с инфразвуковой при низких температурах. Температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние в результате механического стеклования, называется температурой механического стеклования  $T_{mc}$ . При очень медленных механических воздействиях значения  $T_{mc}$  и  $T_c$  совпадают, при быстрых —  $T_{mc} > T_c$ ;  $T_{mc}$  зависит от временного режима деформирования (частоты). Влияние частоты на  $T_{mc}$  натурального каучука видно из следующих данных:

Частота, $c^{-1}$	0	0,0167	0,167	1,67	16,7	$2 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
$T_{mc}$ , К	203	212	217	224	230	259	271

Между температурами  $T_{mc}$  и  $T_c$  существует определенная связь, например для гибких полимеров

$$\Delta T = T_{mc} - T_c = A - B\nu, \quad (4.12)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, определяемые частотой механического воздействия; так, при скорости деформирования  $0,013 c^{-1}$   $A=10$  К,  $B=0,005$ , а при  $1000 c^{-1}$   $A=35$  К,  $B=0,02$ .

#### 4.1.2. Методы определения температуры стеклования

Процесс стеклования полимера сопровождается постепенным изменением его физических свойств — объема, плотности, диэлектрических и механических свойств и др. Изучая изменение этих свойств от температуры, можно определить температуру стеклования полимера. Наибольшее распространение получили методы исследования удельного объема (дилатометрический метод), теплоемкости, модуля упругости и деформации.

В основе дилатометрического метода лежит снижение удельного объема при стекловании (см. рис. 4.3). За  $T_c$  принимаю точку перегиба на кривой зависимости удельного объема от температуры.

Метод определения  $T_c$  по теплоемкости  $C_p$  основан на том факте, что в жидком состоянии  $C_p$  существенно выше, чем в твердом. При переходе из вязкотекучего или высокоэластического состояния в стеклообразное при снижении температуры  $C_p$  резко уменьшается. Средняя температура области, в которой происходит резкое изменение теплоемкости, обычно принимается за  $T_c$ . Характер зависимости  $C_p$  от  $T$  и значение  $T_c$  определяются скоростью изменения  $T$ : с уменьшением скорости охлаждения  $T_c$  снижается.

По термомеханическим кривым, представляющим собой зависимость механических свойств от температуры,  $T_c$  определяют как среднюю температуру переходной области из стеклообразного состояния в высокоэластическое. В качестве показателей механических свойств используют модуль, деформацию, твердость, податливость, механические потери энергии. Изменение модуля, деформации, твердости и податливости происходит монотонно в переходной области, а зависимость тангенса угла механических потерь от температуры выражается кривой с максимумом, по которому и определяют температуру стеклования.

Перечисленные методы хотя и чувствительны к изменению  $T_c$ , но являются косвенными, и  $T_c$ , определенная этими методами, значительно зависит

от скорости изменения  $T$ . Существуют методы, позволяющие непосредственно оценить сегментальную подвижность системы. Среди них наибольшее распространение получили метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий, диэлектрический метод и метод радиотермолюминесценции (РТЛ). В методе ЯМР используется принцип неопределенности ( $\Delta\nu\tau_{\text{я}} = \text{const}$ , где  $\Delta\nu$  — ширина линии,  $\tau_{\text{я}}$  — время спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер) для расчета времени релаксации ядер. При стекловании наблюдается увеличение времени релаксации и уменьшение ширины линии в некотором температурном интервале, середину которого принимают за  $T_c$ .

Применяется и диэлектрический метод определения  $T_c$ , основанный на изменении диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  с температурой. При стекловании полимера на кривой зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $T$  появляется максимум, который и принимают за  $T_c$ .

Метод радиотермолюминесценции заключается в облучении застеклованного образца ионизирующей радиацией ( $\gamma$ -лучами). При этом электроны поглощаются структурными дефектами полимера и ввиду высокой плотности стеклообразных полимеров остаются там в течение длительного времени. С ростом температуры подвижность системы повышается и электроны приобретают способность взаимодействовать с ионизированным полимером, вызывая свечение. Точка максимума на кривых зависимости интенсивности свечения от температуры и есть температура стеклования.

