

Министерство образования Российской Федерации  
Томский политехнический университет

---

**В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова**

# **ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

Издательство ТПУ  
Томск 2003

ББК 24.7  
УДК 541.6:[54+53](075.8)  
С 90

**Сутягин В.М., Бондалетова Л.И.**  
С 90 Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск:  
Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.

В учебном пособии изложены научные основы синтеза высокомолекулярных соединений цепной и ступенчатой полимеризацией, реакциями полимераналогичных превращений. Дано физико-химическое обоснование происходящих при этом процессов и их количественное описание. Рассмотрены современные представления о механизме и кинетике реакций, о связи строения мономеров с параметрами их реакционной способности, о структуре полимеров, их фазовых и физических состояниях, о растворах полимеров. Пособие предназначено для студентов направления 550800 «Химическая технология и биотехнология», специальности 250500 «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

УДК 541.6:[54+53](075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор ТГУ  
*А. Г. Филимошкин*

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Института химии нефти СО РАН  
*З.Т.Дмитриева*

© Томский политехнический университет, 2003  
© Оформление. Издательство ТПУ, 2003

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	7
Часть I. ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ .....	9
Глава 1. Реакции образования полимеров.....	9
1.1. Общие положения.....	9
1.2. Способность мономеров к полимеризации.....	11
1.3. Сравнение радикальной и ионной полимеризации.....	17
Глава 2. Радикальная полимеризация.....	19
2.1. Общие положения.....	19
2.2. Инициирование.....	20
2.3. Стадия роста цепи.....	25
2.4. Обрыв цепи.....	27
2.5. Передача кинетической цепи .....	28
2.6. Вывод кинетических уравнений скорости полимеризации и степени полимеризации.....	33
2.7. Ингибиторы радикальной полимеризации.....	38
2.8. Влияние основных факторов на процесс полимеризации винильных соединений.....	41
2.9. Строение и реакционная способность алкенов в радикальной полимеризации.....	43
2.10. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной полимеризации.....	50
2.11. Способы проведения радикальной полимеризации.....	54
Глава 3. Катионная полимеризация.....	56
3.1. Инициирование катионной полимеризации.....	56
3.2. Рост цепи.....	59
3.3. Обрыв цепи.....	60
3.4. Передача цепи.....	61
3.5. Вывод уравнения скорости катионной полимеризации и степени полимеризации.....	62
3.6. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу.....	63
3.7. Реакционная способность винильных мономеров в катионной полимеризации.....	65

Глава 4. Анионная полимеризация.....	67
4.1. Инициирование.....	67
4.2. Рост цепи.....	69
4.3. Обрыв цепи.....	69
4.4. Кинетика анионной полимеризации.....	71
4.5. Влияние различных факторов на анионную полимеризацию.....	72
4.6. Реакционная способность алкенов в анионной полимеризации.....	74
Глава 5. Анионно-координационная полимеризация.....	74
5.1. Общие положения.....	74
5.2. Катализаторы Циглера – Натта.....	75
5.3. Вывод уравнения скорости полимеризации.....	77
5.4. Области применения катализаторов Циглера – Натта.....	80
5.5. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов.....	80
5.6. Оксидно-металлические катализаторы.....	82
Глава 6. Полимеризация по карбонильной группе.....	83
Глава 7. Полимеризация циклов.....	87
7.1. Общие положения.....	87
7.2. Термодинамика превращения циклов в линейные полимеры.....	88
7.3. Полимеризация эпоксидов.....	89
7.4. Полимеризация $\epsilon$ -капролактама.....	92
Глава 8. Сополимеризация мономеров.....	96
8.1. Вывод уравнения состава сополимера.....	97
8.2. Методы определения констант сополимеризации.....	100
8.3. Радикальная сополимеризация.....	102
8.3.1. Влияние условий реакции.....	102
8.3.2. Реакционная способность мономеров в сополимеризации.....	103
8.3.3. Схема Q–e.....	104
8.4. Ионная сополимеризация.....	107
8.5. Способы получения блок- и привитых сополимеров.....	108
Глава 9. Поликонденсация.....	110
9.1. Общие положения.....	110
9.2. Стадии поликонденсационных процессов.....	111

9.3. Кинетика поликонденсации.....	118
9.4. Влияние различных факторов на скорость процесса и молекулярную массу полимера.....	119
9.5. Способы проведения поликонденсации.....	120
Глава 10. Химические реакции полимеров.....	122
10.1. Общие положения.....	122
10.2. Полимераналогичные превращения.....	122
10.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации.....	125
10.4. Реакции в цепях полимеров, приводящие к уменьшению молекулярной массы.....	126
Часть II. ФИЗИКА И ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	130
Глава 11. Структура полимеров.....	130
11.1. Структура макромолекулы.....	130
11.2. Конфигурация макромолекул.....	133
11.3. Конформация макромолекул.....	136
Глава 12. Гибкость цепи полимеров.....	137
12.1. Природа гибкости макромолекул.....	137
12.2. Тепловое движение макромолекул. Сегменты цепи.....	139
12.3. Факторы, определяющие кинетическую гибкость цепи...	140
Глава 13. Фазовые и физические состояния полимеров.....	142
Глава 14. Стеклообразное состояние аморфных полимеров.....	148
14.1. Механизм стеклования полимеров.....	148
14.2. Механическое стеклование.....	149
14.3. Связь температуры стеклования с химическим строением полимеров.....	150
Глава 15. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров.....	153
Глава 16. Вязкотекучее состояние аморфных линейных полимеров...	157
16.1. Механизм течения полимеров.....	158
16.2. Зависимость скорости сдвига расплавов полимеров от напряжения сдвига.....	160
16.3. Закон течения полимеров.....	161
16.4. Зависимость вязкости от температуры,	

полярности макромолекул и молекулярной массы.....	162
16.5. Влияние структуры полимера на температуру текучести...	163
Глава 17. Кристаллическое фазовое состояние полимеров.....	164
17.1. Общие положения.....	164
17.2. Механизм и кинетика кристаллизации полимеров.....	168
17.3. Влияние различных факторов на кристаллизацию полимеров.....	170
17.4. Плавление кристаллов.....	171
17.5. Влияние структуры полимера на кристалличность.....	173
Глава 18. Явления релаксации механических свойств полимеров.....	174
18.1. Явление ползучести полимеров.....	175
18.2. Релаксация напряжения.....	177
18.3. Упругий гистерезис.....	179
18.4. Релаксационные явления при периодических силовых воздействиях.....	181
18.5. Релаксационные явления в стеклообразных полимерах.....	183
18.6. Релаксационные явления в кристаллических полимерах.....	185
Глава 19. Надмолекулярные структуры полимеров.....	187
19.1. Надмолекулярная структура аморфных полимеров.....	187
19.2. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров.....	189
19.3. Взаимосвязь надмолекулярных структур с физико-механическими свойствами полимеров.....	190
19.4. Регулирование надмолекулярной структуры полимеров.....	192
19.5. Влияние переработки на изменение надмолекулярной структуры полимеров.....	194
Глава 20. Растворы полимеров.....	195
20.1. Общие сведения о растворах полимеров.....	195
20.2. Термодинамика растворения.....	200
20.3. Ассоциация в растворах полимеров.....	203
20.4. Пластификация полимеров.....	205
Литература.....	207

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Российская высшая школа с недавних пор перешла на трехуровневую подготовку специалистов: I уровень – специалисты с неполным высшим образованием; II уровень – подготовка специалистов с присвоением степени бакалавра; III уровень – подготовка дипломированных специалистов и магистров. Естественно, что такой переход потребовал написания новых учебников и учебных пособий, отвечающих требованиям Государственного образовательного стандарта.

Начальное знакомство с основами науки, достижения которой обеспечивают получение, переработку и применение полимеров, не может ограничиться только химией или только физикой. Вот почему в качестве начального курса, дающего представление об общих законах физики, физической химии и органической химии в поведении высокомолекулярных соединений и об их специфических свойствах, сейчас является общепринятым курс химии и физики полимеров.

Учебное пособие «Химия и физика полимеров» охватывает все основные разделы программы, рекомендованной Министерством образования РФ, для студентов-бакалавров. Его содержание соответствует требованиям действующего Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования квалификации (степени) «бакалавр».

Настоящее учебное пособие состоит из двух частей: основы химии полимеров и физики и физической химии полимеров. Химия высокомолекулярных соединений разрабатывает методы синтеза новых, все более сложных полимерных соединений, изучает механизмы и скорости образования макромолекул. Без знания основ химии высокомолекулярных соединений невозможно регулировать и управлять технологическими процессами во всех отраслях промышленности, производящей и потребляющей полимеры. Изложению основ этих знаний и посвящена I часть учебного пособия.

Синтез полимеров является одной из стадий дальнейших технологических процессов, которые проходит полимер для превращения в нужное изделие. Однако, чтобы от синтезированных полимеров перейти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства, необходимо решить ряд сложных технологических задач. Решение этих задач требует знания основ физики и физической химии полимеров, знания их физических и физико-химических свойств в широком диапазоне различных внешних воздействий.

Изучение особенностей и специфики поведения высокомолекулярных соединений является основной задачей физики полимеров. Оценка применимости закономерностей физической химии, физики и механики к полимерам имеет особое значение для правильного понимания и осуществления на практике способов их переработки в изделия. В частности, большое значение имеет изучение свойств растворов и расплавов полимеров и возможности формования из них изделий с заданными свойствами. Вышесказанное является содержанием II части учебного пособия.

Таким образом, химия и физика имеет непосредственное отношение к производству полимеров и, следовательно, бакалавру необходимо знать основы этой науки.

Основой данного пособия послужили лекции по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений», которые читаются студентам в Томском политехническом университете в течение многих лет.

Данная книга предназначена для студентов-бакалавров, поэтому хотелось бы, чтобы учебное пособие помогло им глубоко усвоить предлагаемый объем сведений и способствовало подготовке хороших специалистов в области химической технологии высокомолекулярных соединений.

Учебное пособие может быть также полезно инженерно-техническим работникам различных отраслей промышленности и магистрам.

Авторы будут благодарны за все отзывы и замечания читателей.



# ЧАСТЬ I. ОСНОВЫ ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

## ГЛАВА 1

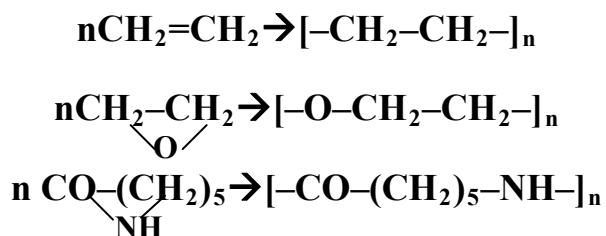
### РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

#### 1.1. Общие положения

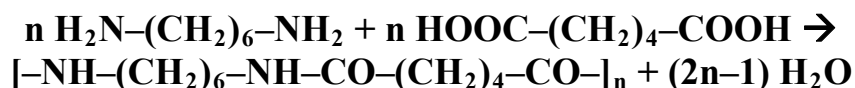
В настоящее время синтез полимеров можно осуществить по различным реакциям либо из низкомолекулярных соединений (НМС) – мономеров, либо из высокомолекулярных соединений (ВМС) путем полимераналогичных превращений. Примером реакции синтеза полимеров из НМС являются цепная полимеризация и ступенчатая поликонденсация.

При полимеризации мономеров образуются макромолекулы в результате раскрытия ненасыщенных связей в алкенах или разрыве химических связей в циклических соединениях. В обоих случаях химический остов мономера и повторяющегося звена одинаков.

Примерами реакции цепной полимеризации являются все процессы получения полимеров из этилена и его производных, а также некоторых циклов:

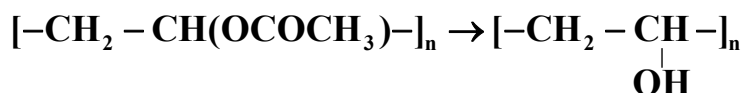


В процессе ступенчатой поликонденсации различные би- и полифункциональные соединения с различными функциональными группами реагируют друг с другом. Например, при реакции диамина с дикарбоновой кислотой образуется линейный полимер и вода. Реакция идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы полимера.



Реакции в цепях полимеров являются одним из способов получения новых ВМС в результате химических превращений функциональных групп в макромолекулах. Примером реакции в

цепях полимера является синтез поливинилового спирта из поливинилацетата:



Это единственный метод его получения. Мономер  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$  изомеризуется в  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и, следовательно, из него нельзя получить поливиниловый спирт.

Широкое распространение среди методов синтеза полимеров получила цепная полимеризация. Почему она важна для исследователей, ученых и технологов? Причины столь значительного интереса к одному из методов получения полимеров определяются несколькими обстоятельствами. Во-первых, это продолжающееся развитие промышленных процессов получения полимеров методами полимеризации (полиолефины, полистирол, полиформальдегид, полиакрилаты и др.). Если учесть, что из общего количества производимых полимеров около 75 % являются термопластами, из которых большая часть (около 50 %) полиолефинов, все поливинилхлоридные, полиакрилатные, синтетические каучуки получают полимеризацией, такое внимание вполне оправдано.

Во-вторых, это то, что полимеризация представляет огромное разнообразие возможностей для химика-технолога. Так существуют сотни мономеров, способных к полимеризации и структурное разнообразие этих мономеров также необычайно велико (алкены всех видов, циклические соединения, альдегиды, кетоны и др.).

Наиболее распространена и изучена полимеризация винилового и диенового рядов.

*Под полимеризацией понимают цепную реакцию, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.*

В зависимости от природы активного центра различают ионную и радикальную полимеризации. Общая схема полимеризации, независимо от природы активных центров, может быть представлена следующим образом:



Для цепных реакций существует понятие *длины кинетической цепи*, равной числу химических актов, возбужденных одной исходной активной частицей, например радикалом. При полимеризации развитие кинетической цепи, т.е. последовательность актов присоединения мономера к активному центру, сопровождается ростом *материальной цепи* – макромолекул.

Полимеризация вызывается первичными активными центрами, образующимися из специально вводимых соединений: инициаторов при радикальной полимеризации и катализаторов при ионной, или в результате физического воздействия на систему, например, путем облучения мономера.

## 1.2. Способность мономеров к полимеризации

Многие органические соединения с кратными связями  $C=C$ ,  $C \equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C \equiv N$ , а также циклические мономеры способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать длинные линейные цепи  $-M-M-(M)_n-M-$ .

Способность мономера к полимеризации зависит от термодинамического и кинетического факторов. Остановимся подробно на этом вопросе.

Если полимеризация термодинамически неразрешима, то ее невозможно осуществить ни в каких условиях. Полимеризация мономера возможна при условии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  - изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении мономера в полимер.

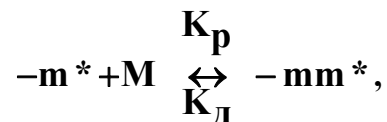
При полимеризации мономеров с кратными связями обычно  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Это означает, что процесс полимеризации термодинамически возможен (разрешен) при температурах ниже некоторой предельной температуры, так как  $\Delta G < 0$  имеет место при  $\Delta H > T\Delta S$ , или  $T < T_{\text{п}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ ,

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

При  $T > T_{\text{п}}$  и  $\Delta G > 0$  полимеризация термодинамически запрещена и возможна лишь деполимеризация макромолекул. *Деполимеризация – это реакция, обратная полимеризации.* Она также

протекает по цепному механизму и заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от макромолекулы, имеющей на конце активный центр.

Таким образом, при  $T=T_n$  и  $\Delta G=0$  в системе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие



где  $-m^*$  – растущая и  $-m^{**}$  – деполимеризующиеся активные центры,  $K_p$  и  $K_d$  – константы скорости роста и деполимеризации цепи соответственно.

Сделанные выводы справедливы, если при полимеризации концентрация мономера и полимера не изменяется. Это, например, имеет место при гетерофазной полимеризации в массе.

Более распространенной является полимеризация в растворителе, при которой концентрация мономера изменяется в ходе полимеризации. В таких системах  $T_n$  связана с равновесными концентрациями мономера. Эта связь может быть выявлена при анализе схемы

$$K_p [m^*] [M] = K_d [m^*],$$

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

Из этого уравнения можно получить выражение, связывающее константу равновесия реакции ( $K_{\text{равн}}$ ) с равновесной концентрацией мономера:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_p}{K_d} = \frac{1}{[M]_{\text{равн}}}.$$

Применяя к данному равновесию изотермы реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{\text{равн}}$$

и учитывая, что при  $\Delta G = 0$ , получаем:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

Из последнего уравнения можно получить выражение для определения  $T_n$ :

$$T_{\text{п}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} + R \ln[M]_{\text{равн}}}$$

Величины  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$  называются стандартной энтальпией, стандартной энтропией, стандартной энергией Гиббса. Теплота полимеризации может быть рассчитана через энергии связей:

$$-\Delta H = 2E_{\text{од}} - E_{\text{дв}},$$

где  $E_{\text{од}}$ ,  $E_{\text{дв}}$  – энергия одинарной и двойной связи.

Для производных этилена  $2E_{\text{од}} > E_{\text{дв}}$ , поэтому полимеризация этих мономеров – процесс экзотермический.

В табл. 1 приведены значения теплоты полимеризации и предельные температуры полимеризации некоторых мономеров.

Таблица 1

Характеристики некоторых мономеров

Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_{\text{п}}$ , К	Мономер	$-\Delta H$ , кДж/моль	$T_{\text{п}}$ , К
Этилен	94,3	624	Формальдегид	21,0	393
Стирол	75,8	670	Ацетон	~0	100
Метилакрилат	78,0	–	Ацетонитрил	-15,5	–
Метилметакрилат	55,3	470			

Анализ данных табл. 1 приводит к выводу, что величина  $\Delta H$  мономеров с двойной  $C=C$  - связью заметно зависит от наличия заместителей у атомов углерода, соединенных двойной связью. Это объясняется прежде всего эффектом сопряжения заместителя с двойной связью, снижающим энергию ее разрыва. Введение второго заместителя в  $\alpha$ -положение еще более снижает теплоту полимеризации. Для соединений, у которых в образовании кратных связей участвует гетероатом, характерны существенно меньшие теплоты полимеризации.

При образовании макромолекул из ненасыщенных мономеров энтропия, как правило, уменьшается. Это объясняется тем, что из трех составляющих энтропии, связанных с поступательным, вращательным и колебательным движениями молекул, первая в результате полимеризации мономера заметно уменьшается. Для производных этилена  $\Delta S$  равна  $(-100) \div (-120)$  Дж/моль·К.

По известным значениям  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  легко могут быть рассчитаны предельные температуры полимеризации и равновесные концентрации мономера.

Следует заметить, что отрицательная  $\Delta G$  не означает, что полимеризация пойдет в любых условиях. Возможность осуществления термодинамически разрешимой полимеризации зависит уже от ее химической разрешимости.

Хотя в полимеризации применяются радикальные, катионные и анионные инициаторы, их нельзя использовать подряд, без разбора, так как различные мономеры полимеризуются только в присутствии инициаторов определенного типа, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Как видно, мономеры обладают значительной селективностью по отношению к типу активных центров, которые вызывают их полимеризацию. Большинство мономеров полимеризуется под действием радикальных инициаторов, хотя скорость реакции сильно зависит от природы мономера и инициатора. Вместе с тем мономеры очень чувствительны к инициаторам ионного типа: одни не полимеризуются под действием анионных инициаторов, другие – катионных.

Таблица 2

Способность к полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип инициирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-алкилолефин	–	–	–
1,1-диалкилолефин	–	+	–
Диены-1,3	+	+	+
Стиролы	+	+	+
Галогенированные олефины	+	–	–
Сложные виниловые эфиры	+	–	–
Акрилаты, метакрилаты	+	–	+
Акрилонитрил	+	–	+
Акриламид	+	–	+
Простые виниловые эфиры	–	+	–
Альдегиды, кетоны	–	+	+
Изоцианаты	–	–	+
Нитрилы	–	–	+
Ацетиленовые соединения	–	–	+

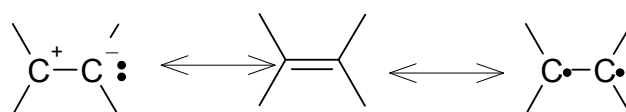
Карбонильные, изоцианатные, нитрильные мономеры не полимеризуются по радикальному механизму вследствие высокой

поляризации в них кратных связей. В случае альдегидов карбонильная связь поляризована, как показано на схеме:



Причину различного отношения к активным центрам той или иной природы следует искать в химическом строении мономеров.

Как видно из табл. 2, двойная связь в алкенах принимает участие в полимеризации под действием радикальных и катионных инициаторов. Такое различие обусловлено тем, что при присоединении активной частицы инициатора к алкену имеет место как гомолитическое, так и гетеролитическое расщепление  $\pi$ -связи, которое определяется типом активной частицы:

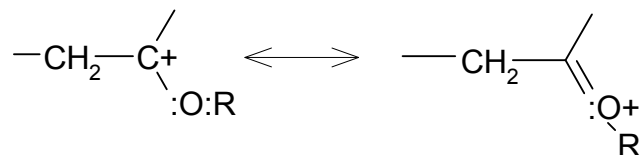


В табл. 2 приведены мономеры с алкильными, алкенильными, амидными, нитрильными, арильными, сложноэфирными заместителями у двойной связи мономера. От индуктивного и резонансного влияния заместителя зависит, по какому типу протекает полимеризация указанного мономера: радикальному, катионному, анионному.

Влияние заместителя проявляется в изменении электронной плотности двойной связи и способности его стабилизировать возможный свободный радикал, катион или анион, образующийся в процессе полимеризации. Электронодонорные заместители, такие как **алкокси-, алкил-, алкенил-, фенил-группа**, увеличивают электронную плотность двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ :



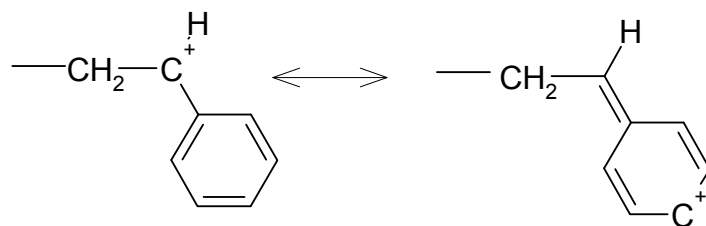
и облегчают присоединение ее к частицам катионного типа. Кроме того, такие заместители *стабилизируют растущие катионы* за счет резонанса. Примером процесса такого типа является полимеризация простых виниловых эфиров.



Под влиянием алкенильного заместителя происходит делокализация положительного заряда. Если бы заместитель отсутствовал (как, например, в этилене), то положительный заряд локализовался бы у  $\alpha$ -углеродного атома. Однако наличие

заместителя (алкоксильной группы) приводит к стабилизации положительного заряда между двумя атомами: углеродом и кислородом.

Аналогичная делокализация имеет место при наличии фенильного, винильного и алкильного заместителей, например при полимеризации стирола:



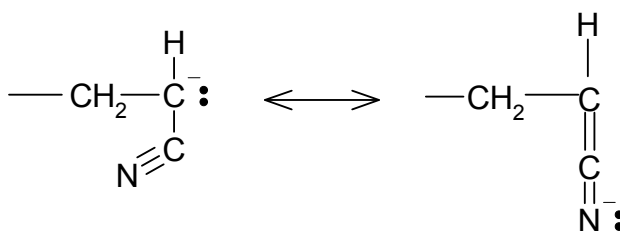
Этим обстоятельством обусловлен тот факт, что такие мономеры, как изобутилен, стирол, метилвиниловый эфир и изопрен, полимеризуются в присутствии катионных инициаторов.

Значительно менее выражено влияние алкильных заместителей в катионной полимеризации, поэтому только 1,1-дизамещенные алкены полимеризуются по катионному механизму.

Электроноакцепторные заместители, к которым относятся **нитрильная и карбонильная группы** (альдегиды, кетоны, кислоты и их сложные эфиры), облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие *уменьшения электронной плотности такой связи*:



Они *стабилизируют растущий анион* за счет резонанса, например при полимеризации акрилонитрила:

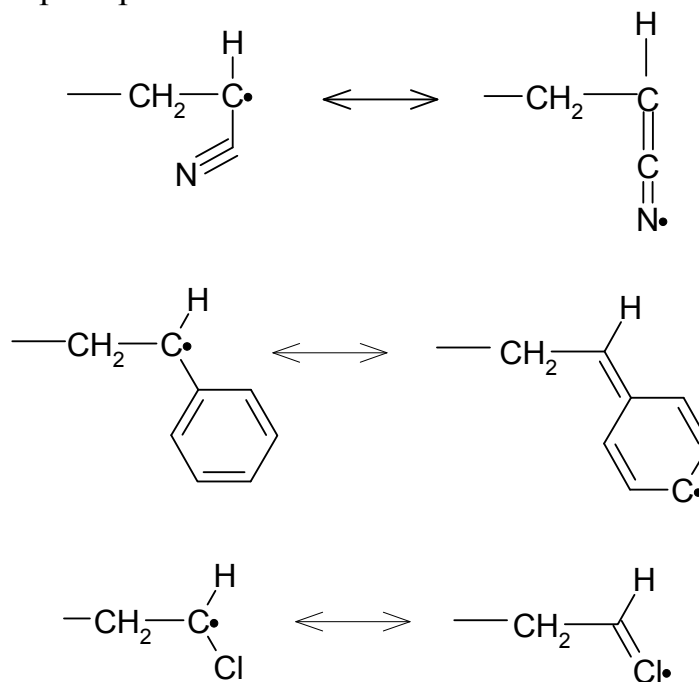


Растущий карбанион стабилизируется в результате делокализации отрицательного заряда между  $\alpha$ -углеродом и азотом нитрильной группы. Хотя алкенильные и фенильные группы обладают электронодонорным индуктивным эффектом, они, подобно нитрильной группе, могут стабилизировать растущий анион. Поэтому такие мономеры, как стирол и бутадиен-1,3, полимеризуются по катионному и анионному механизмам. Галогены обладают электронодонорным резонансным и электроноакцепторным индуктивным эффектами, однако оба эти эффекта выражены настолько слабо, что практически никак



не отражаются на способности к полимеризации галогенсодержащих мономеров, например винилхлорида, по анионному и катонному типам.

В противоположность ионным частицам радикальные частицы нейтральны, требования для атаки  $\pi$ -связи или стабилизации растущего радикала в таком процессе не являются такими жесткими. Растущие радикалы резонансно стабилизированы практически со всеми заместителями, например:

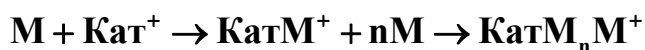


Резонансная стабилизация растущих радикалов путем делокализации свободного электрона между двумя или несколькими атомами, как правило, облегчает протекание радикальной полимеризации винильных мономеров.

### 1.3. Сравнение радикальной и ионной полимеризации

Можно отметить следующие основные отличия ионной полимеризации от радикальной:

1. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации общей чертой ионных процессов полимеризации является гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул:



В целом ионные процессы являются более универсальными, чем радикальные.

2. Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависит от природы реакционной среды – ее полярности и сольватирующей способности. Для одной и той же системы мономер – ионный инициатор в разных растворителях могут наблюдаться различные кинетические закономерности. В случае радикальной полимеризации природа растворителя практически не влияет на характер кинетических уравнений и может оказывать влияние только на молекулярную массу вследствие возможного участия растворителя в реакции передачи или обрыва цепи.

3. Специфика механизма и роль реакций кинетического обрыва цепи. При гомогенной радикальной полимеризации обрыв цепи – это бимолекулярное взаимодействие двух макрорадикалов. В ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут вообще отсутствовать (безобрывная полимеризация с образованием «живущих» полимеров).

4. Возможность более тонкого регулирования при ионной полимеризации размеров и структуры макромолекул. Так, при использовании ионных катализаторов удастся синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

5. В зависимости от природы среды и реагирующих мономеров ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым для строго определенных условий. В то же время в радикальной полимеризации процесс реакции можно описать общей схемой.

*Таким образом*, из множества реакций мономеров, приводящих к образованию макромолекул, следует выделить две основные разновидности – полимеризацию и поликонденсацию. Эти реакции протекают по различным механизмам, что, естественно, требует их раздельного рассмотрения. Основным отличием полимеризации от поликонденсации является то, что при полимеризации развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы, в то время как поликонденсация представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом.

В первую очередь рассмотрим радикальную полимеризацию, механизм которой достаточно хорошо понят, и теория носит количественный характер.

## ГЛАВА 2

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

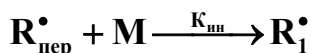
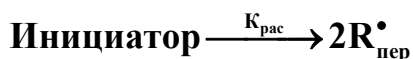
#### 2.1. Общие положения

*Радикальной полимеризацией* называется цепная реакция, протекающая через образование свободных радикалов. Она является одной из основных реакций получения высокомолекулярных соединений. В ней могут принимать участие различные мономеры винильного и диеновых рядов.

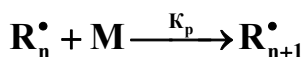
В простейшем случае схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют нижеследующие элементарные реакции: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

В случае химического инициирования эта схема может быть представлена следующим образом.

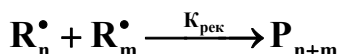
#### Инициирование



#### Рост цепи

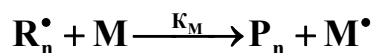


#### Обрыв цепи

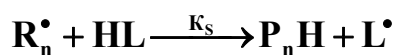


$K_{\text{рек}}$ ,  $K_{\text{дис}}$  – константы скорости обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Кроме указанных реакций могут протекать другие, такие как передача цепи через молекулу мономера:



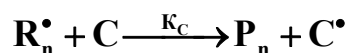
через молекулу растворителя:



через молекулу полимера:

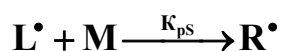


через молекулу инициатора:

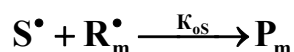


и т.д.

Возможны также процессы генерации цепи:



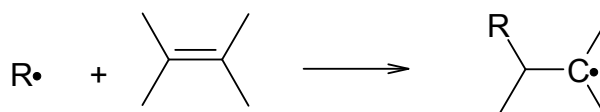
и реакции обрыва по схемам вида:

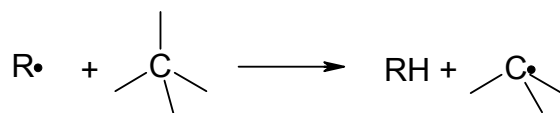


Протекание радикальной полимеризации зависит от присутствия даже ничтожного количества примесей в системе, а иногда материала реактора и его формы. Примеси могут вступать в реакцию с растущей макромолекулой, прекращая или замедляя процесс полимеризации. Таким образом, число элементарных реакций в реальной полимеризующейся системе может быть очень большое.

## 2.2. Иницирование

*Иницирование радикальной полимеризации* – это процесс образования свободно-радикальных центров  $R^\bullet$ . Вследствие наличия неспаренных электронов на внешних орбитах они характеризуются электрофильными свойствами, способность атаковать электронные пары  $\pi$ - и даже  $\sigma$ -связей мономера и превращать его в свободный радикал:





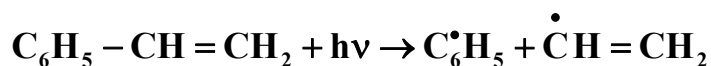
Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на системы физических факторов, а также чисто химическим путем – при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно-восстановительных процессов. Так, свободные радикалы в полимеризационной среде могут возникать в результате теплового воздействия (термическое инициирование), под действием света (фотоинициирование), радиоактивного облучения (радиационное инициирование).

Например, при фотохимическом инициировании радикалы образуются при облучении мономера УФ-светом ( $\lambda < 400$  нм) по общей схеме:

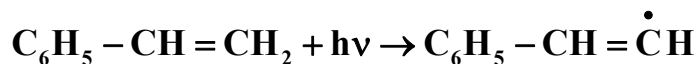


$M^*$  – возбужденная молекула мономера.

Так, при фотохимической полимеризации стирола для разрыва связи предлагаются следующие варианты:



или

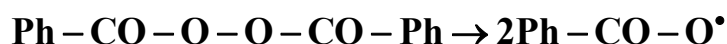


Инициирование бирадикалом  $C_6H_5 - \dot{C}H - \dot{C}H_2$  маловероятно.

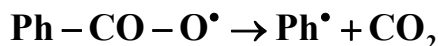
Следует заметить, что эти способы инициирования на практике применяются редко, поскольку они не обеспечивают нужной скорости полимеризации, или вызывают побочные процессы. Например, при  $90^\circ C$  полимеризация стирола протекает крайне медленно ( $2,8 \cdot 10^{-6}$  молей полимера на каждый моль стирола).

В связи с вышесказанным, в промышленных условиях применяют метод химического инициатора, при котором используют вещества (инициаторы), легко распадающиеся с образованием свободных радикалов. К ним относятся пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, окислительно-восстановительные системы. В табл. 3 дана характеристика некоторых инициаторов.

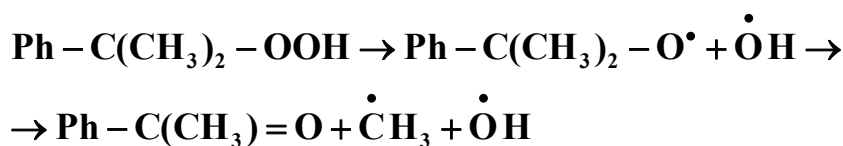
При инициировании реакции пероксидами распад на свободные радикалы протекает по схеме:



Бензоатные радикалы вновь распадаются с образованием фенильного радикала и диоксида углерода:



В гидропероксидах свободные радикалы образуются при распаде связи  $\text{O} - \text{O}$ . Типичный представитель этой группы инициаторов – гидропероксид изопропилбензола – распадается на радикалы следующим образом:



Из диазосоединений наиболее часто применяют динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК), распадающийся по связям  $\text{C}-\text{N}$  на два радикала с выделением азота:



Таблица 3

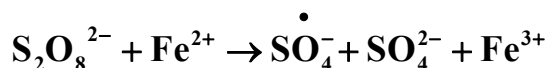
Характеристика некоторых инициаторов

Инициатор	Температура использования	Эффективность инициирования
Пероксид третбутила (ПТБ) $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$	120–140	1,00 (стирол)
Пероксид бензоила (ПБ) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$	60–80	0,83 (стирол)
Динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}) - \text{N} = \text{N} - (\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	40–70	0,5–0,7
Гидропероксид кумола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{COOH}$	60–100	–

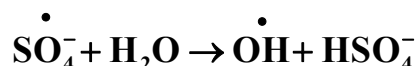
При необходимости проведения полимеризации в условиях более низких температур (до  $0^\circ\text{C}$ ) используют окислительно-восстановительные системы, типичным представителем которых является реактив Фентона:



Широко применяется окислительно-восстановительная система персульфат- $\text{Fe}^{2+}$



В воде радикал-ион  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , вероятно, реагирует по схеме:



В последние годы были синтезированы полифункциональные инициаторы, в молекулах которых кроме основной функциональной группы, разлагающейся с образованием свободных радикалов (пероксидной  $\text{O}-\text{O}$ , азогруппы  $\text{N}=\text{N}$  и др.), входят другие функциональные группы, способные принимать участие в химических реакциях:

- а)  $\text{XROOR}'\text{Y}$ ,
- б)  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{ROOR}$ ,
- в)  $\text{ROOR}'\text{OOR}''\text{OOR}'''$ ,

где  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$  – функциональные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и др.,  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$ ,  $\text{R}'''$  – углеводородные радикалы.

В случае использования инициаторов группы (а) легко получить полимеры с концевыми функциональными группами, по которым такие полимеры можно модифицировать.

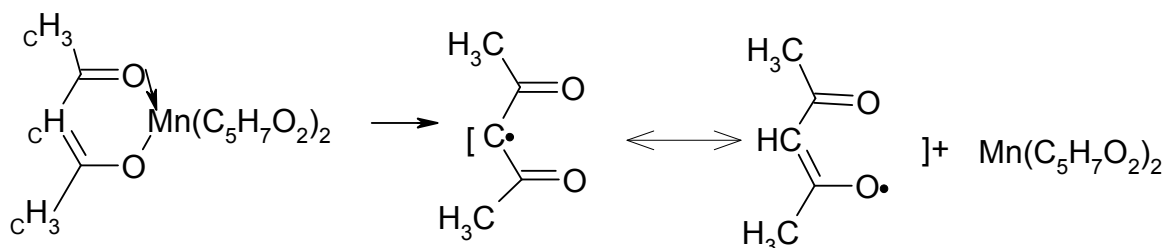
Инициаторы группы (б) могут быть использованы для получения олигомеров или полимеров с концевыми кратными связями, по которым также возможна дальнейшая реакция с модификацией структуры полимеров. Наряду с этим соединения группы (б) при соответствующем подборе условий проведения реакции позволяют получать сополимеры или олигомеры, содержащие пероксидные группы в боковых цепях.

Структура макромолекул, образующихся в ходе радикальной полимеризации под действием пероксидов (в), имеет сложный характер, т.е. макромолекулы состоят из некоторого числа элементарных полимерных цепей, разделенных кластерами (последовательности из нескольких пероксидных групп).

Различие в константах разложения пероксидных групп полипероксида позволяет расширить температурный интервал

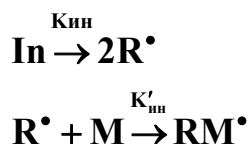
полимеризации или проводить ее в переменном режиме с повышением температуры системы за счет теплоты реакции полимеризации. ММР образующегося полимера в этом случае может быть широким.

Особую группу инициаторов составляют комплексы металлов переменной валентности, такие как ацетилацетонаты и др. Образование радикалов протекает в результате термического разложения комплекса по схеме:



Процесс может быть ускорен добавлением спиртов, кислот и других соединений.

**Итак**, процесс иницирования характеризуется двумя последовательными реакциями, а именно: разложение инициатора (In) с образованием свободных радикалов  $R^\bullet$  и взаимодействие радикала с мономером (M) с образованием активного центра свободно-радикального типа  $RM^\bullet$ :



$K_{\text{ин}}$  и  $K'_{\text{ин}}$  – константы скоростей соответствующих реакций.

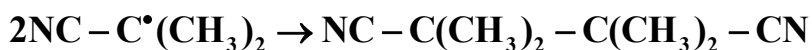
Лимитирующей реакцией является стадия разложения инициатора. Скорость иницирования может быть описана формулой:

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{In}],$$

где  $[\text{In}]$  – концентрация инициатора.

Следует заметить, что радикалы, образующиеся при распаде инициаторов, могут вновь соединиться главным образом в той краткий период времени, когда они находятся в «клетке», образованной молекулами мономера и растворителя, т.е. не успели разойтись. Этот эффект называется *эффектом клетки* или первичной рекомбинацией. Так, при распаде ДАК от 60 до 80 % возникающих цианизопропильных радикалов соединяются с молекулами мономера, образуя начальные радикалы. Остальные радикалы могут взаимодействовать между собой с образованием низкомолекулярных соединений:





Отношение числа радикалов, инициирующих полимеризацию к общему числу радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, называется *эффективностью инициирования* и обозначают  $f$ .

Величина  $f$  часто меньше единицы (табл. 3).

В ряде случаев величина  $[\text{M}]$  оказывает влияние на скорость инициирования. Так, эффективность инициатора  $f$  может пропорционально изменяться с концентрацией мономера

$$f = f'[\text{M}],$$

что должно приводить к линейной зависимости скорости инициирования  $V_{\text{ин}}$  от концентрации мономера  $[\text{M}]$ .

С учетом величины  $f$  скорость инициирования определяется выражением вида

$$V_{\text{ин}} = 2K_{\text{рас}}f[\text{In}],$$

где  $2K_{\text{рас}}f = K_{\text{ин}}$ ,  $K_{\text{рас}}$  – константа гомолитического распада инициатора.

Для экспериментальной оценки  $f$  существуют различные методы. Один из них основан на определении и сравнении параметров процесса распада инициатора и образования полимера. Распад инициатора нужно исследовать в процессе полимеризации мономера. Другим методом определения  $f$  инициатора является анализ полимера на присутствие в нем осколков инициатора.

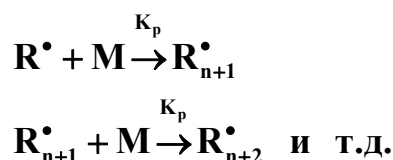
Третий метод основан на использовании некоторых ингибиторов, которые реагируют стехиометрически с радикалом, прекращая их рост.

$$V_{\text{ин}} = \alpha[\text{Z}]/\tau_{\text{инд}},$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, равный 1 или 2;  $[\text{Z}]$  – концентрация ингибитора, моль/л;  $\tau_{\text{инд}}$  – время индукционного периода, в течение которого не наблюдается полимеризация мономера.

### 2.3. Стадия роста цепи

Рост цепи в радикальной полимеризации заключается в последовательном присоединении молекул мономера к активному центру в соответствии со схемой:



Независимо от характера инициирования рост макромолекулярной цепи начинается с момента присоединения молекул мономера к первичному радикалу  $\mathbf{R}_{\text{пер}}^\bullet + \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{R}_1^\bullet$  и продолжается до тех пор, пока растущая цепь сохраняет свойства свободного радикала. Процесс роста каждой макромолекулы длится несколько секунд или минут, и образуется полимер высокой молекулярной массы.

Величина  $K_p$  для большинства мономеров порядка  $10^2$ – $10^4$  л/(моль·с).

При образовании макромолекул на стадии роста цепи мономеры могут присоединяться к активным центрам несколькими способами:

- к концу одного звена («хвосту») присоединяется начало («голова») другого – присоединение называется «голова к хвосту»;
- конец одного мономерного звена присоединяется к концу другого – присоединение называется «хвост к хвосту»;
- начало одного мономерного звена соединяется с началом другого – присоединение «голова к голове».

Структурно-регулярным считается полимер, в котором звенья присоединяются преимущественно по типу «голова к хвосту». Присоединение «голова к голове» или «хвост к хвосту» является структурно-нерегулярными участками цепи.

Рассмотрим структурную изомерию на примере алкена  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$ . Если в этом мономере группу  $\text{CH}_2$  считать «хвостом» (х), а группу  $\text{CH}_2\text{X}$  – «головой» (г), то в полимере будут содержаться структуры трех перечисленных выше типов:



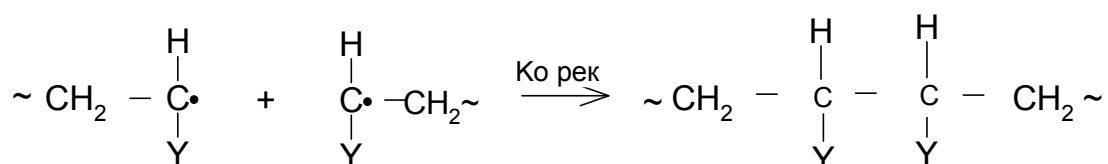
Скорость реакции роста полимерной цепи зависит от реакционной способности мономера и активности растущего полимерного радикала.

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

## 2.4. Обрыв цепи

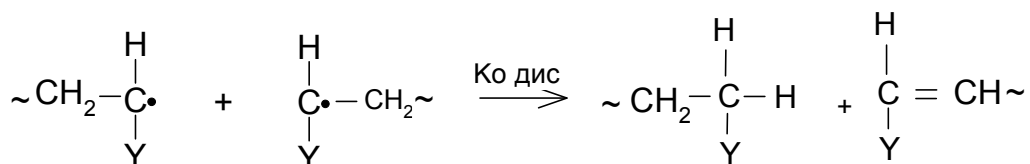
Как уже отмечалось выше, процесс роста каждой макромолекулы не длится бесконечно. В некоторый момент времени реакции наблюдается прекращение роста полимерной цепи и ее обрыв. На этой стадии происходит исчезновение свободной валентности или заряда.

Реакция обрыва цепи осуществляется различными путями в зависимости от природы макрорадикала, его величины и строения, вязкости среды, температуры, состава реакционной среды и т.д. Чаще всего обрыв происходит за счет соединения двух макрорадикалов между собой.



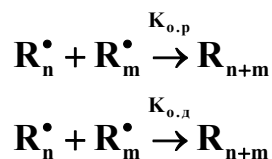
Как видно из приведенной схемы, эта реакция приводит к образованию одной макромолекулы, на обоих концах которой имеются звенья, возникшие в результате распада инициатора. Такой процесс обрыва называется *рекомбинацией* (соединением) макрорадикалов.

Взаимодействие двух макрорадикалов может происходить и вследствие отщепления атома водорода или галоида от конечного звена одного макрорадикала и перевода его к другому с насыщением его свободной валентности. В этом случае при обрыве цепи образуются две макромолекулы, одна из которых имеет в конечном звене двойную связь:



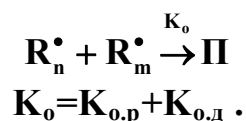
Такой процесс обрыва цепи называется *диспропорционированием* макрорадикалов.

Обрыв может иметь место также вследствие совместного действия реакций рекомбинации и диспропорционирования. В общем виде эти реакции обрыва можно представить следующим образом:



$K_{o,p}$  и  $K_{o,d}$  – константы скорости обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Стадию обрыва можно также выразить как



Константы скорости реакций обрыва цепи составляют  $10^6$ – $10^8$  л/(моль·с).