#### 4.1.3. Влияние структуры полимера на температуру стеклования

Температура стеклования полимеров определяется, по существу, всеми параметрами структуры макромолекулы, которые влияют на кинетическую гибкость макромолекул и формирование флуктуационной сетки, а следовательно, на  $T_c$ . Все структурные изменения, приводящие к росту гибкости макромолекул, как правило, способствуют снижению  $T_c$ . Чем более развита флуктуационная сетка в полимере, тем выше его температура стеклования.

Химическое строение звена оказывает существенное влияние на гибкость цепи и энергию межмолекулярного взаимодействия, т. е. на число и тип связей флуктуационной сетки, и, следовательно, на  $T_c$ . Так, на  $T_c$  влияет наличие больших по размеру заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется при комнатной температуре. Для проявления гибкости такие полимеры надо нагревать до более высоких температур, т. е.  $T_c$  их достаточно высока. Число громоздких заместителей также влияет на  $T_c$ : в сополимерах бутадиена и стирола, например, она повышается по мере увеличения числа фенильных ядер в цепи.

Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большему пространственным затруднениям и повышению  $T_c$ . Так, поли- $\alpha$ -метилстирол имеет более высокую  $T_c$ , чем полистирол.

Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью цепи, и, поскольку потенциальный барьер вращения невелик, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур, а флуктуационная сетка развита слабо, поэтому

неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования.

Наличие даже редко расположенных полярных групп увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает  $T_c$ . Увеличение числа полярных групп повышает  $T_c$  в еще большей степени.

Конфигурация макромолекул, т. е. разветвленность и наличие сшивок, также влияет на  $T_c$ . Если молекулярная масса между точками разветвлений или между узлами сетки (в случае сшивания) намного превышает  $M$  сегмента, то  $\tau^*$  и гибкость таких полимеров близки к  $\tau^*$  и гибкости линейных и  $T_c$  практически не изменяется. Например, температуры стеклования натурального каучука и резины с редкой сеткой на его основе одинаковы и лежат в области 203—205 К. По мере роста числа ответвлений или сшивок скорость релаксационных переходов снижается из-за создаваемых ими стерических затруднений ( $\tau^*$  повышается) и  $T_c$  сдвигается в сторону более высоких температур.

Как было показано в гл. 1 (см. рис. 1.33) с увеличением молекулярной массы полимера  $T_c$  повышается сначала очень быстро, потом медленно и затем достигает постоянного значения. Это происходит, когда молекулярная масса достигает значения  $M_{кр}$ , равного молекулярной массе механического сегмента, т. е. когда полимер приобретает гибкость. Молекулярная масса, при которой достигается постоянство  $T_c$ , зависит от кинетической гибкости цепи полимера и повышается по мере ее снижения.

Поскольку в полимеры часто вводят пластификаторы и наполнители, важно знать как они влияют на  $T_c$ . Пластификаторы уменьшают межмолекулярное взаимодействие и повышают кинетическую гибкость цепи, что приводит к уменьшению  $\tau^*$  и сдвигу  $T_c$  в область меньших значений. Кроме того, пластификаторы, как правило, увеличивают свободный объем, что тоже вносит определенный вклад в снижение  $T_c$ .

Наполнители изменяют структуру полимера в результате адсорбции сегментов макромолекул поверхностью наполнителя и образования связей полимер—наполнитель. Наполненные полимеры можно представить себе как двухфазную систему, состоящую из твердой фазы, расположенной около частиц наполнителя, и «мягкой фазы», на которую не распространяется влияние наполнителя, и т. е. по существу она представляет собой ненаполненный полимер. Для наполненных полимеров характерны две температуры стеклования, соответствующие стеклованию «мягкой фазы» ( $T_c$ ) и «твердой» ( $T_c'$ ); как правило,  $T_c' > T_c$ , так как в «твердой фазе» резко снижена сегментальная подвижность. Разность температур стеклования  $\Delta T = T_c' - T_c$  зависит от степени взаимодействия полимер—напол-

нитель, и часто вместо двух  $T_c$  наблюдается расширение интервала стеклования со смещением  $T_c$  в сторону более высоких температур.