Следует заметить, что от характера обрыва цепи зависит молекулярная масса образующегося полимера. В частности, в случае обрыва цепи путем рекомбинации размер цепей будет в 2 раза больше. Установлено, что при полимеризации стирола обрыв цепи происходит путем рекомбинации, метилметакрилата – преимущественно диспропорционированием, а в случае полимеризации винилацетата – по обоим направлениям с преобладанием диспропорционирования.

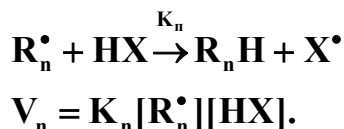
Возвращаясь к реакции двух макрорадикалов, следует отметить, для того чтобы активные концы двух макрорадикалов сблизились, необходимо взаимное перемещение их центров тяжести, т.е. осуществление поступательной диффузии. Однако в сблизившихся двух макрорадикалах активные концы могут быть разделены молекулами мономера, растворителем и инертными сегментами. А чтобы радикальные концы макромолекул прореагировали, требуется ряд конформационных перестроек в результате вращения вокруг связей главной цепи. Другими словами, должна пройти сегментальная перегруппировка. Скорости поступательной диффузии и сегментальных перегруппировок (особенно второго процесса) зависят от химического строения и размеров цепи.

Увеличение размера заместителей у основной цепи макромолекулы, вызывающее повышение ее жесткости и уменьшение сегментальной подвижности, приводит и к уменьшению константы скорости обрыва цепи. В случае наиболее жесткого полимера – поли-N-винилкарбазола  $K_o = 2,5 \cdot 10^5$  л/моль·с на три порядка меньше, чем при полимеризации винилхлорида  $K_o = 5 \cdot 10^8$  л/моль.

## 2.5. Передача кинетической цепи

Установлено, что реакция полимеризации, состоящая из стадий инициирования, роста цепи и обрыва цепи, обычно осложняется реакциями передачи цепи. Реакции передачи цепи характерны для процессов полимеризации, протекающих в среде растворителя, а также для полимеризации мономеров, в молекулах которых имеются

подвижные атомы или группы. Протекание реакций передачи цепи может быть обнаружено при сопоставлении молекулярной массы и скорости полимеризации при различной концентрации веществ, которые являются передаточными веществами. В общем виде передачу цепи можно представить следующим образом:



В зависимости от реакционной способности образующегося радикала  $X^\bullet$  скорость реакции может увеличиться, уменьшиться, остаться постоянной. В случае образования стабильных радикалов полимеризация может прекратиться совсем – это так называемое *ингибирование*.

Различают реакции передачи, не приводящие к ингибированию и реакции, сопровождающиеся им.

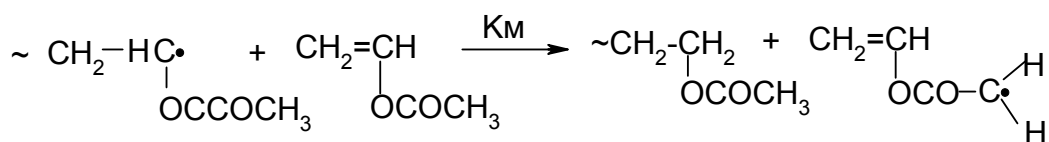
К первому типу относятся реакции передачи цепи на мономер, инициатор, растворитель, полимер. Ко второму типу относятся реакции, идущие в присутствии специальных веществ – ингибиторов или замедлителей.

В технике реакции передачи цепи имеют значение как способ получения теломеров, как метод определения скорости иницирования, а также при получении полимеров заданной молекулярной массы.

#### *а) Передача цепи через мономер*

Передача цепи на мономер – взаимодействие макрорадикала  $R_n^\bullet$  с мономером, приводящее к образованию полимера и новой свободнорадикальной частицы. Очевидно, что реакция передачи цепи через мономер конкурентна реакции роста цепи.

Схема реакции следующая:



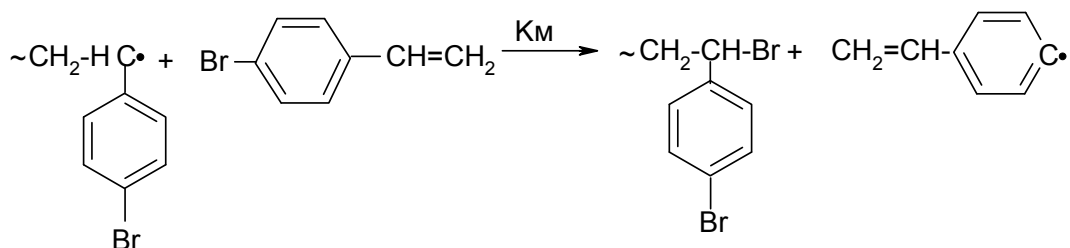
Как видно из схемы реакции, передача цепи при полимеризации винилацетата происходит в основном по ацетоксильной группе.

Отношение  $K_p/K_M$  называется *константой передачи цепи на мономер* ( $C_M$ ):

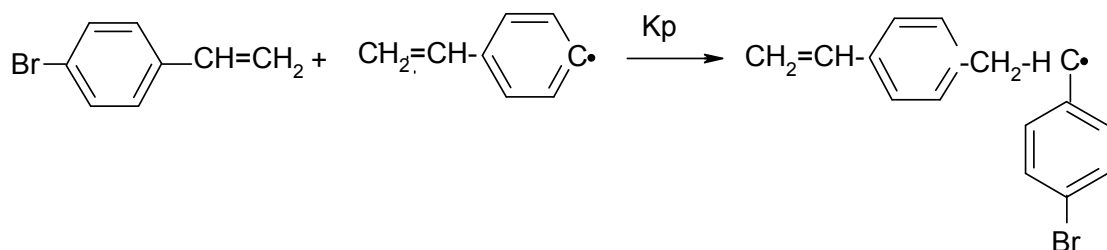
$$C_M = K_p/K_M.$$

Для большинства мономеров значение  $C_M = (0,1-5,0) \cdot 10^{-4}$ . Для полимеризации винилацетата  $C_M = 2,0 \cdot 10^{-3}$ .

При полимеризации п-бромстирола происходит передача цепи в результате взаимодействия растущего полимерного радикала со связью **C-Br**.



Образовавшийся радикал инициирует полимеризацию непрореагировавшего п-бромстирола:



Скорость реакции передачи цепи через мономер ( $V_M$ ) будет пропорциональна концентрации мономера и свободных радикалов, присутствующих в системе:

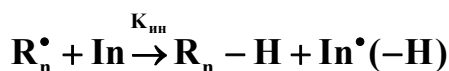
$$V_M = K_M [R_n^\bullet] [M],$$

где  $K_M$  – константа скорости реакции передачи цепи через мономер.

### б) Передача цепи через инициатор

Передача цепи через инициатор – это взаимодействие макрорадикала  $R_n^\bullet$  с инициатором (In), в результате которого происходит образование полимера и новой свободно-радикальной частицы из молекулы инициатора. В такой реакции могут принимать участие инициаторы, в молекулах которых имеются подвижные атомы водорода (например, гидропероксид третичного бутила или гидропероксид кумола). Малую склонность к этой реакции проявляет динитрил-изомасляной кислоты.

В общем виде реакцию передачи цепи через инициатор можно представить так:



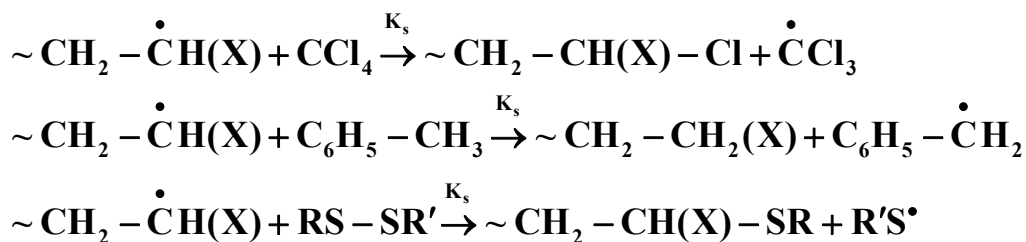
$K_{ин}$  - константа скорости реакции передачи цепи через инициатор. Скорость реакции передачи цепи через инициатор  $V_{п,ин}$  описывается уравнением

$$V_{п,ин} = K_{ин}[R_n^{\bullet}][In].$$

Отношение  $K_{ин}/K_p$  носит название *константы передачи цепи на инициатор* ( $C_{п,ин}$ ).  $C_{п,ин} = 10^{-4} - 10^{-5}$ .

*в) Передача цепи через растворитель*

При полимеризации виниловых соединений в растворителе следует учитывать передачу цепи через растворитель. Дело в том, что растворитель вступает в реакции передачи цепи, если его молекулы содержат легкоподвижные атомы или группы атомов. Вот несколько примеров, подтверждающих сказанное:

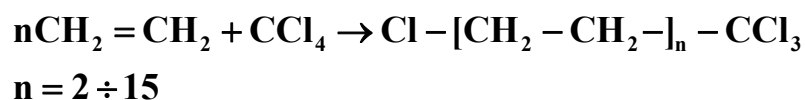


Скорость этих реакций можно представить уравнением:

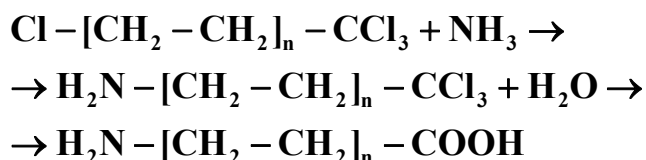
$$V_s = K_s[R_n^{\bullet}][S].$$

Отношение  $K_s/K_p$  носит название *константы передачи цепи через растворитель* ( $C_s$ ). Наиболее высокие значения  $C_s$  наблюдаются для  $CCl_4$ ,  $CBr_4$ , меркаптанов. Являясь активными передатчиками цепи, эти вещества понижают молекулярную массу полимеров.

Подбирая растворители и условия процесса, можно получить низкомолекулярные олигомеры, концевые звенья которых содержат продукты распада молекул растворителя. Такой процесс называют *теломеризацией*, а сами олигомеры – *теломерами*. Кстати, эти реакции используются в промышленности для получения соединений с активными функциональными группами. Например, при полимеризации этилена в присутствии  $CCl_4$  под действием изотопа  $Co^{60}$  получают теломеры, содержащие группы  $Cl$  и  $CCl_3$  на концах цепи.

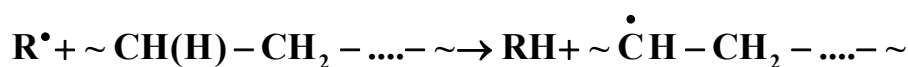


Такой теломер после аминирования Cl-группы и гидролиза CCl-группы превращается в аминокарбоновую кислоту, являющуюся ценным техническим мономером для получения поликонденсационного полиамида.



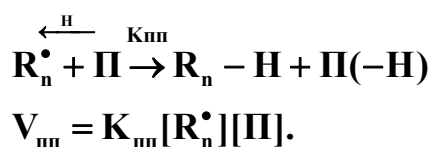
### г) Передача цепи через полимер

В некоторых системах, например, при радикальной полимеризации этилена при высоких давлениях и температурах большое значение приобретает реакция передачи цепи через полимер. В результате этой реакции первичный радикал или макрорадикал отрывает атом водорода от неактивной молекулы:



Вновь образовавшиеся полимерные радикалы начинают наращивать боковую цепь. Очевидно, что в результате такой реакции получают разветвленные макромолекулы.

В общем виде эта реакция описывается схемой:



Отношение  $K_{mn}/K_p$  носит название *константы передачи цепи через полимер* ( $C_{mn}$ ). Флори П. предложил уравнение, связывающее плотность ветвления  $\rho$  с константой передачи цепи через полимер  $C_{mn}$  и степенью завершенности реакции  $a$ :

$$\rho = -C_{mn} [1 + (1/a) \ln(1 - a)].$$

*Плотность ветвления* представляет собой число ветвлений на одну молекулу, вступившего в полимеризацию мономера. Например,

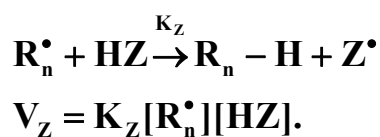


при полимеризации стирола со степенью превращения до 80 % одно ветвление приходится на каждые  $(4-10) \cdot 10^3$  мономерных звеньев. Если такой полимер имеет молекулярную массу  $\sim 10^5-10^6$ , одно ветвление приходится примерно на каждую десятую макромолекулу,  $C_{\text{мн}}$  стирола равна  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ .

д) *Передача цепи через специально вводимые вещества*

К таким веществам относят регуляторы, замедлители, которые часто используют для регулирования молекулярной массы синтезируемых полимеров.

Схематично реакцию передачи цепи через специальные вещества можно представить следующим образом:



$K_z$  – константа скорости реакции замедления.

**2.6. Вывод кинетических уравнений скорости полимеризации и степени полимеризации**

а) *Скорость полимеризации*

Выведем кинетическое уравнение скорости полимеризации, пренебрегая некоторыми реакциями передачи цепи.

В наиболее чистом виде, не осложненном такими факторами, как вязкость системы, ухудшение отвода тепла, выделяющегося при синтезе, реакция полимеризация протекает в начальной стадии при проведении реакции в массе, т.е. когда степень превращения мономера в полимер невелика.

Для вывода кинетического уравнения воспользуемся *принципом стационарного состояния*. Сущность этого принципа такова: в реакционной системе с какого-то момента времени образуются активные центры, дающие начало цепной реакции. Такими активными центрами являются свободные радикалы. Одновременно, в результате обрыва цепи, активные центры (в случае полимеризации – макрорадикалы) начинают исчезать. Концентрация радикалов возрастает во времени, но этот рост концентрации радикалов приводит к тому, что скорость обрыва цепи также возрастает. И через некоторый промежуток времени число исчезающих макрорадикалов сравняется с числом образующихся радикалов (за одинаковый промежуток времени), и в

системе установится постоянная, стационарная концентрация растущих радикалов.

С момента установления стационарного состояния скорость инициирования цепи будет равна скорости обрыва цепи  $V_{ин} = V_o$ .

Ранее было показано, что

$$V_{ин} = 2K_{расп}f[In] = K_{ин}[In],$$

$$V_o = K_o[R_n^*]^2.$$

Следовательно,  $K_{ин}[In] = K_o[R_n^*]^2$ . (1)

Скорость реакции в стационарном состоянии равна скорости роста цепи

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_n = V_p = K_p[R_n^*][M],$$

$$[R_n^*] = \frac{K_{ин}^{0,5}[In]^{0,5}}{K_o^{0,5}}.$$

Это уравнение справедливо, если эффективность инициирования  $f$  в данных условиях не зависит от концентрации мономера.

Подставляя выражение  $[R_n^*]$  в уравнение скорости роста цепи, получаем:

$$V_p = K_p \frac{K_{ин}^{0,5}}{K_o^{0,5}} [M][In]^{0,5}.$$

Из полученного уравнения вытекает важнейшее правило.

*Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора («правило квадратного корня»).* Оно является следствием бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации и служит характерной чертой процесса, позволяющей отличить радикальный механизм полимеризации от ионного, где это правило не соблюдается.

Заметим, что пропорциональность скорости полимеризации концентрации мономера в первой степени не всегда соблюдается. Как правило, эта величина несколько больше единицы, что связано с участием мономера на стадии инициирования и в реакции передачи цепи.

Скорость полимеризации можно оценить путем определения изменения какого-либо параметра системы: плотности, показателя

преломления, вязкости, светопоглощения, выделения тепла и др. Конверсия может контролироваться химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей йодометрическим или бромметрическим титрованием и др.

*б) Степень полимеризации и передача цепи*

Важной характеристикой радикальной полимеризации является длина кинетической цепи. *Длина кинетической цепи* определяется как среднее число молекул мономера, приходящихся на один образовавшийся активный центр. Эту величину находят из соотношения:

$$v = \frac{V_p}{V_o} = \frac{V_p}{V_{ин}},$$

$$V_p = K_p [M][R_n^*],$$

$$V_o = K_o [R_n^*].$$

Подставляя эти уравнения в уравнение длины кинетической цепи, имеем уравнение вида:

$$v = \frac{K_p [M][R_n^*]}{K_o [R_n^*]^2} = \frac{K_p [M]}{K_o [R_n^*]}.$$

Из уравнения  $V_p = K_p [M][R_n^*]$  и вышеприведенного окончательно находим, что длина кинетической цепи равна:

$$v = \frac{K_p^2 [M]^2}{K_o V_p}. \quad (2)$$

Для термической полимеризации уравнение (2) после подстановки в него уравнения (3)

$$V_p = K_p \frac{K_{ин}^{0,5}}{K_o^{0,5}} [M][In]^{0,5} = K_p [M] \frac{(2fK_{рас}[In])^{0,5}}{K_o^{0,5}}. \quad (3)$$

принимает следующий вид:

$$v = \frac{K_p [M]}{(2fK_{рас}K_o [In])^{0,5}}. \quad (4)$$

*Таким образом,* длина кинетической цепи обратно пропорциональна концентрации радикалов или скорости полимеризации. Она при постоянной температуре определяется природой мономера и не зависит от способа инициирования.

Если обрыв растущей цепи возникает в результате рекомбинации, то полимер состоит из двух длин кинетических цепей, т.е.  $\bar{P}_n = 2\nu$ .

При обрыве цепи в результате диспропорционирования  $\nu = \bar{P}_n$ .

Выражение для степени полимеризации приобретает более сложную форму, если принять во внимание различные реакции передачи цепи, приводимые к уменьшению молекулярной массы полимера. В общем виде степень полимеризации при протекании всех реакций определяется соотношением:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{0,5V_o + V_m + V_{n,ин} + V_{ин} + V_s}$$

Первый член в знаменателе относится к реакции рекомбинации, остальные четыре отражают обрыв вследствие передачи цепи на мономер, инициатор, полимер и агент передачи цепи (например, растворитель), соответственно.

Величину, обратную степени полимеризации, можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{P}_n} &= \frac{V_o}{V_p} + \frac{V_m}{V_p} + \frac{V_{n,ин}}{V_p} + \frac{V_{ин}}{V_p} + \frac{V_s}{V_p} = \\ &= \frac{V_o}{V_p} + \frac{K_m[R_n^*][M]}{K_p[R_n^*][M]} + \frac{K_{n,ин}[R_n^*][In]}{K_p[R_n^*][M]} + \frac{K_{ин}[R_n^*][II]}{K_p[R_n^*][M]} + \frac{K_s[R_n^*][S]}{K_p[R_n^*][M]} \end{aligned}$$

Первый член этого уравнения представляет собой величину, обратную степени полимеризации без учета реакций передачи цепи  $1/(\bar{P}_n)_o$ .

Ранее были введены константы передачи цепи:

$$C_m = \frac{K_m}{K_p}; \quad C_{n,ин} = \frac{K_{n,ин}}{K_p}; \quad C_{ин} = \frac{K_{ин}}{K_p}; \quad C_s = \frac{K_s}{K_p}.$$

С учетом этих констант величина  $1/\bar{P}_n$  приобретает вид

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_o} + C_m + C_{n,ин} \frac{[In]}{[M]} + C_{ин} \frac{[II]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (5)$$

Величины  $C_{п,ин.}$ ,  $C_{п}$  и  $C_{м}$  очень малы, ими можно пренебречь, тогда

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_s \frac{[S]}{[M]}.$$

Величину  $C_s$  находят из зависимости величины, обратной степени полимеризации, от отношения  $[S]/[M]$ . Тангенс угла наклона такой прямой соответствует значению  $C_s$ .

Передачики цепи с константой передачи, близкой к единице, можно использовать при полимеризации для снижения молекулярной массы полимера. Это имеет место в промышленном производстве бутадиеновых каучуков. Применение таких передачиков гарантирует одинаковые скорости расхода передачика (регулятора) и мономера, вследствие чего величина  $[S]/[M]$  остается постоянной в течение всей реакции. При константе передачи цепи меньше единицы приходится применять слишком большие количества передачика. Удобными передачиками для обычных мономеров являются алифатические меркаптаны.

Уравнение (5) является основным уравнением кинетики радикальной полимеризации. Это уравнение обычно используют для нахождения констант передачи цепи, отношения  $K_p/K_o^{0.5}$  и эффективности инициирования, при этом оно упрощается в соответствии с выбранными условиями.

В качестве примера рассмотрим способ нахождения констант  $K_o/K_p^2$ , а также относительной константы  $C_m$ .

При полимеризации в отсутствие растворителя и с инициатором, практически не участвующим в реакции передачи цепи, например с ДАК, уравнение (5) упрощается:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{V_o}{V_p} + C_m = \frac{K_o V_p}{K_p^2 [M]^2} + C_m.$$

Проводя полимеризацию в присутствии различных количеств инициатора и определив значения  $V_p$ ;  $\bar{P}_n$ , можно построить график зависимости  $1/\bar{P}_n - V_p/[M]^2$ , которая, как правило, является линейной. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $C_m$ , а угловой коэффициент прямой – отношению  $K_o/K_p^2$ .

Сказанное выше справедливо в том случае, когда обрыв цепи протекает по механизму диспропорционирования радикалов.

Если наряду с диспропорционированием имеет место рекомбинация, то применяется более точное уравнение:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1 + \lambda}{2} \cdot \frac{K_o V_p}{K_p^2 [M]^2} + C_m,$$

где  $\lambda$  – доля радикалов, участвующих в диспропорционировании. В зависимости от механизма обрыва  $0 \leq \lambda \leq 1$ .

## 2.7. Ингибиторы радикальной полимеризации

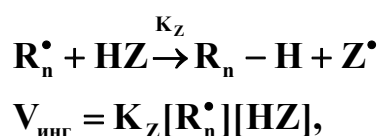
Ранее отмечалось, что реакция передачи цепи нашла практическое применение как для регулирования молекулярной массы получаемых полимеров, так и для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров (например, при хранении или при ректификации).

Для того чтобы преждевременная полимеризация не имела места или же протекала с очень малой скоростью, в мономер вводят ингибиторы и замедлители.

*Ингибиторы* – вещества, добавление которых к мономеру, вызывает полное прекращение полимеризации.

*Замедлителями* называют вещества, введение которых в мономер приводит к уменьшению скорости полимеризации и одновременно к понижению молекулярной массы образующегося полимера.

Схематически реакцию ингибирования можно представить следующим образом:



где  $HZ$  – ингибитор,  $K_z$  – константа скорости реакции ингибирования.

Механизм действия ингибиторов любого вида основан на связывании радикалов.

Время, в течение которого расходуется ингибитор, называется *индукционным периодом*.

Во время индукционного периода полимеризации не происходит. По окончании этого периода вновь начинают протекать реакции роста цепи. Очень часто скорость полимеризации на этой стадии равна скорости реакции, протекающей в отсутствие ингибитора. Это отличает ингибиторы от замедлителей.

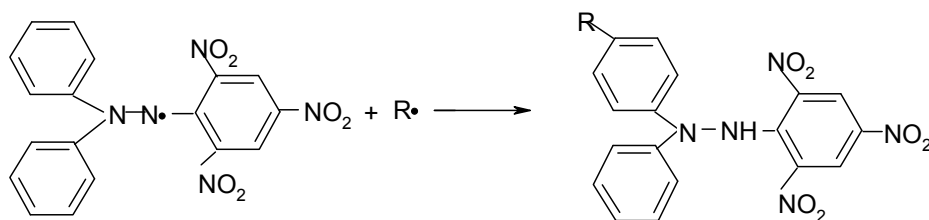
Величина индукционного периода ( $\tau_{инд}$ ) зависит от концентрации

ингибитора, а также обратно пропорциональна концентрации свободных радикалов, т.е. скорости иницирования:

$$\tau_{инд} = \alpha \frac{[HZ]}{V_{ин}}$$

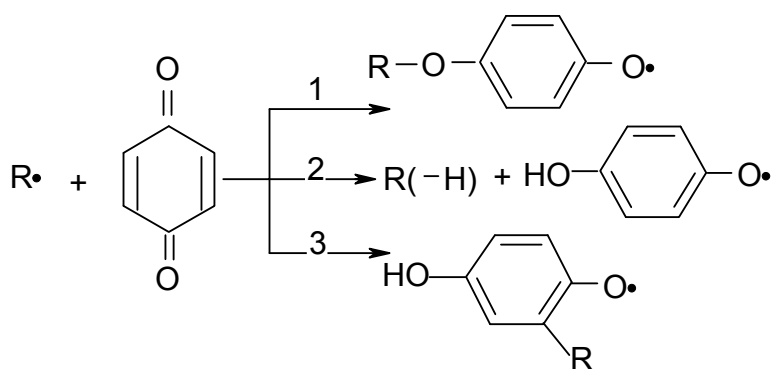
Константа ингибирования  $S_{инг}$  равна отношению  $K_Z/K_P$  и зависит от типа ингибитора, а также от активности макрорадикалов.

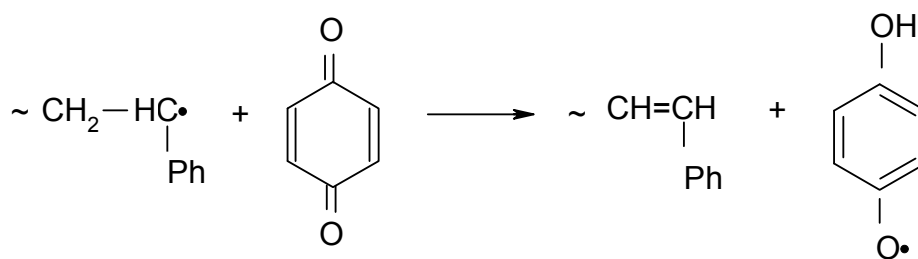
В качестве ингибиторов применяют различные соединения. Первым в этом ряду следует назвать  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (ДФПГ). Он реагирует с радикалами по схеме:



Хиноны также являются активными ингибиторами. Наибольшее распространение из них получил *p*-бензохинон. Радикал присоединяется к молекуле хинона в орто- или пара-положение с образованием семихиноидных радикалов, которые обладают очень низкой активностью из-за делокализации неспаренного электрона системой сопряжения.

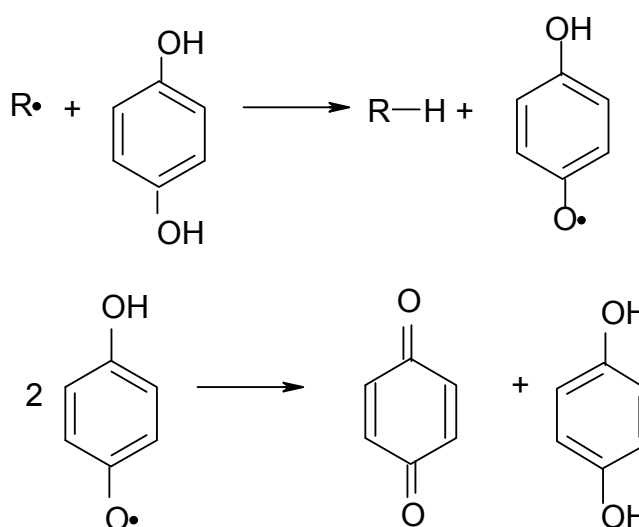
Реакция (2) идет с передачей атома водорода от радикала к молекуле хинона. В результате образуется семихиноидный радикал и возникает двойная связь в исходном радикале. Например, для стирола реакция (2) протекает следующим образом:



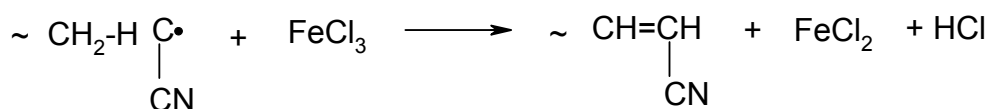


Гидрохинон и другие диоксибензолы являются активными ингибиторами только в присутствии кислорода. В этом случае первой стадией является окисление гидрохинона в хинон, а затем ингибирование происходит по механизму, описанному для бензохинона.

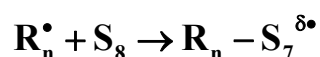
В отсутствие кислорода ингибирование происходит по механизму передачи цепи:



В качестве ингибитора могут выступать нитросоединения, соли металлов переменной валентности. Например, соли железа являются активными ингибиторами полимеризации акрилонитрила:

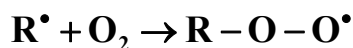


Сера также при определенных условиях ингибирует полимеризацию:



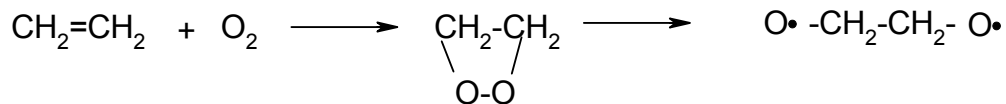
Кислород играет двойную роль в процессе ингибирования. Его ингибирующее действие связано со способностью реагировать с радикалами по схеме:





Кислород может также инициировать полимеризацию, если он реагирует не с радикалом, а с мономером.

Реакция происходит по схеме:



На способности кислорода инициировать полимеризацию при высоких температурах основан промышленный метод полимеризации этилена.

## 2.8. Влияние основных факторов на процесс полимеризации винильных соединений

### *а) Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию*

Известно, что повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации. Оно оказывает существенное влияние на стадию инициирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями. Так, суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергией активации стадии инициирования ( $E_{инн}$ ), роста ( $E_p$ ) и обрыва ( $E_o$ ):

$$E_a = \frac{1}{2}E_{инн} + (E_p - \frac{1}{2}E_o).$$

При полимеризации виниловых мономеров  $E_p = 16-25$  кДж/моль,  $E_o = 5-14$  кДж/моль, следовательно,  $E_p - \frac{1}{2}E_o = 10-23$  кДж/моль. Тогда как  $E_{инн} = 80-120$  кДж/моль. Отсюда следует, что повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом возрастанием скорости инициирования. Поскольку последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, это вызывает уменьшение длины кинетической цепи и, следовательно, материальной цепи.

Повышение  $V_{инн}$  приводит к росту скорости образования активных центров, увеличение их концентрации – к возрастанию скорости роста цепи в соответствии с уравнением  $V_p = K_p[R_n^{\bullet}][M]$ .

Одновременно с температурой растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением  $V_o = K_o [R_n^*]^2$ .

Поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва цепи – в квадрате, это означает, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается.

При очень высоких температурах возможно наличие равновесия в системе: полимеризация – деполимеризация. Это происходит при предельной температуре, при которой суммарная скорость полимеризации равна нулю. Для каждой концентрации мономера есть своя предельная температура, для чистого стирола она составляет 310 °С, для метилметакрилата – 220 °С.

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в 1000 раз по сравнению с атмосферным приводит к возрастанию скорости инициированной полимеризации стирола на порядок, а степени полимеризации – в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20–25 % вследствие возникновения новых химических связей. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

#### *б) Влияние концентрации инициатора*

Как уже отмечалось ранее, зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора определяется «правилом квадратного корня». Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера.

#### *в) Влияние концентрации мономера*

Установлено, что с увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

#### *г) Зависимость скорости полимеризации о времени. Гель-эффект*

При полимеризации винильных мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4–5 порядков,

что означает 15–25 % превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название *гель-эффекта*. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата.

Природу гель-эффекта объясняют тем, что в высоковязких средах заметно уменьшается подвижность макрорадикалов, тогда как подвижность молекул мономера вплоть до стеклования системы изменяется мало. В результате уменьшаются частота столкновения радикалов и скорость бимолекулярного обрыва. Следовательно, увеличиваются среднее время жизни и стационарная концентрация радикалов и возрастают общая скорость и степень полимеризации. После стеклования системы на завершающей стадии полимеризации (80–95 %) скачкообразно уменьшается подвижность мономера, и реакция полимеризации останавливается.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей. Все эти факторы уменьшают вязкость системы и поэтому уменьшается гель-эффект, или он совсем не проявляется, если реакция проводится в растворе.

## **2.9. Строение и реакционная способность алкенов в радикальной полимеризации**

Способность к полимеризации является самым важным свойством двойной связи алкенов. Для характеристики их реакционной способности в гомополимеризации используют метод сравнения кинетических параметров, таких как величины  $K_p$ ,  $K_p/K_o^{0,5}$ ,  $E_p$ , приведенных в табл. 4. Из данных табл. 4 видно, что значения указанных параметров активности существенно разнятся в зависимости от типа заместителя при двойной связи мономера. Естественно, что объяснение наблюдаемой зависимости между строением алкенов и их реакционной способностью в полимеризации следует искать в электронной структуре мономеров.

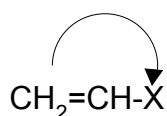
Известно, что влияние заместителей  $X$  в мономерах  $CH_2 = CH - X$  на их реакционную способность в радикальной полимеризации определяется электронными и стерическими эффектами.

Таблица 4

Кинетические константы и энергия активации при 60 °С

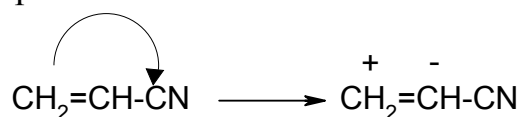
Мономер	$K_p / K_o^{0,5}$	$K_p$	$E_p$ , кДж/моль
Винилацетат (ВА)	33	1700	4,2
Винилхлорид (ВХ)	35	1700	5,0 (3,7)
Метилакрилат (МА)	67	1260	4,7
Акрилонитрил (АН)	8	1340	-
Метилметакрилат (ММ)	10	513	4,7
Малеиновый ангидрид (МАН)	1,5	190	6,0
Стирол	2,2	190	7,25
Бутадиен	-	105	9,3
Изопрен	0,4	50	9,8
1,1-диметилбутадиен	-	120	9,0

Прежде всего следует выделить эффект сопряжения, который приводит к смещению облаков  $\pi$ -электронов двойной связи в сторону заместителя:

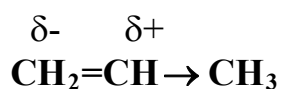


Такое смещение сопровождается уменьшением степени взаимного перекрывания облаков  $\pi$ -электронов, при этом снижаются энергетические затраты на поляризацию двойной связи, облегчается ее раскрытие, а следовательно, возрастает реакционная способность мономера. Сопряжение характерно для нижеследующих алкенов, таких как стирол, бутадиен, его производные и др., относящиеся к активным мономерам.

Направленное сопряжение обычно приводит к поляризации двойной связи, например:

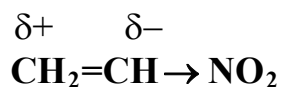


Благодаря такой поляризации понижается электронная плотность двойной связи алкена, возрастает дипольный момент молекулы мономера и понижается прочность двойной связи. Кроме сопряжения для заместителей у двойной связи характерен индукционный эффект: положительный (+I) или отрицательный (-I). Положительный индукционный эффект наблюдается у заместителей – доноров электронов (алкилы, алкокси-заместители):



Поляризация двойной связи в этом случае приводит к появлению избыточной электронной плотности на атоме углерода, не связанном с заместителем.

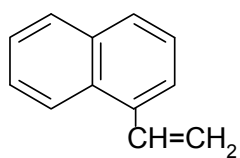
Отрицательным индукционным эффектом характеризуются заместители – акцепторы электронов (нитрогруппа, карбонильная, арильная группы, галогены и др.)



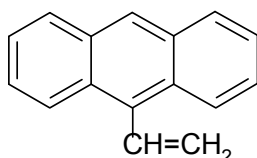
Акцепторы электронов вызывают повышение электронной плотности у того атома углерода, с которым связаны заместители. В обоих случаях, т.е. при наличии заместителей электронодоноров и электроноакцепторов, увеличивается реакционная способность мономеров по отношению к свободным радикалам.

Кроме электронных эффектов, сопряжения и индукционного, заместители у двойной связи алкенов могут характеризоваться пространственным влиянием, результатом которого являются экранирование двойной связи и, следовательно, снижение реакционной способности мономера. При этом имеют значение как размер заместителей (объем), так и их количество у одного углеродного атома.

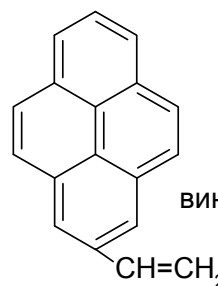
С увеличением размера замещающих групп в молекуле этилена или пропилена возрастают пространственные затруднения, препятствующие сближению молекул мономера и радикала. При наличии в мономере только одного заместителя реакция происходит во всех случаях вне зависимости от размера замещающей группы, но скорость роста цепи убывает по мере увеличения размера заместителя. Исследования показали, что полимеризация возможна для любых моновинильных производных, даже содержащих весьма громоздкие заместители, например таких:



винил-нафталин



винил-антрацен



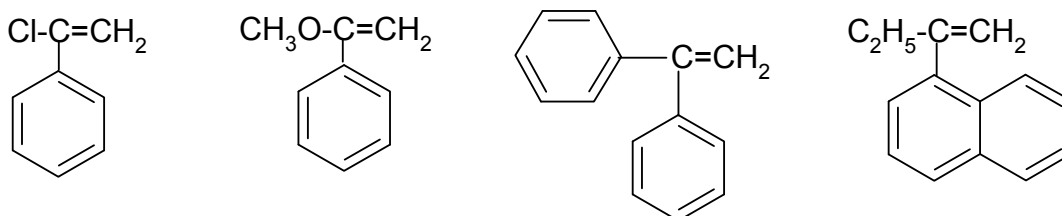
винил-пирен

При введении второго заместителя часто не только уменьшается скорость роста цепи, но и экранируется двойная связь. В этих условиях становится невозможным взаимодействие свободного радикала с мономером. Радиус таких заместителей как F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub> не превышает 2,1 Å. Наличие при одном и том же атоме углерода двух таких заместителей не вызывает значительных пространственных затруднений для сближения молекулы мономера и свободного радикала, а увеличение несимметричности строения мономера способствует увеличению скорости роста цепи. Примером таких мономеров являются винилхлорид и винилиденхлорид:



В винилиденхлориде наличие двух атомов хлора у одного атома углерода вызывает еще большее смещение электронной плотности к замещающим группам, а значит и увеличение реакционной способности этого мономера по сравнению с винилхлоридом.

Заместители с большим радиусом, например фенильная группа (радиус 3,1 Å) в сочетании со вторым заместителем при том же углеродном атоме экранируют двойную связь, в результате чего радикальная полимеризация становится невозможной. Например, не полимеризуются следующие соединения:



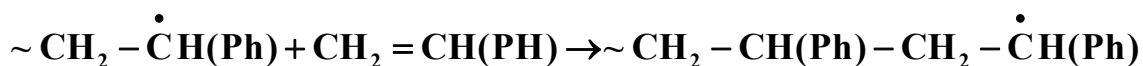
1-хлорстирол 1-метоксистирил 1,1-дифенилэтилен 1-этил-1-нафтил-этилен

Возвращаясь к галогензамещенным этиленам, следует добавить к сказанному ранее, что для них влияние пространственных факторов выражается в том, что фторэтилены полимеризуются независимо от числа атомов фтора и их положения, а хлорпроизводные – только в случае несимметричного строения. Например, 1,1-дихлорэтилен полимеризуется, а 1,2-дихлорэтилен не способен к полимеризации.

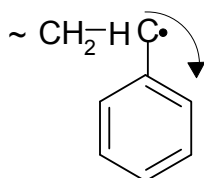
Рассмотрение влияния заместителей на реакционную способность свободных радикалов приводит к выводу о том, что все вышеназванные эффекты (спряжение, индукционный и стерический) снижают реакционную способность радикалов. Активность свободных

радикалов, образующихся в ходе роста макромолекулярной цепи, зависит от их строения. Свободный радикал активен вследствие того, что он содержит на внешней оболочке одного из атомов углерода неспаренный электрон. Если этот электрон находится в сопряжении с другими связями, то плотность электронного облака у атома углерода с нечетным числом электронов становится более однородной, и активность радикала в этом случае невелика.

В качестве примера можно привести радикал, образующийся при росте цепи полистирола:



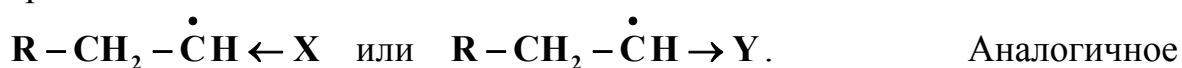
В результате сопряжения неспаренного электрона с  $\pi$ -электронами бензольного кольца плотность электронного облака у атома углерода группы **СН** уменьшается вследствие делокализации его, и радикал становится малоактивным. В то же время известно, что стирол является активным мономером



Электрон **СН** – группы втягивается в бензольное кольцо, тем самым снижая реакционную способность частицы.

В ходе полимеризации малоактивного винилацетата образуется радикал, в котором эффект сопряжения неспаренного электрона с другими связями близок к нулю  $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}(\text{ОСОСН}_3)$ . Благодаря этому радикал, образующийся при полимеризации винилацетата очень активен.

Индукционные эффекты, как положительный, так и отрицательный, уменьшают стремление свободного радикала к образованию электронной пары, т.е. снижают степень его активности при взаимодействии с ненасыщенным соединением



Аналогичное заключение может быть сделано при рассмотрении влияния пространственных факторов на реакционную способность радикалов.

**Таким образом**, существует правило антибатности реакционной способности мономеров и радикалов, смысл которого в следующем: повышение реакционной способности мономеров вследствие влияния заместителя сопровождается снижением реакционной способности образующихся радикалов.

В соответствии с этой точкой зрения наиболее реакционно-способный мономер образует вследствие структурного подобия наименее реакционно-способный радикал. В некоторой степени эта точка зрения была подтверждена данными, свидетельствующими о том, что винилацетат является одним из наименее реакционно-способных мономеров, тогда как образующийся из него радикал – один из наиболее реакционно-способных. Прямо противоположное соотношение наблюдается для стирола. К сожалению, в случае веществ со средней реакционной способностью ситуация значительно менее ясна. Это приводит к выводу о том, что реакционная способность определяется разными доминирующими факторами. При применении обуславливающих передачу цепи высокополярных агентов, таких как  $\text{SBr}_4$  или  $\text{FeCl}_3$ , вклад, вносимый фактором полярности, особенно велик, и концепция реакционной способности, рассмотренная выше, не может быть применена к этим случаям.

Убедительным свидетельством неприменимости рассмотренной концепции о взаимосвязи реакционной способности радикалов и мономеров являются данные, полученные при определении относительной реакционной способности полистирольных и полиакрилонитрильных радикалов в реакциях взаимодействия с различными субстратами, отличающимися по полярности (табл. 5).

Таблица 5

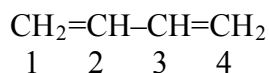
Относительная реакционная способность полистирольных и полиакрилонитрильных радикалов

Субстрат	Соотношение констант скоростей для радикалов полистирола и полиакрилонитрила
$\text{FeCl}_3$	100
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	0,05
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,002
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,0002

Данные табл. 5 указывают на то, что при использовании в качестве агента передачи цепи  $\text{FeCl}_3$ , радикал полистирола в 100 раз более реакционноспособен, чем радикал полиакрилонитрила, хотя при использовании триэтиламина радикал полиакрилонитрила в 5000 раз более реакционноспособен, чем полистирольный радикал. Фактически путем подбора соответствующего субстрата можно получить любое соотношение реакционных способностей радикалов. Таким образом, прямое утверждение, что одни радикалы более реакционноспособны, чем другие не имеет смысла.

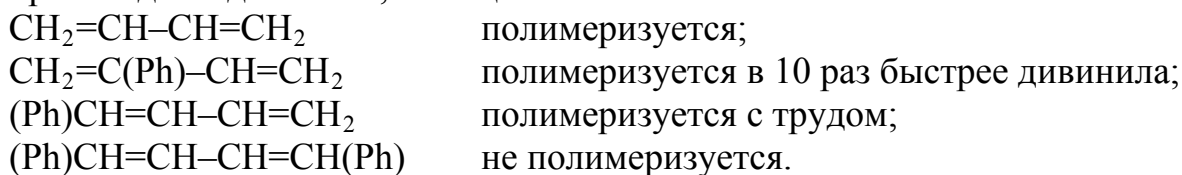


В системе с двумя сопряженными двойными связями влияние характера сопряжения сказывается в большей степени. В таких соединениях как бутадиен-1,3, облака  $\pi$ -электронов концентрируются преимущественно в области двойных связей и лишь частично смещены к одинарной:



Это приводит к тому, что присоединение происходит главным образом в положении 1, 4, так как реакционная способность первого и четвертого атомов углерода повышается.

Введение заместителей ко второму углеродному атому способствует понижению прочности  $\pi$ -связи между третьим и четвертым атомами и повышению прочности  $\pi$ -связи между первым и вторым атомами. Поэтому на процесс полимеризации дивинильных и моновинильных производных большое влияние оказывает характер заместителя и его положение. Наиболее легко полимеризуются производные дивинила, замещенные в положении 2:



Галогензамещенные производные дивинила полимеризуются с большей скоростью, чем алкил- и арилзамещенные. Однако во всех случаях большая скорость полимеризации наблюдается для 2,3-галогензамещенных и меньшая для 1,4-галогензамещенных.

Скорость полимеризации возрастает при переходе от хлор- к йодзамещенным соединениям, что связано с размером атомов галогенов и степенью их электроотрицательности. Относительную скорость полимеризации алкил- и галогензамещенных дивинилов можно характеризовать следующими величинами (табл. 6).