Повышение  $T_c$  при наполнении следует и из концепции свободного объема: поскольку термический коэффициент расширения наполненных систем снижается с ростом наполнителя, то, как следует из (4.10),  $T_c$  при наполнении повышается.

#### 4.2. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Высокоэластическое состояние, как мы уже говорили, — это такое физическое состояние, находясь в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием очень небольших нагрузок. Это явление получило название *высокоэластичности*, а большие обратимые деформации называют *высокоэластическими деформациями*. Это состояние присуще только полимерам и только в определенных условиях. На рис. 4.1, б приведены термомеханические кривые олигомеров (кривые 1, 2) и полимеров (кривые 3—5) различной молекулярной массы. Из рисунка видно, что плато высокоэластичности появляется только для образцов с молекулярной массой выше  $M_{кр}$ .

Температурный интервал, соответствующий высокоэластическому состоянию, расположен у линейных полимеров между температурой стеклования  $T_c$  и температурой текучести  $T_T$ , а у сетчатых — между температурой стеклования  $T_c$  и температурой термического разложения (см. рис. 4.1, а—в).

Плотность упаковки макромолекул в высокоэластическом состоянии несколько ниже, чем в стеклообразном, но тоже достаточно высока. Например, коэффициент плотности упаковки  $K_V$  для полиизобутилена составляет 0,667 в стеклообразном и 0,628 в высокоэластическом состоянии (при 293 К). С повышением температуры свободный объем  $V_c^\Phi$  возрастает:

$$V_c^\Phi = V_c^{\Phi'} [1 + \alpha_c(T - T_c)], \quad (4.13)$$

где  $V_c^{\Phi'}$  и  $V_c^\Phi$  — свободный объем при  $T_c$  и данной температуре  $T$ ;  $\alpha_c$  — коэффициент термического расширения свободного объема.

Сжимаемость полимеров в этом состоянии ниже, чем у жидкостей, но выше, чем у твердых тел; так, для жидкости (н-гексана) сжимаемость составляет  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$ , для эластомеров в высокоэластическом состоянии —  $5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ , а для твердых тел (железо) —  $7 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ . Для высокоэластического состояния характерен ближний порядок во взаимном расположении макромолекул, но существуют надмолекулярные образования различной степени упорядоченности.

В полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, наблюдается высокая подвижность всех составляющих ча-

стей макромолекулы: атомов, групп, звеньев, сегментов. Макромолекулы обычно находятся в конформации статистического клубка, что характерно для гибких полимеров, относящихся к классу эластомеров. Под влиянием внешних воздействий макромолекулы полимеров, находящиеся в высокоэластическом состоянии, легко изменяют конформацию за счет заторможенного вращения звеньев вокруг одинарных связей.

Высокая подвижность структурных элементов в высокоэластическом состоянии обуславливает легкость их перехода в равновесное состояние (структурная релаксация). Среднее время структурной релаксации полимеров в высокоэластическом состоянии намного меньше, чем в стеклообразном. Так, в высокоэластическом состоянии время структурной релаксации сегментов эластомеров при 293 К составляет  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  с по сравнению с  $10^5$ — $10^6$  с для стеклообразного состояния. Это и предопределяет термодинамическую неравновесность стеклообразного и равновесность высокоэластического состояния.

Особенности высокоэластического состояния полимеров отражаются на их механических свойствах. Для полимеров в этом состоянии характерны, в частности, высокая податливость, низкий модуль упругости ( $E \approx 0,2$  МПа) и его увеличение с повышением температуры. Обратимые деформации полимеров в высокоэластическом состоянии составляют сотни процентов и деформирование сопровождается экзотермическим эффектом.