Таблица 6

Относительная активность производных дивинила в полимеризации

Соединение	Относительная скорость полимеризации
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	700
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Br})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1000
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{I})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1500

Если дивинил содержит второй атом галогена в положении 3, то скорость полимеризации возрастает еще более интенсивно. Так,

2,3-дихлорбутадиен-1,3 полимеризуется в 2000 раз быстрее, чем 2-метил-бутадиен-1,3.

Введение третьего атома галогена в молекулу дивинила уменьшает несимметричность расположения заместителей относительно двойных связей, а следовательно, поляризацию двойных связей, что приводит к заметному снижению скорости полимеризации.

Скорость полимеризации 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 лишь в 120 раз больше скорости полимеризации 2-метилбутадиена-1,3.

Если вторым заместителем в молекуле галогензамещенного дивинила является менее полярная группа, например, алкильный или арильный радикал, то скорость полимеризации возрастает в меньшей степени, чем в случае дигалогензамещенных, особенно если замещающая группа находится в положении 1 или имеет значительные размеры (табл. 7).

Таблица 7

Относительные скорости полимеризации замещенных бутадиена-1,3

Соединение	Относительная скорость полимеризации
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	1
$(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	1,5
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	20
$(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	30
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	500
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	2000

*Итак*, расположение мономеров в табл. 4 в общих чертах согласуется с теорией идеальной радикальной реакционности. Константа роста цепи закономерно уменьшается при переходе от винилацетата и винилхлорида к изопрену, причем мономеры располагаются в том же порядке, как ряды реакционности по данным совместной полимеризации.

### 2.10. Эмпирический подход к оценке параметров реакционной способности винильных мономеров в радикальной полимеризации

Теория радикальной полимеризации рассматривает связь между строением мономеров и радикалов и кинетическими параметрами. Основной путь решения задачи состоит в изучении взаимодействия одного и того же радикала с рядом алкенов и в попытке установить корреляцию относительной реакционной способности мономера с его структурой и свойствами радикала. На современном этапе она решается различными путями: экспериментальным, квантово-

химическим и с помощью эмпирических методов. Ниже будут приведены корреляционные соотношения между параметрами реакционной способности алкенов и квантовохимическими методами, универсальными константами, а также структурно-физическими характеристиками (химические сдвиги в ЯМР-спектрах,  $\lambda_{\max}$  в УФ-спектрах, потенциалы полуволн восстановления в полярографии).

Реакционная способность мономеров выражается количественной величиной константы скорости роста цепи или величиной энергии активации полимеризации  $E_{\text{акт}}$ . Величина  $E_{\text{акт}}$  тесно связана со строением мономеров и радикалов. Экспериментальные данные показывают, что чем большим коэффициентом сопряжения с двойной связью обладают заместители, тем выше  $E_{\text{акт}}$ . Наблюдается парадоксальное явление, чем более реакционно-способным является мономер, тем выше величина  $E_{\text{акт}}$  его полимеризации. Это связано с тем, что введение заместителей, обладающих эффектом сопряжения, в большей степени снижает активность радикала, чем повышает реакционную способность мономера. Н.Н. Семеновым была установлена некоторая корреляция между  $E_{\text{акт}}$  и  $\Delta H$ , которая выражается уравнением:

$$E_{\text{акт}} = (11,5 \pm 1,3) - 0,25\Delta H,$$

т.е. чем больше изменение энтальпии, тем ниже энергия активации.

Методами квантовой химии вычисляют разность энергий локализации мономера  $L_M$  и радикала  $L_R$  (в единицах интеграла  $\beta$ ), причем переходное состояние моделируется радикалом, образованным из исходного радикала и молекулы (квазиаллильный радикал). Энергия локализации – это потеря энергии  $\pi$ -электронов при локализации одного из  $\pi$ -электронов на данном атоме углерода. Она определяется как разность между энергией  $\pi$ -электронов данной молекулы и радикала, образовавшегося после локализации одного из электронов на данном атоме углерода.

Между  $E_{\text{акт}}$  и  $L_M$  мономеров имеется связь, которая выражается уравнением вида:

$$E_{\text{акт}} = 48,5L_M + 6,8;$$

$$r = 0,975; \quad s = 0,60.$$

В.М. Сутягиным было проведено сопоставление величины  $\lg K_p$  и  $L_M$  ряда алкенов. Уравнение регрессии при этом имеет вид

$$\Delta \lg K_p = 6,93\Delta L_M - 1,56;$$

$$r = 0,983; \quad s = 0,140.$$

Знак  $\Delta$  означает разность значений  $\lg K_p$  (константа скорости роста цепи, л/(моль·с), при 60 °С) и  $L_M$  для этилена и его замещенных  $CH_2 = CH - X$ . При этом величины  $L_M$  и  $L_R$  связаны соотношением:

$$L_M = 2,036 - 0,40L_R.$$

В качестве альтернативы квантово-химическому методу описания реакционной способности винильных соединений одновременно возникло и другое направление, целью которого явилось выявление в количественной форме зависимостей реакционной способности от свойств реагирующих веществ. Это направление стало известно после работ Гаммета и Тафта.

В.М. Сулягиным впервые было получено следующее соотношение:

$$\lg K_p = 1,555 - 0,17\sigma_R + 5,14\sigma_I;$$

$$r = 0,998; \quad s = 0,80.$$

$\sigma_R, \sigma_I$  – резонансная и индукционная константа заместителей при двойной связи мономеров.

Теоретической основой взаимосвязи параметров реакционной способности винильных соединений с их химическими сдвигами могут служить зависимости между общей и зарядовой электронной плотностью на соответствующих атомах. Например, для полного заряда на  $\beta$ -углеродном атоме алкенов  $q_\beta$  (в единицах заряда электрона) и химического сдвига протона ( $H_c$ , м.д.), находящегося в *транс*-положении к заместителю при двойной связи алкенов справедливо уравнение:

$$q_\beta = 0,039H_c - 0,200;$$

$$r = 0,936; \quad s = 0,005.$$

Энергия локализации также связана линейно с  $H_c$  алкенов. При этом уравнение регрессии имеет вид

$$L_M = 1,945 - 0,040H_c;$$

$$L_R = 0,058H_c + 0,050.$$

Энергии активации полимеризации ( $E_{\text{акт}}$ ) и роста цепи ( $E_p$ ) можно предсказать по химическим сдвигам  $H_C$ , воспользовавшись уравнением вида, установленным В.М. Сутягиным:

$$E_{\text{акт}} = 150,30 - 11,80H_C; \quad r = 0,980; \quad s = 1,5;$$

$$E_p = 103,00 - 15,10H_C; \quad r = 0,985; \quad s = 0,60.$$

Для определения относительной величины  $C_M = K_p / K_M$  можно воспользоваться уравнением:

$$\lg C_M = 12,260 - 2,320H_C;$$

$$r = 0,978; \quad s = 0,200.$$

Для монозамещенных этилена применимо уравнение:

$$\lg K_p = 0,870 \lg C_M + 6,770;$$

$$r = 0,914; \quad s = 0,250.$$

Определенную ценность представляет корреляция между  $\lg K_p$  и  $\lambda_{\pi-\pi^*}$ -переходом в УФ-спектрах. Она дается уравнением вида (Сутягин В.М.):

$$\Delta \lg K_p = 1,28 - 0,062 \Delta \lambda_{\text{max}};$$

$$r = 0,981; \quad s = 0,05.$$

Знак  $\Delta$  означает разность величины  $\lg K_p$  и  $\lambda_{\text{max}}$  незамещенного и замещенного этилена:

$$\Delta \lg K_p / K_0^{0,5} = 0,71 - 0,032 \Delta \lambda_{\text{max}};$$

$$r = 0,932; \quad s = 0,02.$$

Характеристической величиной в полярографии органических соединений является потенциал полуволны восстановления ( $-E_{1/2}$ , В).

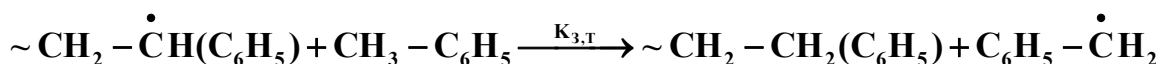
Сутягин В.М. и Лопатинский В.П. показали, что между величиной  $E_{1/2}$  и  $\lg K_p$  имеется связь, которая дается уравнением:

$$\lg K_p = 2,70E_{1/2} + 8,80;$$

$$r = 0,977; \quad s = 0,130.$$

Как следует из приведенного уравнения, реакционная способность мономеров уменьшается с ростом потенциала полуволны восстановления.

Бэмфорд при оценке реакционной способности радикалов алкенов использовал экспериментально определяемые параметры общей реакционной способности и полярности. В качестве стандартной им взята реакция радикала с толуолом:



Для определения относительной реакционной способности радикала роста можно воспользоваться уравнением Бэмфорда:

$$\lg K - \beta = \lg K_{3,T} + \alpha\sigma,$$

где  $\alpha, \beta$  – постоянные для данного субстрата, характеризующие его реакционную способность (константа  $\beta$ ) и полярность (константа  $\alpha$ ).

*Итак*, в настоящее время существует достаточно много статистически достоверных зависимостей между параметрами реакционной способности винильных мономеров и их квантовохимическими индексами; различными физическими и спектральными свойствами (ЯМР-, УФ-, полярографии) и электронными постоянными заместителей, которые позволяют достаточно точно оценивать многие параметры реакционной способности винильных мономеров и предсказывать их поведение в радикальной полимеризации.

## 2.11. Способы проведения радикальной полимеризации

Радикальная полимеризация может быть проведена в массе (или блоке), растворе, суспензии или эмульсии. Каждый метод имеет свои характерные особенности, аппаратное оформление также различно. Выбор способа проведения процесса определяется совокупностью свойств и требований к полимеру, а также кинетическими закономерностями.

При полимеризации олефинов *в массе* реакционная смесь состоит только из инициатора и мономера.

*Суспензионную полимеризацию* можно рассматривать как блочную полимеризацию в каплях эмульсии мономера в воде. В этом

процессе используются инициатор, растворимый в мономере, и стабилизатор эмульсии мономера в воде. В качестве стабилизатора обычно применяются водорастворимые высокомолекулярные соединения – желатин, поливиниловый эфир, сополимеры метакриловой и малеиновой кислот с виниловыми мономерами. Для предотвращения слипания частиц система интенсивно перемешивается. Методом суспензионной полимеризации получают полимеры и сополимеры винилхлорида, стирола, метакриловых эфиров.

Широкое распространение в промышленности получил метод *эмульсионной полимеризации*. В этом случае исходной системой является эмульсия мономера в воде, стабилизированная поверхностно-активным веществом (ПАВ), в которой находятся также мицеллы, т.е. ассоциаты ПАВ. Инициатор обычно растворим в воде, мицеллы ПАВ содержат некоторое количество мономера, именно в них протекает полимеризация, инициируемая радикалами, поступающими из водной среды. В ходе полимеризации мономер из капель диффундирует в мицеллы, поэтому капли исчезают, превращаясь в полимернополярные частицы. В результате образуется коллоидная система, называемая латексом – дисперсия полимерных частиц размером  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  в воде.

Таким методом получают некоторые сорта каучука, полимеры и сополимеры винилхлорида, метилметакрилата, винилацетата.

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

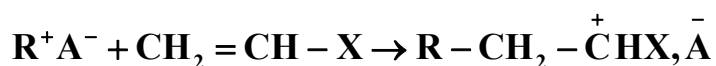
**Итак**, радикальная полимеризация является весьма эффективным методом получения полимеров, механизм которой достаточно понятен, и теория носит количественный характер.

Реакционность алкенов выражается количественно величинами  $K_p$ ,  $K_p/K_o^{0.5}$  или величинами энергии активации полимеризации. Энергия активации тесно связана со строением мономеров и радикалов. Установлено, что чем большим коэффициентом сопряжения с двойной связью обладают заместители, тем выше  $E_{акт}$ . Следовательно, заместители, обладающие эффектом сопряжения, увеличивают  $E_{акт}$  полимеризации алкенов, а заместители, обладающие индуктивным эффектом, понижают  $E_{акт}$ . Влияние тех и других на величину теплового эффекта реакции одинаково – они снижают величину  $\Delta H$ . Некоторые параметры реакционной способности можно предсказать, используя для этой цели эмпирические соотношения.

## ГЛАВА 3

### КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

*Катионной полимеризацией* называется процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором растущая цепь несет положительный заряд, являясь катионом. Схематически реакцию катионной полимеризации можно изобразить следующим образом:



где  $\mathbf{R}^+$  – катион с противоионом  $\mathbf{A}^-$ , начинающий полимеризацию.

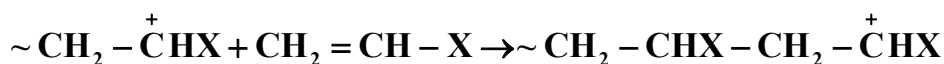
По катионному механизму полимеризуются производные этилена с электродонорными заместителями, карбонильные, гетероциклические соединения, а также нитрилы.

Для катионной полимеризации характерны классические стадии: инициирование, рост цепи, обрыв и передача цепи.

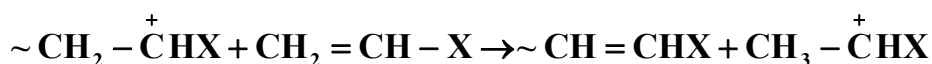
#### Инициирование



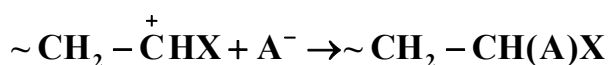
#### Рост цепи



#### Передача на мономер



#### Обрыв цепи



### 3.1. Инициирование катионной полимеризации

В качестве катализаторов катионной полимеризации используются протоны, карбокатионы и другие электрофильные частицы – кислоты Льюиса.

Выделяют несколько групп веществ, являющихся катализаторами:

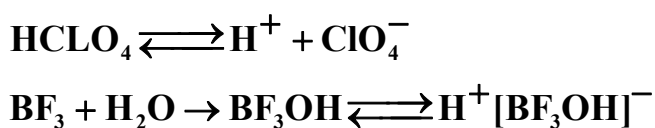
- протонные кислоты:  $\mathbf{H}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\mathbf{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\mathbf{H}^+$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ;
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя – Крафтса) общей формулы  $\text{MX}_n$ , где  $\text{M}$  – металл,  $\text{X}$  –



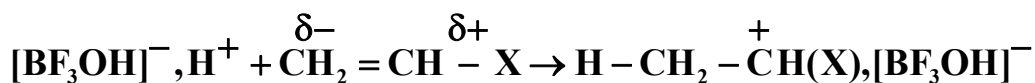
галоген ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) или смешанные галогениды;

- галогены ;  $\text{I}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  ;
- соли карбония  $\text{PhC}^+$ ,  $\text{A}^-$ , где  $\text{A} - \text{Cl}$ ,  $\text{SbCl}_6$  ;
- соли оксония типа  $\text{RO}^+$ ,  $\text{A}^-$ , где  $\text{A} - \text{BF}_3(\text{OH})$ ,  $\text{SbCl}_6$  ;
- алкилпроизводные металлов  $\text{R}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_2\text{Zn}$  .

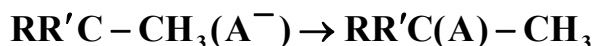
Реакция инициирования в катионной полимеризации заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простейших, но довольно редких случаях катионы получают при диссоциации катализатора, например протонных кислот, но гораздо чаще в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора:



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

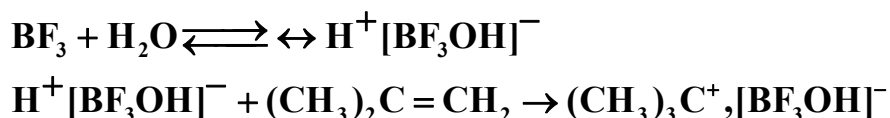


В протонных кислотах анион кислоты не должен отличаться сильной нуклеофильностью, иначе он прореагирует с протонированным олефином с образованием ковалентной связи, что приведет к обрыву цепи по схеме:



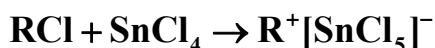
Сильная нуклеофильность аниона обычно ограничивает использование большинства сильных кислот в качестве катионных катализаторов. Например, галоидсодержащие кислоты часто не применяют для этой цели из-за высокой нуклеофильности иона галогена. Однако другие сильные кислоты, такие как серная кислота, фосфорная и хлорная находят применение в процессах полимеризации некоторых мономеров. Молекулярные массы полимеров, полученных с использованием таких кислот, редко превышают несколько тысяч. Такие продукты используют в качестве дизельного топлива, газолина, смазывающих масел и ряда других веществ.

Катализаторы Фриделя – Крафтса, применяемые в качестве апротонных кислот, требуют присутствия какого-либо сокатализатора, который действует как донор протонов. В частности, катализатором может быть вода, органическая кислота и даже органический углеводород. Так, например, изобутилен не чувствителен к сухому трехфтористому бору, но мгновенно полимеризуется при добавлении следов воды. Сокатализатор (вода) реагирует с трехфтористым бором, образуя комплекс-сокатализатор, который затем продолжает протонировать алкены и инициировать рост цепи.

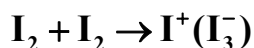


В большинстве случаев максимальной скорости полимеризации соответствует некоторое определенное соотношение катализатор – сокатализатор. Выше и ниже этого оптимального значения отношения сокатализатор / катализатор скорость полимеризации уменьшается.

При взаимодействии алкилгалогенидов с катализаторами Фриделя – Крафтса может образовываться ион карбония, способный инициировать катионную полимеризацию, например:



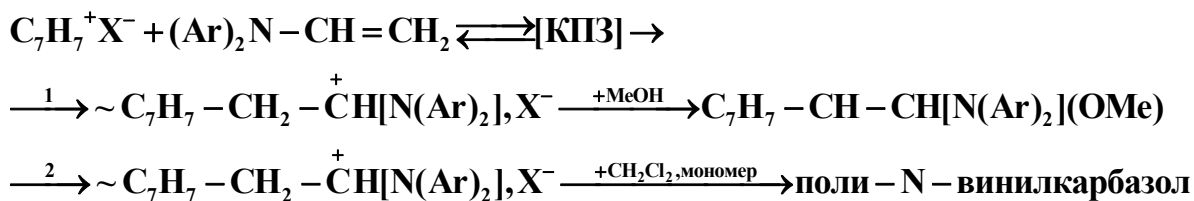
Молекулярный йод инициирует полимеризацию алкена путем реакции



Излучение высокой энергии –  $\gamma$ -лучи, электроны и нейтроны – может инициировать как радикальную, так и ионную полимеризацию в зависимости от температуры и применяемых в данном случае мономера и растворителей.

Стабильные ионы карбония являются эффективными возбудителями полимеризации ряда алкенов. Например, при полимеризации N-винилкарбазола в присутствии  $\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{SbCl}_4^-$  полагают, что инициирование идет практически мгновенно путем прямого присоединения катиона  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  к мономеру.

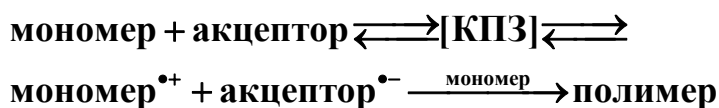
Схему реакции можно представить следующим образом:



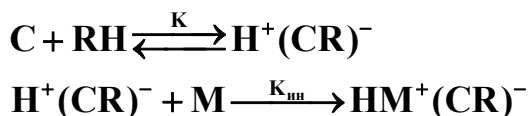
**КПЗ** – комплекс с переносом заряда.

В специальной литературе можно найти немало примеров инициирования катионной полимеризации путем так называемого переноса заряда. В качестве инициатора таких процессов используют тетранитрометан, п-хлоранил, 1,2,3-тринитробензол, тетрацианоэтилен, малеиновый ангидрид, CBr<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> и другие.

Схема инициирования выглядит следующим образом:



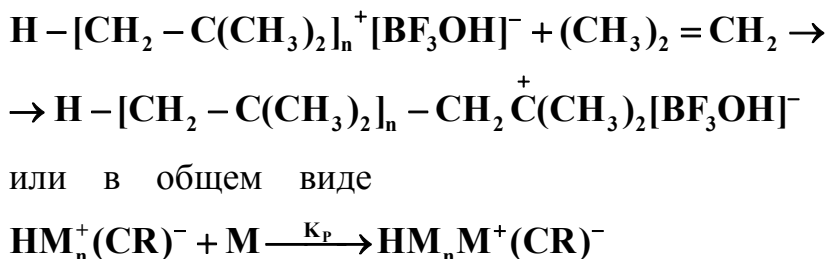
*Таким образом*, процесс инициирования можно выразить в общем виде следующим образом:



C, RH, M – катализатор, сокатализатор, мономер соответственно.

### 3.2. Рост цепи

Рост цепи в катионной полимеризации заключается в последовательном присоединении молекул мономера к макрокатионам или путем его внедрения по ионной паре, находящейся на концах растущих цепей:



Предполагают, что это присоединение происходит внедрением мономера между ионом карбония и его отрицательным противоионом. Каждый акт присоединения мономера к активному центру сопровождается генерированием карбокатиона на конце цепи. В этом

случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту».

Скорость роста цепи при катионной полимеризации зависит от степени разделенности ионов в ионной паре  $\sim M^+A^-$ . Наиболее активными являются свободные ионы. Поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации (вследствие увеличения степени диссоциации ионной пары).

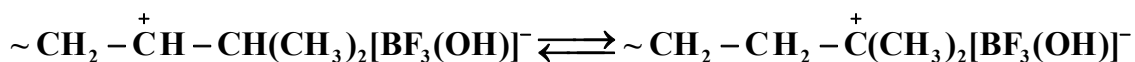
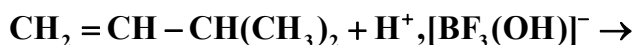
Скорость роста цепи дается уравнением:

$$V_p = K_p [HM_n^+(CR)^-][M] \quad \text{или}$$

$$V_p = K[M_n^+][M].$$

Характерной особенностью катионной полимеризации является наличие отрицательных значений энергии активации. Это явление также связано с диссоциацией ионной пары, поскольку эта реакция обычно экзотермическая.

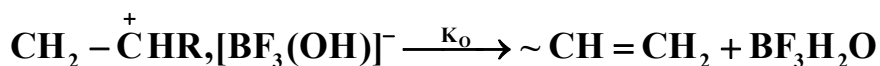
На стадии роста цепи возможно изменение структуры полимерной цепи вследствие изомеризации 3-метил-бутена-1 в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$  подтверждает сказанное.



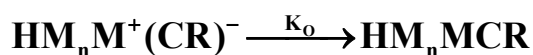
Изомеризация приводит к образованию нового катиона, отличающегося меньшей активностью, что отражается на кинетике процесса.

### 3.3. Обрыв цепи

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

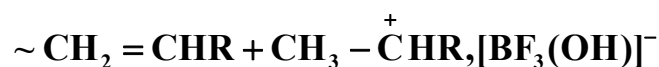


Кроме того, возможный обрыв цепи в результате комбинации растущего иона карбония с противоионом происходит в том случае, когда последний достаточно нуклеофилен, так что происходит образование ковалентной связи:

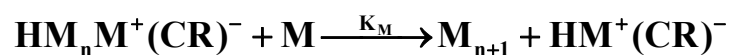


### 3.4. Передача цепи

Передача цепи в катионной полимеризации также имеет место. Так, передача цепи на мономер определяет предельные значения молекулярной массы. Эта реакция протекает в результате межмолекулярной передачи катиона водорода:



или в общем виде

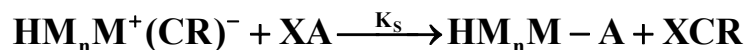


Кинетическая цепь при этом не обрывается, так как происходит регенирование иницирующей ионной пары.

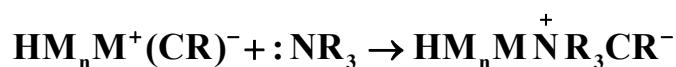
Другим примером реакции передачи цепи на мономер является следующая:



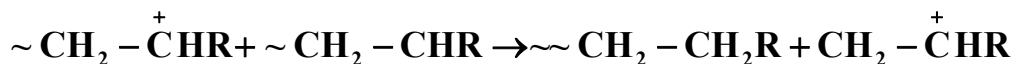
Следует заметить, что присутствующие в полимеризационной системе растворители, примеси или намеренно добавляемые в систему, могут обрывать растущую полимеризационную цепь путем переноса – образования ковалентной связи с отрицательным фрагментом  $\text{A}^-$



Вода, спирты, кислоты, ангидриды, простые и сложные эфиры, а также смесь обладают различной способностью передачи цепи. В случае аминов обрыв цепи происходит не путем передачи цепи, а путем образования стабильных четвертичных ионов, которые неактивны, например:



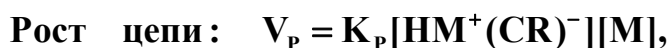
Наличие передачи цепи на полимер следует также учитывать при анализе катионной полимеризации. Передачей цепи на полимер, вероятно, объясняется образование только олигомеров из пропилена:



### 3.5. Вывод уравнения скорости катионной полимеризации и степени полимеризации

Уравнение скорости полимеризации и степени полимеризации выводят аналогично уравнениям скорости и степени радикальной полимеризации.

Пусть имеет место мономолекулярный обрыв цепи в результате перегруппировки растущей ионной пары. Тогда кинетическая схема инициирования, роста и обрыва цепи включает следующие реакции:



где  $[\text{HM}^+(\text{CR})^-]$  – представляет собой общую концентрацию всех растущих ионных пар, а  $K$  – константа равновесия.

В стационарных условиях при установившейся постоянной скорости полимеризации  $V_{\text{ин}} = V_{\text{о}}$  или

$K K_{\text{ин}} [\text{C}][\text{RH}][\text{M}] = K_{\text{о}} [\text{HM}^+(\text{CR})^-]$ . Следовательно, концентрация активных макрорадикалов равна:

$$K_{\text{м}} \gg K_{\text{о}}$$

$$K K_{\text{ин}} [\text{C}][\text{RH}][\text{M}] / K_{\text{о}} = [\text{HM}^+(\text{CR})^-][\text{M}].$$

Скорость убывания мономера, т.е. суммарная скорость процесса  $V_{\text{р}} = K_{\text{р}} [\text{HM}^+(\text{CR})^-][\text{M}]$ . Подставляя в это уравнение значение концентрации карбокатионов, выражаем скорость катионной полимеризации как функцию концентрации катализатора, сокатализатора и мономера:

$$V_{\text{р}} = \frac{K K_{\text{ин}} [\text{C}][\text{RH}][\text{M}]}{K_{\text{о}}} = K_{\text{общ}} [\text{C}][\text{RH}][\text{M}]. \quad (1)$$

Это соотношение не является универсальным, так как не учитывает влияние температуры, природы сырья.

Для указанной схемы уравнение степени полимеризации имеет вид:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + V_n} = \frac{K_p[M_n^+][M]}{K_o[M_n^+] + K_M[M_n^+][M]} = \frac{K_p[M]}{K_o + K_M[M]}, \quad (2)$$

тогда

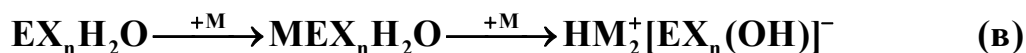
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{K_o}{K_p[M]} + C_M,$$

где  $C_M = K_M / K_p$ .

Из уравнения видно, что  $\bar{P}_n$  не зависит от концентрации катализатора, если скорость реакции передачи цепи много выше скорости обрыва ( $K_M \gg K_o$ ), то молекулярная масса не зависит от концентрации мономера, если же  $K_o \gg K_M$ , то молекулярная масса пропорциональна концентрации мономера.

### 3.6. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу

Как следует из уравнения (1), скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора и сокатализатора в первой степени и концентрации мономера во второй степени. Однако это не является общим правилом. Дело в том, что изменение полярности среды влияет не только на скорость процесса, но и на кинетические зависимости, например на порядок реакции. Это является результатом различий в механизме инициирования. Например, в средах с низкой диэлектрической проницаемостью возникновение активных центров, особенно для комплексов, образованных слабым основанием Льюиса, происходит только при участии мономера. Степень этого участия находится в прямой связи с диэлектрической проницаемостью среды: один и тот же комплекс может ионизироваться в полярной среде спонтанно (**а**), а в растворителях с более низким значением  $\epsilon$  – лишь при взаимодействии с одной или двумя молекулам мономеров (**б**) и (**в**):



В соответствии с этим меняется порядок реакции полимеризации по мономеру, что можно видеть на примере системы: стирол – SnCl<sub>4</sub> – вода (табл. 8).

Несколько замечаний необходимо сделать относительно стехиометрического состава комплексов катализатор – сокатализатор. С галогеналкилами кислоты Льюиса обычно образуют комплексы состава 1:1, а с водой и другими кислородсодержащими соединениями возможно образование нескольких комплексов различного состава.

Активность комплекса катализатор – сокатализатор зависит и от его способности отдавать протон. Так, было установлено при полимеризации изобутилена с SnCl<sub>4</sub> в качестве катализатора, что скорость реакции возрастает с увеличением кислотности сокатализатора. Она уменьшалась в ряду: уксусная кислота > нитроэтан > фенол > вода. В большинстве случаев, как уже отмечалось ранее, максимальной скорости полимеризации соответствует некоторое соотношение сокатализатора к катализатору.

Таблица 8

Полимеризация стирола под действием SnCl<sub>4</sub> – вода

Растворитель	ε	V <sub>эксп</sub>	V
Нитробензол	36,0	K[M][In]	K <sub>1</sub> [In]
Дихлорэтан	10,4	K[M] <sup>2</sup> [In]	K <sub>1</sub> [M][In]
Четыреххлористый углерод	2,2	K[M] <sup>3</sup> [In]	K <sub>1</sub> [M] <sup>2</sup> [In]

[In] – концентрация катализатора (SnCl<sub>4</sub>) и сокатализатора (вода).

Заметное влияние на процесс катионной полимеризации оказывают примеси в реакционной среде (в мономере, катализаторе, растворителе). При малых концентрациях примеси, как правило, оказывают сокаталитическое действие – способствуют увеличению скорости процесса. При больших концентрациях они участвуют в реакциях ограничения цепи, что дает обратный эффект.

Константа скорости роста цепи при катионной полимеризации определяется не только природой мономера, но и температурой.



Характерной особенностью катионной полимеризации является низкая суммарная энергия активации:

$$E_n = E_M + E_P - E_O.$$

Для некоторых систем найдено отрицательное значение  $E_n$ .

С понижением температуры скорость процесса уменьшается, но при этом возрастает  $\epsilon$  среды, в результате чего уменьшается влияние противоиона на процесс. Это может привести к повышению величины  $K_p$ . Например, при полимеризации изобутилена в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на катализаторе  $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  были получены следующие данные:

Температура, К	$K_p, \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$
243	14,3
213	1,3
183	12,8

Следует заметить, что скорость катионной полимеризации не меняется так сильно в зависимости от температуры, как скорость радикальной полимеризации.

Поскольку суммарная величина  $E_c$  катионной полимеризации, как указывалось выше, отрицательна, понижение температуры приводит к увеличению не только степени, но и скорости реакции.

### 3.7. Реакционная способность винильных мономеров в катионной полимеризации

Наиболее активны в катионной полимеризации мономеры, имеющие повышенную электронную плотность у двойной связи (электронодонорные заместители). Имеются данные о снижении активности мономеров в ряду: простые виниловые эфиры > изобутилен > стирол, изопрен >> этилен. Этилен, стало быть, является наименее активным олефином.

Реакционная способность мономера по отношению к карбониевому иону зависит не только от природы катиона и связанного с ним противоиона. Общий порядок изменения реакционной способности мономеров согласуется со стабильностью соответствующих карбониевых ионов.

Характер отрицательного противоиона также может оказывать влияние на катионную полимеризацию: чем больше и чем слабее связан с противоионом, тем легче протекает рост цепи. Влияние противоиона может быть очень широким. Так, например, эффективная константа

$K_p$  для полимеризации стирола при 25 °С в растворе 1,2-дихлорэтана возрастает от 0,003 при катализе йодом до 0,42 и 17,0 при катализе  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HClO}_4$ , соответственно.

Хотя подробных данных по этому вопросу нет, тем не менее, можно предположить, что во многих случаях влияние противоиона обусловлено изменением частотного характера при реакции роста.

*Таким образом,* катионная полимеризация алкенов протекает в высшей степени избирательно. Избирательность катионной полимеризации обусловлена весьма строгими требованиями стабилизации катионных растущих частиц. Использование катионной полимеризации в промышленности ограничено вследствие отмеченной выше высокой селективности катионной полимеризации по сравнению с радикальной, а также вследствие развития ионно-координационной полимеризации.

Для катионной полимеризации характерно большое разнообразие способов инициирования и обрыва цепи. В отличие от радикальной полимеризации обрыв цепи обычно протекает вследствие мономолекулярной реакции растущей цепи или при передаче цепи на мономер или растворитель.

Реакция роста цепи в некоторых случаях осложняется реакциями внутримолекулярной перегруппировки.

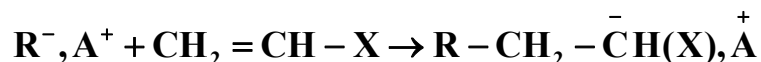
Установлено, что характер реакционной среды играет наиболее важную роль в катионной полимеризации. При увеличении сольватирующей способности реакционной среды обычно наблюдается сильное повышение скорости и степени полимеризации. Характер отрицательного противоиона также может оказывать влияние на катионную полимеризацию, чем больше и чем слабее связан противоион, тем легче происходит рост цепи.

Установлено, что для многих полимеризующихся стадий величина энергии активации полимеризации отрицательная и наблюдается необычное явление – увеличение скорости полимеризации с понижением температуры. Знак и величина энергии активации изменяется для разных мономеров. Скорости катионной полимеризации не меняются так сильно в зависимости от температуры, как скорости радикальной полимеризации.

## ГЛАВА 4

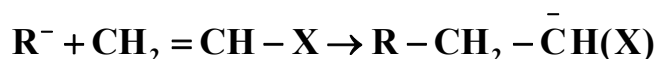
### АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

*Анионной полимеризацией* называют процессы, в которых растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион):

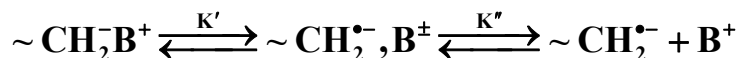


$\text{R}^-$  – анион с противоионом  $\text{A}^+$ , начинающий полимеризацию.

Реакция инициирования включает присоединение отрицательного фрагмента с образованием карбаниона:



Здесь возможны различные состояния активных центров – от поляризованных молекул до свободных анионов:



Различие в заряде активных центров обуславливает избирательную способность многих мономеров полимеризоваться только по одному из двух ионных механизмов.

Способность к анионной полимеризации (АП) типична для мономеров типа  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ , содержащих заместители X, понижающие электронную плотность у двойной связи, например,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $-\text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $-\text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2$ ,  $-\text{CH} = \text{C}(\text{NO}_2)_2$ .

К анионной полимеризации также склонны многие из карбонилсодержащих соединений и гетероциклов.  $\alpha$ -Олефины не полимеризуются.

Как цепная полимеризация АП протекает по механизму, включающему инициирование, рост, обрыв и передачу цепи.

#### 4.1. Инициирование

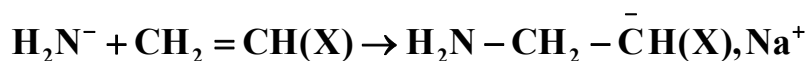
Инициирование, т.е. образование активного центра полимеризации, происходит по-разному в зависимости от природы катализатора, а также от условий реакции.

Инициирование алкенов происходит за счет присоединения к мономеру молекул инициатора, свободного аниона или в результате переноса электрона на мономер с иницирующего анион-радикала или металла. Рассмотрим различные механизмы инициирования в присутствии катализаторов, наиболее широко используемых на практике.

а) *Взаимодействие мономера со свободным анионом:*



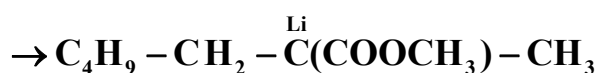
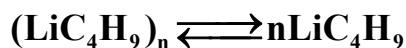
Такой тип инициирования наблюдается при возбуждении полимеризации амидами металлов:



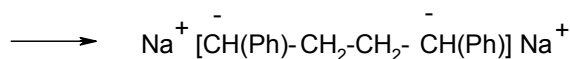
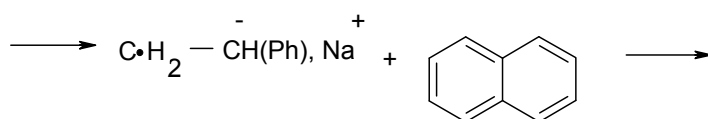
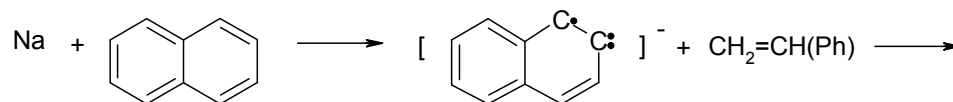
б) *Взаимодействие мономера с полярными соединениями основного характера*



В качестве катализаторов могут выступать  $LiC_4H_9$  (бутиллитий),  $C_{10}H_7Na$  (натрий нафталин) и др. В случае бутиллития инициирование включает две стадии: разрушение ассоциатов, собственно инициирование.



в) *Инициирование, при котором происходит перенос электрона от катализатора на мономер*



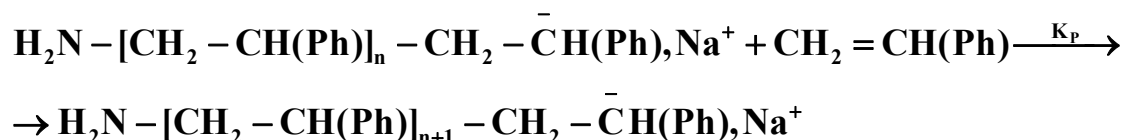
При полимеризации виниловых мономеров анион-радикал образуется в результате присоединения двух молекул мономера:



Существование анион радикала доказано методом ЭПР.

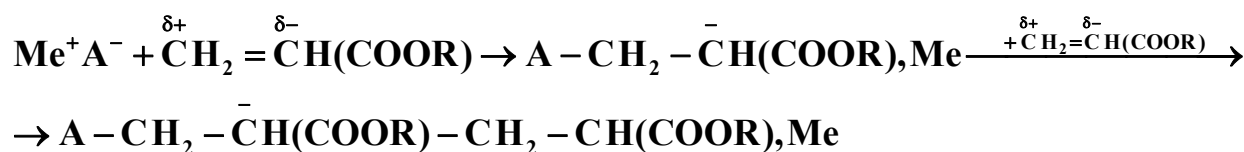
#### 4.2. Рост цепи

В наиболее простых случаях анионной полимеризации рост цепи можно рассматривать как последовательность актов присоединения мономера к макроаниону, как например, при полимеризации иницируемой амидом натрия:



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

В ходе полимеризации происходит регулирование структуры цепи. Так, в присутствии свободных анионов мономер присоединяется со стороны углеродного атома с наименьшей электронной плотностью:



$\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ .

При этом образуется полимер регулярного строения.

#### 4.3. Обрыв цепи

Принципиальной особенностью АП является то, что в определенных условиях она протекает без реакции обрыва и передачи цепи. При этом образуются «живые» полимеры, у которых после исчерпания мономера активные центры на концах цепей сохраняются и могут существовать неопределенно долгое время. Если к такому

полимеру добавить мономер, то полимеризация возобновляется. При добавлении другого мономера может быть получен блок-сополимер. В условиях образования «живых» цепей может быть получен строго монодисперсный полимер. В этом случае  $V_{ин}$  должна быть много больше скорости роста, т.е.  $K_{ин} \gg K_p$ . Тогда скорость и степень полимеризации выражается уравнениями:

$$V_p = K_p [M][C_o],$$

$$\bar{P}_n = X \frac{n[M]_o}{[C_o]},$$

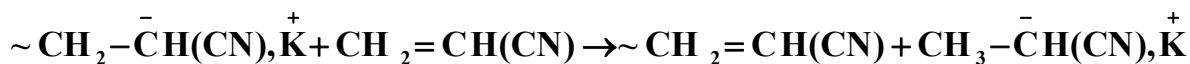
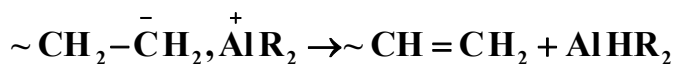
где  $[M_o], [M]$  – начальная и текущая концентрации мономера,  $[C_o]$  – начальная концентрация катализатора,  $X$  – степень превращения мономера  $X = 1 - \frac{[M]}{[M]_o}$ ,  $n$  – число растущих концов в макромолекуле.

Существование «живых» полимеров возможно при определенных условиях, а именно:

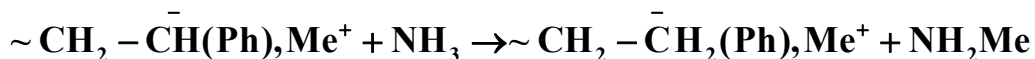
- относительно низкие температуры;
- отсутствие в системе протонодонорных реагентов (спиртов, аминов, воды и др.);
- инертная атмосфера.

Такая безобрывная полимеризация имеет место при использовании в качестве катализаторов металлов или арилов металлов, в качестве мономера – неполярных непредельных углеводородов (стирол, диены).

Реакциями ограничения цепи называют всякие реакции, в результате которых прекращаются повторные акты роста. Для разных систем общей реакцией обрыва цепи является перенос гидрид-иона ( $\dot{H}$ ) на противоион или мономер:



Первый тип реакции характерен для полимеризации этилена, а второй – акрилонитрила. При наличии в системе растворителя может иметь место передача цепи через растворитель и мономер.



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

#### 4.4. Кинетика анионной полимеризации

Для вывода кинетических уравнений скорости и степени полимеризации рассмотрим полимеризацию стирола, инициированную амидом калия.

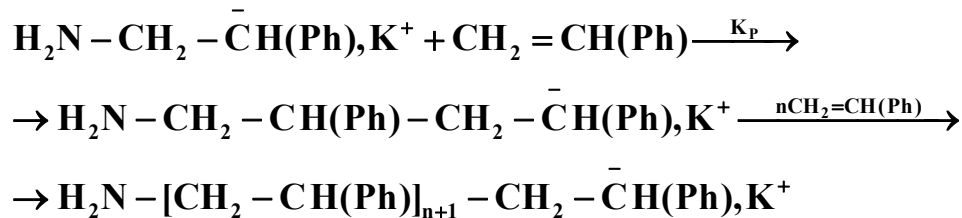


Скорость инициирования будет равна:

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\bar{\text{N}}\text{H}_2] [\text{M}],$$

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} \frac{K[\text{KNH}_2]}{[\text{K}^+]} [\text{M}].$$

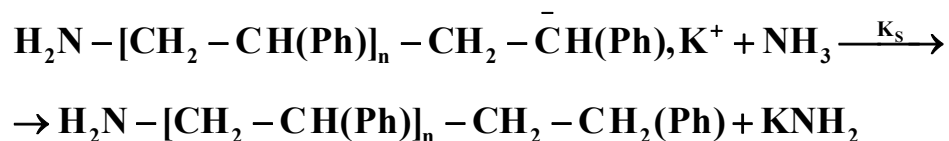
Рост цепи осуществляется в соответствии со схемой:



Обозначив концентрацию растущих активных центров  $[\text{M}_n^-]$ , получим для скорости роста цепи:

$$V_p = K_p [\text{M}_n^-] [\text{M}].$$

Обрыв цепи протекает в результате передачи цепи через растворитель ( $\text{NH}_3$ ):



Скорость обрыва в этом случае можно определить по уравнению:

$$V_o = K_s[M_n^-][NH_3],$$

где  $K_s$  – константа скорости обрыва цепи через растворитель. С учетом принципа стационарного состояния можно записать, что  $V_{ин} = V_o$ , тогда

$$[M_n^-] = \frac{V_{ин}}{K_s[NH_3]},$$

$$V_p = \frac{K_p K_{ин} [KNH_2]}{K_s [K^+][NH_3]} [M]^2 \quad \text{или}$$

$$V_p = \frac{K_p K_{ин} [NH_2^-]}{K_s [NH_3]} [M]^2.$$

Среднечисловая степень полимеризации для рассматриваемой полимеризации равна

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o} = \frac{K_p [M_n^-][M]}{K_s [M_n^-][NH_3]} = \frac{K_p [M]}{K_s [NH_3]} = \frac{[M]}{C_s [NH_3]},$$

где  $C_s = K_s / K_p$  – константа передачи цепи на растворитель (аммиак).

#### 4.5. Влияние различных факторов на анионную полимеризацию

Концентрации катализатора и мономера влияют на скорость полимеризации. Полярность среды и температура полимеризации оказывают влияние на скорость роста цепи и на природу получаемого полимера. Так, при полимеризации стирола при одинаковой температуре и природе противоиона  $K_p$  возрастает с ростом полярности среды. При снижении температуры скорость полимеризации уменьшается. Как влияют тип растворителя и температура на скорость АП стирола свидетельствуют нижеследующие данные (табл. 9).

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.