Прочность многих полимеров в высокоэластическом состоянии приближается к прочности стеклообразных полимеров. Например, прочность при растяжении натурального каучука в стеклообразном состоянии составляет 75—100 МПа, а в высокоэластическом достигает 35—40 МПа; прочность полихлоропрена составляет 30—40 и 25—30 МПа соответственно в стеклообразном и высокоэластическом состоянии.

Поскольку наиболее ярко высокоэластическое состояние проявляется как отклик на механическое воздействие, рассмотрим особенности высокоэластической деформации.

Природа высокоэластичности наиболее подробно изучена на примере эластомеров (каучуков), т. е. полимеров, характеризующихся высокой термодинамической и кинетической гибкостью, которые находятся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре. Рассмотрим с различных позиций деформацию (растяжение) макромолекулы каучука.

Для идеального случая (т. е. для так называемого идеального каучука) обычно вводят следующие допущения:

вязкотекучая деформация отсутствует из-за сшивания макромолекул, причем длина цепи между узлами сетки намного больше длины механического сегмента;

энтропия сетки равна сумме энтропий отдельных цепей; распределение расстояний между концами цепей сетки в

недеформированном состоянии подчиняется нормальному закону распределения Гаусса;

образец несжимаем, т. е. деформируется при приложении небольших напряжений без изменения объема;

каждая макромолекула деформируется одинаково по всему образцу, т. е. деформация цепей аффинная;

процесс деформирования изотермический.

**Молекулярная теория.** Равновесному состоянию гибкой макромолекулы, как уже было сказано, соответствует конформация статистического клубка. При постоянной температуре способность к изменению конформации определяется величиной потенциального барьера  $U_0$ . Если энергия внешнего воздействия превышает величину  $U_0$ , то под действием внешних сил макромолекула изменяет свою конформацию за счет поворота звеньев вокруг связей на угол  $\varphi$ , переходя из равновесного состояния в неравновесное. Поскольку интервал изменения угла  $\varphi$  зависит от структуры полимера и для гибких макромолекул с низкой энергией активации довольно велик, то при сравнительно небольших напряжениях деформация образца будет большой. После снятия нагрузки под действием теплового движения макромолекула, находящаяся в неравновесной конформации, возвращается в равновесную и принимает первоначальную форму статистического клубка, т. е. деформация является обратимой.

Таким образом, с молекулярной точки зрения высокоэластическая деформация состоит в изменении конформации (переход из формы статистического клубка в форму, близкую к струне) под действием внешних сил и возвращении к исходной конформации после снятия нагрузки.

**Термодинамическая теория.** Для деформирования (растяжения) образца длиной  $l$  под действием силы  $f$  требуется работа  $A$ :

$$dA = f dl. \quad (4.14)$$

Согласно первому закону термодинамики внутренняя энергия  $U$  системы складывается из теплоты  $Q$ , подведенной к системе, и работы  $A$ :

$$dU = dQ + dA. \quad (4.15)$$

Для обратимого равновесного процесса в изотермических условиях  $dQ = TdS$  (где  $S$  — энтропия системы). Поэтому

$$dU = dA + TdS. \quad (4.16)$$

По второму закону термодинамики внутренняя энергия системы состоит из свободной  $dF_{св}$  и связанной  $TdS$ :

$$dU = dF_{св} + TdS. \quad (4.17)$$

Из уравнений (4.14) и (4.17) получаем:

$$dF_{cb} = dA = f dl; \quad f = (dF_{cb}/dl)_T. \quad (4.18)$$

Следовательно, деформирующая сила — это изменение свободной энергии при деформировании на единицу длины при постоянной температуре. Подставляя (4.17) в (4.18), получаем:

$$f = (dU/dl)_T - T(dS/dl)_T \quad (4.19)$$

или

$$f = f_U + f_S. \quad (4.20)$$

Отсюда следует, что деформирующая сила расходуется на изменение внутренней энергии  $f_U = (dU/dl)_T$  или энтропии системы  $f_S = (dS/dl)_T$ .