Таблица 9

Влияние растворителя и температуры на скорость полимеризации стирола (противоион  $\text{Na}^+$ )

Растворитель	Диоксан	Тетрагидронафталин	
T, K	298	298	275
$K_p, \text{M}^3/(\text{KMOLE} \cdot \text{C})$	5	600	183
$\epsilon$	2,2	7,6	7,6

Большое влияние на скорость полимеризации оказывает природа иона щелочного металла. Обычно скорость роста цепи возрастает с увеличением радиуса катиона, что связано с уменьшением сольватирующей способности. Так, в ряду  $\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} \ll \text{Li}$  наименьшая сольватирующая способность у катиона Cs, наибольшая у Li, поэтому скорость полимеризации при использовании литиевого катализатора наименьшая. Например, для полимеризации бутадиена в тетрагидрофуране при различных температурах были получены следующие данные (табл. 10).

Таблица 10

Влияние иона щелочного металла на скорость полимеризации бутадиена

T, K	$K_p, \text{M}^3/(\text{KMOLE} \cdot \text{C})$		
	Li	Na	K
283	0,85	5,4	70
243	0,14	1,8	17
217	0,03	0,6	3,1

Следует отметить, что природа щелочного металла при АП оказывает влияние на структуру получаемого полимера, например, полиизопрена. При использовании литиевого катализатора содержание *цис*-1,4-звеньев составляет 94 %, а 3,4-звеньев – 6 %, а при использовании калиевого противоиона: *транс*-1,4-звеньев – 52 %, 1,2-звеньев – 8 %, звеньев-3,4 – 40 %.

Таким образом, при АП открываются возможности более широкого регулирования структуры полимеров.

Тип растворителя влияет и на молекулярную массу полимера. В табл. 11 приведены соответствующие данные, из которых видно, что в среде толуола, который легко вступает в реакцию переноса цепи, молекулярная масса ниже.

Влияние типа растворителя на молекулярную массу ( $M$ ) ряда полимеров

Мономер	$M \cdot 10^{-3}$	Мономер	$M \cdot 10^{-3}$
Изопрен		Бутадиен	
бензол	168	бензол	363
толуол	7,40	толуол	41,70

#### 4.6. Реакционная способность алкенов в анионной полимеризации

Как уже отмечалось ранее, АП характерна для многих мономеров с электроноакцепторными заместителями. Но степень снижения активности в АП мономера можно расположить в ряд: акрилонитрил > алкилакрилат > стирол > бутадиен > этилен. Однако активность в значительной степени зависит от полярности среды. В толуоле по снижению активности мономеры располагаются в ряд: бутадиен > изопрен > стирол. При переходе к полярному растворителю ряд активности изменяется так: стирол > бутадиен > изопрен.

*Таким образом*, на реакционную способность алкенов в АП оказывают влияние характер реакционной среды, тип катализатора, свойства противоиона, температура.

## ГЛАВА 5

### АНИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

#### 5.1. Общие положения

Анионно-координационная полимеризация алкенов отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:

- соединения Циглера – Натта,
- $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов,
- оксидно-металлические катализаторы.

Варьируя состав и способ получения катализаторов, можно регулировать их каталитическую активность и стереоспецифическое действие, т.е. способность «отбирать» при полимеризации

мономерные звенья определенной конфигурации и ориентировать их при подходе к активному центру. Состав этих катализаторов сложен.

Наибольшее значение эти катализаторы имеют при полимеризации этилена, пропилена, бутадиена, изопрена.

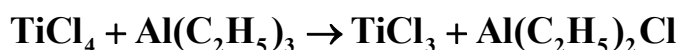
Процесс присоединения мономера к растущей макромолекуле при помощи координационных комплексов включает следующие основные стадии:

- диффузию молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр;
- адсорбцию и ориентацию 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 полимеризационных звеньев.

Ниже рассмотрим механизм действия вышеназванных каталитических систем стереоспецифического действия.

## 5.2. Катализаторы Циглера – Натта

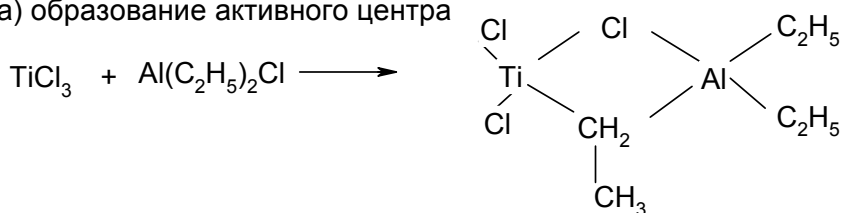
В настоящее время к группам катализаторов Циглера – Натта относят каталитические системы, образующиеся при взаимодействии органических соединений непереходных металлов элементов I-III групп и солей переходных элементов IV-VIII групп таблицы Д.И. Менделеева. Наибольшее промышленное применение получил комплекс, образующийся при взаимодействии  $TiCl_4$  с  $Al(C_2H_5)_3$ . При таком взаимодействии протекает ряд химических реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление до  $TiCl_3$ :



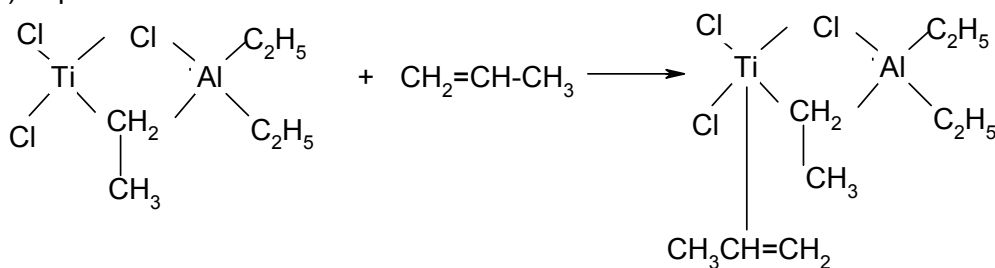
Процессу полимеризации алкенов предшествует координация молекулы мономера у атома  $Ti$  и внедрение мономера в состав комплекса за счет разрыва связи  $Ti-Cl$ . При этом мономер выступает в роли донора  $\pi$ -электронов, а переходный металл катализатора благодаря наличию вакантных  $d$ -орбиталей является 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.

Схема полимеризации под влиянием комплексов включает несколько стадий: образование активного центра, образование комплекса и диссоциация комплекса.

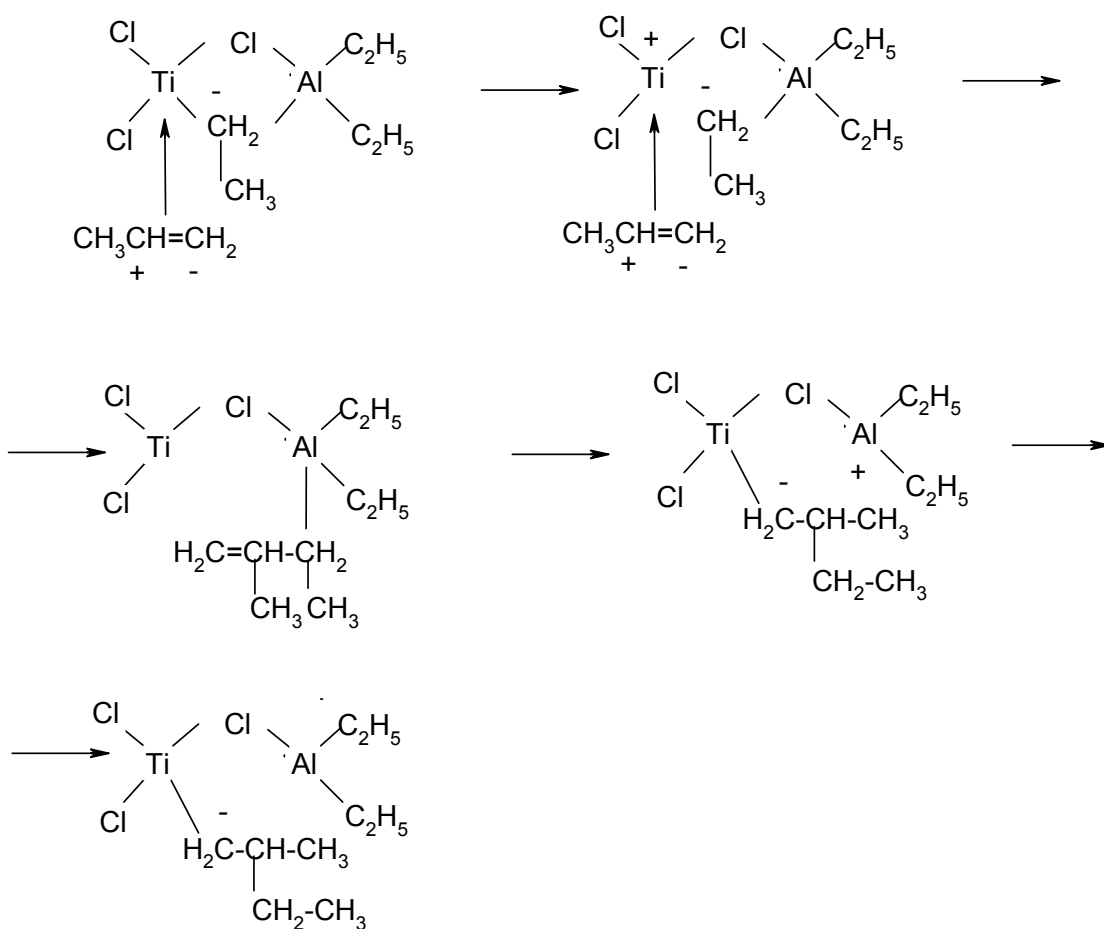
а) образование активного центра



б) образование комплекса



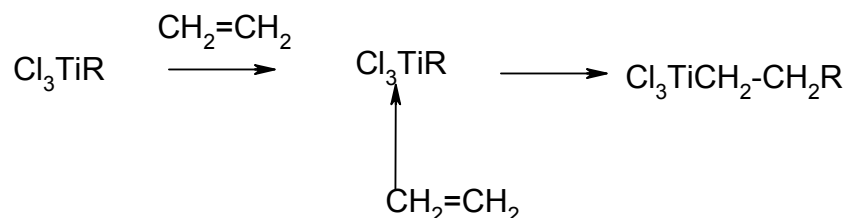
в) диссоциация комплекса



В регенерированном четырехчленном цикле содержится один из атомов углерода молекулы мономера, соединенный с атомом титана и алюминия, а исходная этильная группа удаляется из цикла вместе с другим атомом винильного 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).

При росте цепи каждая последующая молекула мономера вытесняет каждое предыдущее мономерное звено.

Существует две точки зрения на механизм полимеризации на катализаторах Циглера – Натта. Согласно одной из них на поверхности кристалла  $TiCl_3$  образуется активный центр, содержащий  $Ti^{3+}$ , на котором мономер координируется, а затем внедряется по связям  $Ti-C$  :



Координация способствует ослаблению связи  $Ti-C$ , а также обеспечивает присоединение мономера в определенном пространственном положении. Вторая точка зрения была рассмотрена выше.

Возвращаясь к схеме полимеризации пропилена, следует заметить, что на активном центре находится отрицательный заряд, поэтому полимеризацию на катализаторах Циглера – Натта относят к анионно-координационной.

### 5.3. Вывод уравнения скорости полимеризации

Для того чтобы вывести уравнение скорости полимеризации с участием катализаторов Циглера – Натта, делают ряд допущений:

а) рост полимерных цепей происходит на поверхности твердого катализатора;

б) общее число активных центров постоянно и равно сумме центров инициирования ( $n_i$ ) и роста цепи ( $n_p$ ):  $n = n_i + n_p$ ;

в) ограничение размера цепи может обуславливаться:  
 обрывом цепи ( $K_0$ ),  
 обрывом цепи на катализаторе ( $K'_0$ ),

взаимодействием макроаниона с примесями X ( $K''_O$ ),  
передачей цепи на мономер ( $K_M$ );

г)  $K_P$  и  $K_O$  не зависят от длины активного центра.

Скорость иницирования  $V_{ин} = K_{ин}n_{ин}[M]$ .

Скорость роста цепи  $V_P = K_P n_P [M]$ .

Скорость обрыва полимерных цепей  $V_O = K_O n_P + K'_O n_P [K] + K''_O n_P [X]$ .

При достижении стационарного процесса выполняется условие  $V_{ин} = V_O$ , т.е.

$$K_{ин}n_{ин}[M] = K_O n_P + K'_O n_P [K] + \sum K''_O n_P [X],$$

$$K_{ин}n_{ин}[M] = n_P \{K_O + K'_O [K] + \sum K''_O [X]\},$$

$$n_P = \frac{K_{ин}n_{ин}[M]}{K_O + K'_O [K] + \sum K''_O [X]},$$

$$n = n_{ин} + n_P,$$

$$n_{ин} = n - n_P,$$

$$K_{ин}n[M] - K_{ин}n_P[M] = K_O n_P + K'_O n_P [K] + \sum K''_O n_P [X],$$

$$K_{ин}n[M] = n_P \{K_O + K'_O [K] + \sum K''_O [X] - K_{ин}[M]\},$$

$$n_P = \frac{K_{ин}n[M]}{K_O + K'_O [K] + \sum K''_O [X] - K_{ин}[M]}.$$

Подставляя выражение  $n_P$  в уравнение скорости полимеризации, получаем:

$$V_P = K_P n_P [M] = \frac{K_P K_{ин} n[M]^2}{K_{ин}[M] + K_O + K'_O [K] + \sum K''_O [X]},$$

$$n_{ин} = \frac{V_{ин}}{K_{ин}[M]}, \quad n_P = \frac{V_P}{K_P [M]}, \quad n = n_{ин} + n_P,$$

$$n = \frac{V_{ин}}{K_{ин}[M]} + \frac{V_P}{K_P [M]} = \frac{1}{[M]} \left( \frac{V_{ин}}{K_{ин}} + \frac{V_P}{K_P} \right).$$

Анализ зависимости  $\bar{P}_n$  от времени реакции показал, что на начальной стадии ее значение быстро растет с увеличением глубины полимеризации, после чего она повышается значительно медленнее, приближаясь асимптотически к постоянной величине.

Следует заметить, что полимер, образующийся при полимеризации на гетерогенных катализаторах Циглера – Натта, имеет широкое ММР, например, у полиэтилена оно составляет  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 5-20$  и у полипропилена порядка 5–15. Такое широкое ММР может быть обусловлено активностью отдельных активных центров, длительностью достижения стационарного состояния, лимитирующей ролью диффузионного фактора на заключительных этапах полимеризации.

Гомогенная полимеризация характеризуется значительно более узким ММР.

Энергия активации равна 12,56–62,79 кДж/моль и складывается из энергии активации стадий инициирования, роста и обрыва цепи, а также теплоты стадий адсорбции.

Обычно процесс ведут при 70–100 °С. При более высокой температуре полимеризация не идет стереоспецифично, причем скорость ее вследствие разложения катализатора тоже понижается.

Большое влияние на активность катализатора оказывает мольное соотношение  $(Alk)_3Al$  и  $TiCl_3$  оптимальный состав катализатора примерно следующий:



Помимо этого, большое значение имеет агрегатное состояние катализатора и степень его дисперсности в растворителе. При использовании  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_3$  между началом полимеризации протекает период активации мономера. Скорость реакции увеличивается до некоторого значения, которое может поддерживаться в условиях постоянного парциального давления пропилена и постоянной температуры в течение некоторого времени. Замена в катализаторном комплексе  $TiCl_3$  на  $TiCl_4$  приводит к увеличению доли атактического полимера и потому в большинстве случаев нежелательна.

**Таким образом,** для получения изотактического пропилена используют катализаторы, содержащие  $Al(C_2H_5)_3/TiCl_3$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_3$ .

Синдиотактический пропилен можно получить в присутствии гомогенного катализатора, состоящего из четыреххлористого ванадия – дибутилалюминийхлорида в полярных растворителях, например, фуране, анизоле при температуре 233–200 К. Такой материал производится в малых масштабах. Атактический полимер – каучукоподобная масса, не кристаллизующаяся при охлаждении.

#### 5.4. Области применения катализаторов Циглера – Натта

В присутствии катализаторов Циглера – Натта полимеризуются многие мономеры, в том числе этилен,  $\alpha$ -олефины и стирол. 1,1-дизамещенные этилены (например, изобутилен) полимеризуются в присутствии таких катализаторов по ионному механизму, а не по анионно-координационному. Ряд мономеров диенового и ацетиленового типа также полимеризуются под действием катализаторов Циглера – Натта.

Такие полярные мономеры, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера – Натта, однако реакция идет по радикальному или ионному механизму.

Ряд полярных мономеров, содержащих электронодонорные атомы, как азот и кислород, не полимеризуются в присутствии вышеуказанных катализаторов. Дело в том, что эти мономеры деактивируют катализатор, образуя с ним прочные комплексы или реагируя необратимо с одним из его компонентов.

Полярные мономеры можно заполимеризовать на катализаторах Циглера – Натта, если полярные атомы или группы экранировать объемными заместителями. Так, мономеры с гидроксильными или аминными группами полимеризуются, если эти группы превратить в группы  $-\text{O}-\text{SiR}_2$  и  $-\text{NR}_2$ , соответственно.

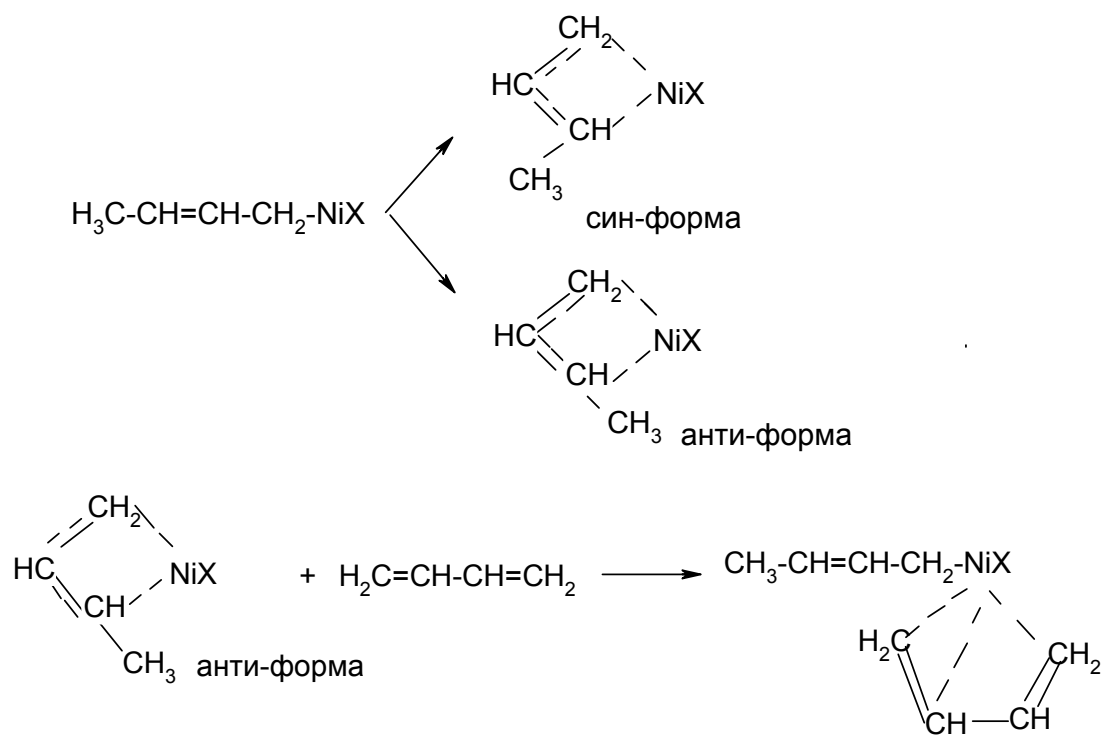
#### 5.5. $\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов

$\pi$ -Аллильные комплексы ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti и др.) общей формулы  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_m\text{Me}$  или  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_m\text{MeX}$ , где X – галоген или другая электроотрицательная группа нашли широкое применение в производстве бутадиенов.

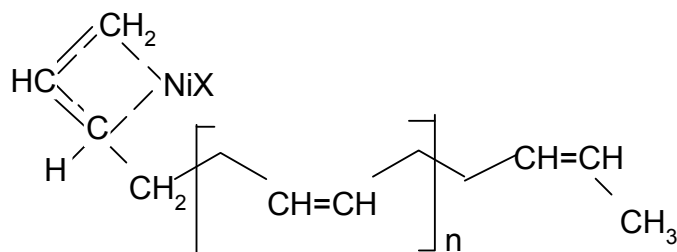
Процесс полимеризации бутадиена с участием  $\pi$ -аллильного комплекса протекает в несколько стадий.

Так, инициирование проходит при взаимодействии стабильного  $\pi$ -аллильного комплекса никеля с мономером, и  $\pi$ -связь катализатора превращается в  $\sigma$ -связь.

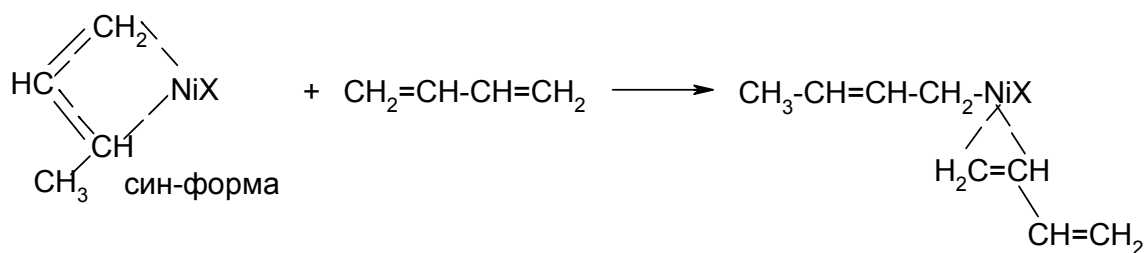




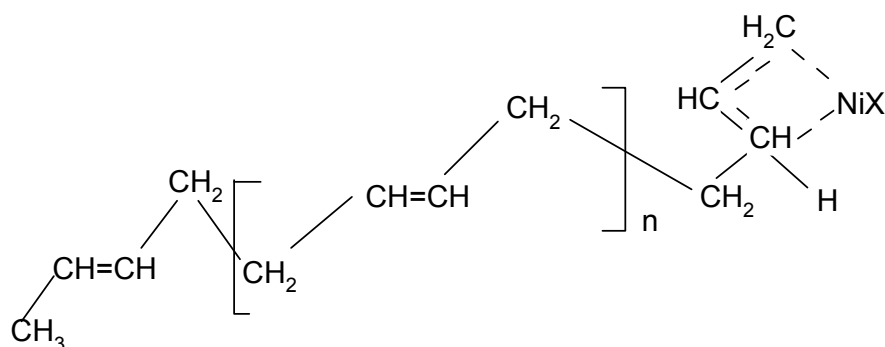
Молекулы бутадиена координируются у атома **Ni**, под действием координированной молекулы связь **Ni-C** ослабляется, и молекула мономера внедряется в комплекс, вытесняя кротильный радикал. При этом восстанавливается четырехчленный π-аллильный комплекс. В каждом акте присоединения формируется цепь, в которой звенья находятся в *цис*-1,4-конфигурации.