Деформация твердых тел (например, кристаллов) происходит с изменением объема в результате деформации валентных углов и связей. Изменением в относительном расположении структурных единиц, т. е. изменением энтропии, обычно пренебрегают и считают  $(dS/dl) = 0$ , а  $f = (dU/dl)_T$ .

При высокоэластической деформации объем практически не изменяется и внутренняя энергия тоже постоянна, поэтому  $(dU/dl)_T = 0$ . Следовательно, упругая сила в полимере, который деформируется в высокоэластическом состоянии, обусловлена изменением энтропии:

$$f = -T(dS/dl)_T. \quad (4.21)$$

Таким образом, полимер в высокоэластическом состоянии аналогичен газам: деформация имеет энтропийный характер и обусловлена изменением порядка в расположении сегментов макромолекул в полимере.

**Статистическая теория.** Сущность высокоэластичности можно рассмотреть с позиций статистической теории. Наиболее вероятным состоянием системы является состояние, характеризующееся максимальной энтропией  $S$ :

$$S = k \ln W(\bar{r}), \quad (4.22)$$

где  $W(\bar{r})$  — термодинамическая вероятность;  $k$  — константа Больцмана.

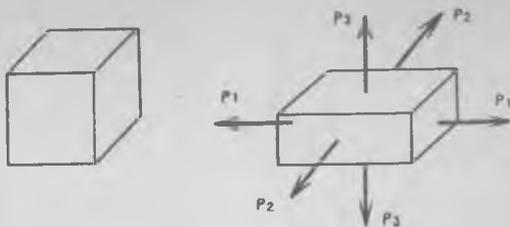
Используя уравнения (4.22) и (1.19) получаем:

$$S = C - 3kr^2/2nb^2 \quad (4.23)$$

(здесь  $C$  — постоянная).

Этому состоянию соответствует конформация статистического клубка при расстоянии между концами макромолекулы  $\bar{r}^2 = =^2/3nb^2$  ( $n$  — число повторяющихся звеньев,  $b$  — длина одного звена). При растяжении число возможных конформаций уменьшается [ $W(\bar{r}) \rightarrow 0$ ] и энтропия системы в растянутом состоянии становится меньше. После снятия нагрузки система переходит

Рис. 4.5. Схематическое изображение трехмерной деформации



в устойчивое состояние с максимальной энтропией, т. е. снова сворачивается в клубок.

С помощью уравнений (4.21) и (4.23) можно оценить упругую силу, возникающую при растяжении отдельной цепной макромолекулы:

$$f = -T(dS/dr)_T = (3kT/nb^2)r. \quad (4.24)$$

Из уравнения следует, что упругая сила прямо пропорциональна расстоянию  $r$  между концами цепи. При растяжении ( $r$  увеличивается) упругость возрастает, а в нерастянутом состоянии ( $f=0$ ) цепь сворачивается в клубок и среднее значение  $r$  по всем конформациям будет тоже равно нулю. Другим важным свойством, следующим из уравнения (4.24), является прямая пропорциональность между  $f$  и  $T$ . Это подчеркивает, что высокоэластичность имеет кинетический характер, т. е. определяется движением звеньев.

Перейдем от деформации одной макромолекулы к деформации образца, имеющего, например, форму куба с длиной стороны 1 см (1 м и т. д.) (рис. 4.5). Растягивающие (или сжимающие) силы, приложенные к граням куба, представляют собой условные напряжения  $\bar{p}_1$ ,  $\bar{p}_2$  и  $\bar{p}_3$ , а грани прямоугольного параллелепипеда, который образуется из куба (в результате деформации) численно равны  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ . Работа, требуемая для деформации такого образца, равна

$$A = -T \int_{S_0}^S dS = -T(S - S_0) = -TdS, \quad (4.25)$$

( $S_0$  и  $S$  — энтропия системы до и после деформирования). Изменение энтропии образца объемом  $1 \text{ м}^3$ , состоящего из  $N$  отрезков цепи между узлами сетки, равно:

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (4.26)$$

Тогда

$$A = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3). \quad (4.27)$$

или

$$A = \frac{1}{2}G(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3),$$

где  $G = NkT$ .