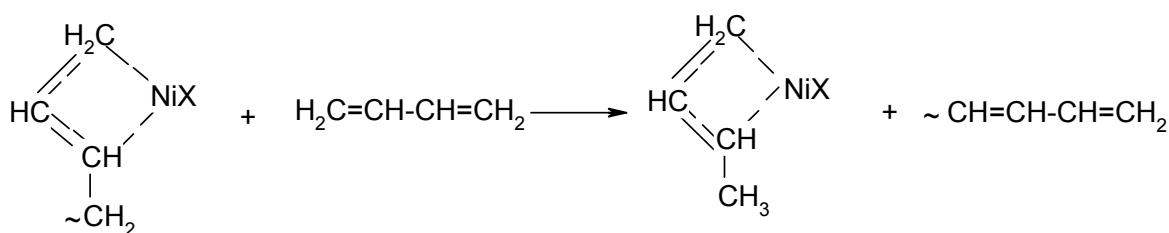
В случае слабых доноров при более восстановленном атоме никеля координация мономера идет по одной двойной связи.



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» макромолекулы.

## 5.6. Оксидно-металлические катализаторы

Такие катализаторы эффективны при полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диеновых мономеров. Наиболее известными является оксид хрома, нанесенный на поверхность какого-либо носителя (силикагель, оксид алюминия и др.). 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  $\text{Cr}^{5+}$ . Вероятно, ионы  $\text{Cr}^{5+}$  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.

**Итак**, ионно-координационная полимеризация еще недостаточно изучена для установления обычных теоретических закономерностей, однако ее изучение активно продолжается, о чем свидетельствуют

публикации по данному вопросу в журналах полимерного профиля. Специфичность катализаторов позволяет получать из известных мономеров полимеры с особыми свойствами. Применение металлосодержащих инициаторов перспективно для разработки безотходных производств и малоэнергоемких процессов синтеза полимеров и сополимеров.

## ГЛАВА 6

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Третьей группой мономеров, полимеризующихся по ионному механизму, являются карбонильные соединения.



К полимеризации по карбонильной группе способны альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, трихлорацетальдегид и др.), кетоны (ацетон) и другие ( $-C=N=O$ ).

Специфической особенностью полимеризации карбонильных соединений (за исключением формальдегида) является низкая предельная температура ( $T_{пр}$ ) этого процесса. В частности, низкие  $T_{пр}$  обусловлены невысокими величинами  $\Delta H$  этой реакции.

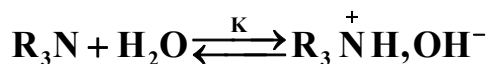
Как катионные, так и анионные катализаторы всех типов, применяемых при полимеризации олефинов, можно использовать для иницирования полимеризации соединений с  $C=O$ -связью. Основные закономерности этой полимеризации аналогичны закономерностям ионной полимеризации олефинов.

#### *1. Анионная полимеризация*

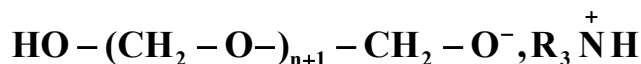
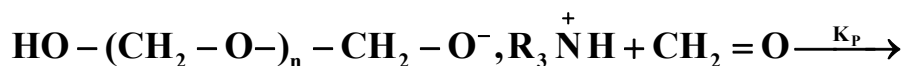
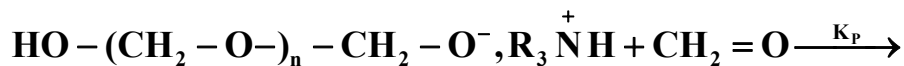
Карбонильная группа формальдегида весьма чувствительна к нуклеофильной атаке, и поэтому этот мономер можно превратить в полимер почти с любыми основными катализаторами. Эти катализаторы следующие: алкилы металлов, алкоголяты, феноляты, азотсодержащие гетероциклы и др.

Наиболее изученной является полимеризация формальдегида под действием третичных аминов с образованием оксиметилена. Реакцию можно представить следующей схемой:

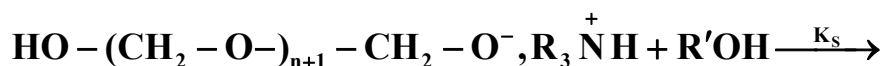
### Инициирование



### Рост цепи



### Обрыв цепи путем передачи через R'OH



С учетом обычных допущений скорость ионной полимеризации формальдегида равна:

$$V_p = \frac{KK_m K_p [C][RH][M]^2}{K_s [S]},$$

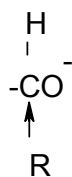
$$\bar{P}_n = \frac{[M]}{C_s [S]}.$$

Агентом передачи цепи может быть любое соединение, которое способно передавать протон растущему аниону. Вода также может служить агентом передачи цепи. Некоторые агенты передачи цепи оказывают влияние на скорость полимеризации. Так, муравьиная и уксусная кислоты в одинаковой степени снижают молекулярную массу полиоксиметилена, но уксусная кислота снижает и скорость роста цепи.

Это вызвано пониженной активностью инициатора, регенерируемого при реакции переноса.

Полимеризация других мономеров происходит подобным образом, однако основность требуемого катализатора может быть различной.

Индукционный эффект алкильного заместителя дестабилизирует растущий ион, увеличивая электронную плотность на атоме кислорода:



**Таким образом,** слабые основания (амины) нельзя использовать для полимеризации альдегидов. Хорошими катализаторами для этих мономеров являются алкилы и алкоголяты щелочных металлов.

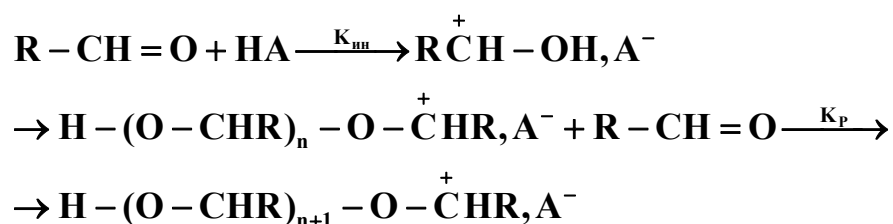
Кетоны из-за индукционного влияния двух алкильных групп в молекуле полимеризуются с большим трудом.

Замещение водорода в алифатических альдегидах на галогены увеличивает способность мономера к полимеризации. Так, трихлоацетальдегид (хлораль) легко полимеризуется такими слабыми основаниями, как пиридин и др. Например, полимеризация трифторацетальдегида бутиллитием при температуре  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  заканчивается менее, чем за 1 с.

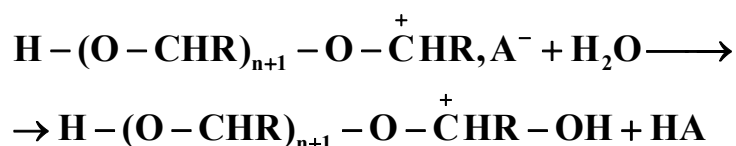
## 2. Катионная полимеризация

Соединения с карбонильной группой также полимеризуются под действием кислотных катализаторов:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кислоты Льюиса и др.

Схему полимеризации можно представить следующим образом:



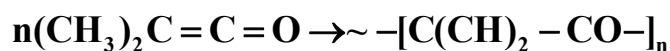
Реакция обрыва – это передача цепи на воду или какую-нибудь другую частицу системы.



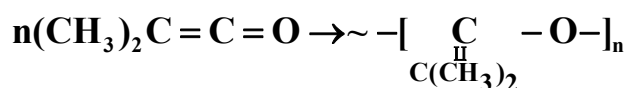
## 3. Полимеризация с двумя различными полимеризующимися группами

К таким мономерам относят диметилкетен  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ .

Диметилкетен полимеризуется под влиянием анионных инициаторов по связи  $\text{C}=\text{C}$ :



А также полимеризуется по карбонильной связи с образованием ненасыщенного ацетала:



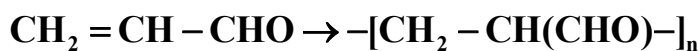
Или протекает полимеризация обеих групп с образованием ненасыщенного полиэфира:



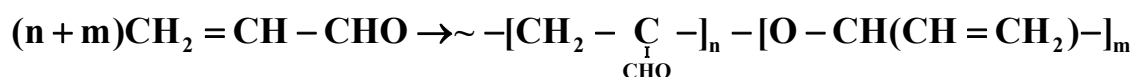
Полимеризации по более полярной карбонильной группе способствуют полярные растворители. Полимеризация по менее полярной алкеновой связи способствуют неполярные растворители.

На образование поликетона благоприятно влияют противоионы **Li**, **Mg**, **Al**, а на образование полиэфира – **Na**, **K**.

Что же касается акролеина, то он может быть превращен в полимер под действием радикальных инициаторов и ионных катализаторов. Так, радикальная полимеризация протекает исключительно по двойной связи с образованием полиальдегида:

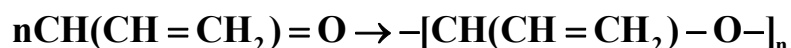


При катионной полимеризации акролеина под влиянием катализаторов таких, как **BF<sub>3</sub>**, **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** образуются полимеры, содержащие повторяющиеся единицы двух типов:



Аналогичное поведение установлено для анионной полимеризации указанного выше мономера в присутствии **C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li** и **Na**-нафталина.

Единственным исключением является полимеризация с **Na** или **NaCN** в тетрагидрофуране или толуоле при температуре от  $-50$  до  $-40$  °C, которая протекает полностью по карбонильной группе:



*Таким образом*, полимеризация по карбонильной группе приводит к образованию полимеров, содержащих ацетальные структурные единицы. Из соединений такого типа значительно более широко изучена

полимеризация формальдегида. Основные закономерности этой полимеризации аналогичны закономерностям ионной полимеризации алкенов.

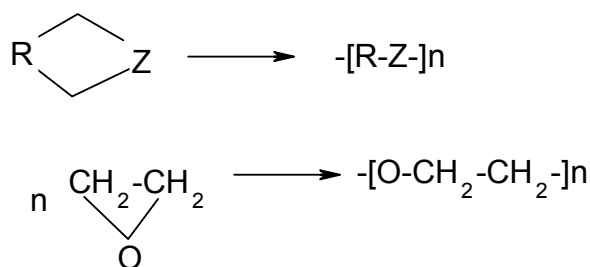
## ГЛАВА 7

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ

#### 7.1. Общие положения

Ранее нами была рассмотрена полимеризация алкенов. Однако кроме указанных мономеров, в полимеризации используют циклические соединения, такие как окись этилена и пропилена,  $\epsilon$ -капролактам и другие. Последние включены в производство полимерных материалов. В настоящее время получено большое число гетероцепных полимеров, и полимеризация циклов приобретает все большее значение как общий метод синтеза полимеров.

Процесс превращения циклов в линейные полимеры описывается уравнением вида:



Как видно, процесс превращения циклов в линейные полимеры не сопровождается выделением низкомолекулярных веществ, и элементный состав полимера не отличается от элементного состава мономера (концевыми группами можно пренебречь).

При образовании полимеров из циклов не изменяется электронная структура химических связей и их общее число в системе. В процессе превращения циклов в линейные полимеры не возникает новых типов связей. Например, в случае цепной полимеризации алкенов в последних изменяется электронная структура химических связей, т.е. разрывается  $\pi$ -связь и образуется  $\sigma$ -связь, что сопровождается выделением энергии, равной 22,5 ккал/моль.

Полимеризация же циклов сопровождается изменением только порядка расположения связей, но характер в образовавшейся макромолекуле остается таким же, как и в исходном цикле.

Например, в случае полимеризации оксида этилена в молекуле его разрывается связь С–О в цикле и образуется такая же связь в линейной макромолекуле.

При полимеризации капролактама разрывается связь С–N в цикле и образуется такая же связь в линейной макромолекуле поликапроамида. Природа химических связей в полимере и мономере одинакова.

## 7.2. Термодинамика превращения циклов в линейные полимеры

Термодинамическая возможность полимеризации циклов, а также положение равновесия, достигаемое в процессе превращения циклов и линейных полимеров, определяется изменением свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta H$  - молярное изменение энтальпии системы;  $\Delta S$  - изменение энтропии системы.

Реакция превращения цикла в линейный полимер возможна, если она протекает с уменьшением свободной энергии Гиббса.

$\Delta G$  уменьшается с понижением  $\Delta H$  и повышением  $\Delta S$  системы.

Тепловой эффект реакции полимеризации циклов и соответственно изменение  $\Delta H$  равен разности в энтальпиях цикла и линейного полимера. В процессе превращения циклов в линейный полимер, как уже отмечалось ранее, не возникает новых типов связей и не изменяется их число. Поэтому  $\Delta H$  ненапряженного цикла не должна отличаться от  $\Delta H$  элементного звена полимера. Тепловой эффект полимеризации ненапряженного цикла и величина  $\Delta H$  равна нулю. Согласно теории напряжения циклов, вероятность циклизации бифункциональных соединений определяется разностью между энергиями образования одних и тех же связей в цикле и в соединении с открытой цепью. Наиболее легко образуются пяти- и шестичленные циклы. Образование циклов с меньшим или большим числом членов затруднительно.

Термодинамически наиболее выгодна полимеризация трех-, четырехчленных циклов (у них наблюдается наибольшее уменьшение  $\Delta G$  21,5 и 22,1 ккал/моль). Наименее термодинамически выгодна полимеризация пятичленных циклов ( $\Delta G = 12,2$  ккал/моль).

При полимеризации трех- и четырехчленных циклов  $\Delta G$  уменьшается только за счет выигрыша в  $\Delta H$ , для восьмичленных циклов  $\Delta G$  в значительной степени обусловлена возрастанием энтропии. Трехчленные циклы являются очень напряженными и в



отношении способности к реакциям присоединения близки к двойной связи олефинов. Поэтому равновесие цикл – полимер для них полностью сдвинуто в сторону образования полимера, и реакция в этом случае является необратимой.

Полимеризация циклов с числом звеньев от 7 до 18 сопровождается уменьшением  $\Delta H$  и, возможно, в некоторых случаях увеличением энтропии.

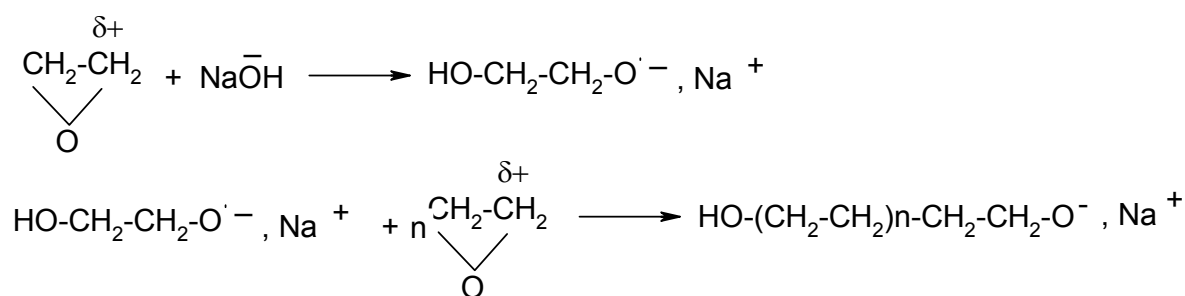
*Итак*, способность к полимеризации циклов определяется соотношением  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Процесс идет при уменьшении свободной энергии, что достигается за счет энтальпийного члена в случае сильнонапряженных циклов и за счет энтропийного – в случае малонапряженных или ненапряженных циклов.

### 7.3. Полимеризация эпоксидов

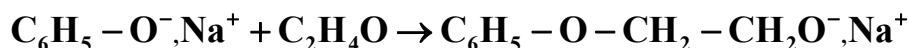
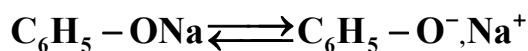
Эпоксиды (оксид этилена, пропилена и др.) полимеризуются под действием как анионных, так и катионных катализаторов.

#### *Анионная полимеризация эпоксидов*

В качестве катализаторов анионной полимеризации эпоксидов используются гидроксиды, алкоксиды, оксиды металлов, металлоорганические соединения и др. Так полимеризацию оксида этилена (ОЭ) с гидроксидом натрия можно представить следующей схемой. Полимеры, полученные в присутствии щелочи, имеют низкую степень полимеризации, а концевые звенья содержат гидроксильные группы.



При полимеризации оксида этилена в присутствии алкоголятов или фенолятов концевыми группами становятся алкокси- или фенокси-группы:



Степень конверсии мономера линейно возрастает во времени, одновременно увеличивается степень полимеризации и повышается температура плавления полимера.

При использовании в качестве катализатора системы метилат натрия – метанол скорость полимеризации оксида этилена описывается уравнением:

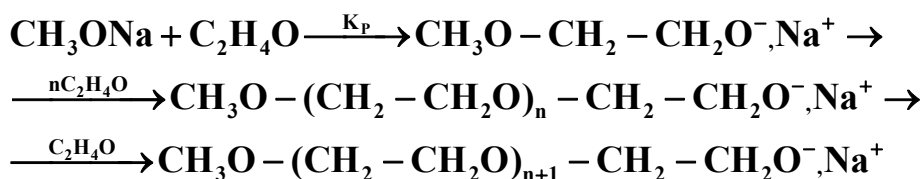
$$V_p = K_p [\text{CH}_3\text{O}^-] [\text{Na}^+] [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}],$$

$$\bar{P}_n = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_0 - [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_t}{[\text{CH}_3\text{O}^-] [\text{Na}^+]}$$
 или в общем виде

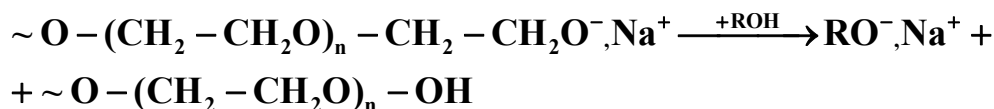
$$\bar{P}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{C}]},$$

где  $[\text{C}]$  – концентрация катализатора.

Кинетика соответствует схеме без реакции обрыва:



Средняя молекулярная масса полимера снижается в присутствии спиртов. Дело в том, что в спиртовой среде уменьшается устойчивость системы макроанион-катион и возрастает вероятность передачи цепи на спирт. Спирт применяется для получения гомогенной системы путем растворения катализатора:



Эта реакция, естественно, уменьшает молекулярную массу полимера. Тогда для этого случая степень полимеризации равна:

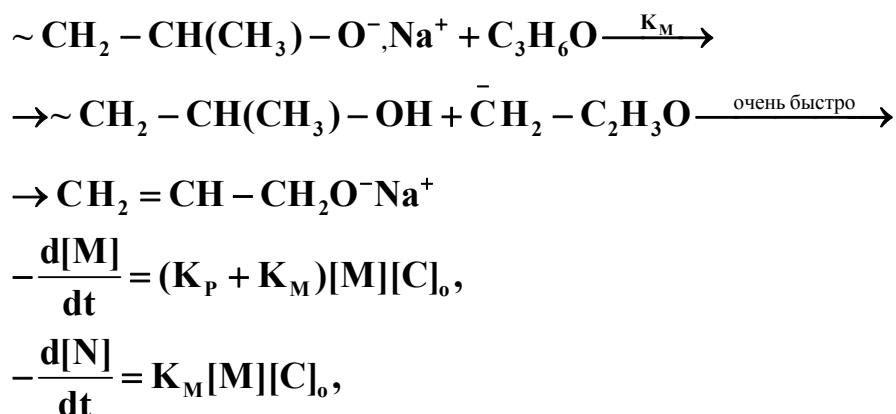
$$\bar{P}_n = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{C}]_0 + [\text{ROH}]_0}.$$

Этилат и пропилат натрия ведут себя так же, как метилат натрия, в случае фенолята натрия имеет место индукционный период.

Это объясняется более сильными кислотными свойствами фенола. Равновесие реакции взаимодействия фенола с оксидом этилена смещается вправо, препятствуя росту цепи до тех пор, пока не израсходуется весь фенол.

При полимеризации эпоксидов образуются олигомеры с молекулярной массой менее 5000 и редко выше 10000. Причиной этого ограничения является относительно низкая активность эпоксидного кольца по отношению к росту цепи.

При анионной полимеризации нежелательны реакции передачи цепи на мономер. Последнее особенно заметно в замещенных оксидах этилена (оксид пропилена). Реакция передачи цепи включает отщепление водорода от алкильного заместителя в эпоксидном цикле и последующее очень быстрое расщепление кольца с образованием аниона:



где  $[\text{N}]$  – концентрация полимерных цепей.

Разделив последнее уравнение на предпоследнее, учитывая, что  $C_M = K_M/K_P$ , и проинтегрировав, получим:

$$[\text{N}] = [\text{N}]_0 + \frac{C_M}{1 + C_M} ([\text{M}]_0 - [\text{M}]_t),$$

где  $[\text{N}]_0$  – концентрация полимерных цепей в отсутствие передачи цепи на мономер.

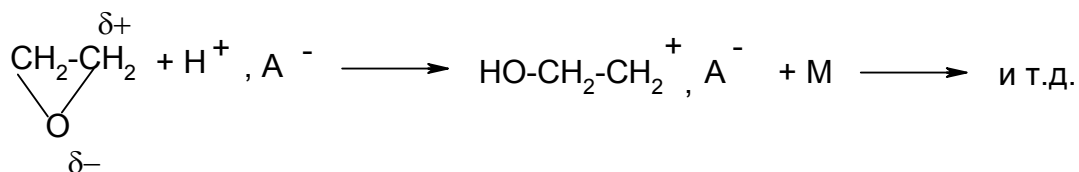
$$\begin{aligned} \bar{P}_{n_0} &= \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{N}]_0}, & \bar{P}_n &= \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]_t}{[\text{N}]} \\ \frac{1}{\bar{P}_n} &= \left(\frac{1}{\bar{P}_n}\right)_0 + \frac{C_M}{1 + C_M}. \end{aligned}$$

Построив график в координатах  $1/\bar{P}_n$  от  $1/\bar{P}_{n_0}$ , получим прямую с отсекаемым по оси ординат отрезком, равным  $C_M/(1+C_M)$ .

#### *Катионная полимеризация эпоксидов*

При полимеризации эпоксидов используют в качестве катализаторов протонные кислоты, кислоты Льюиса, ионы оксония, промоторы, металлоорганические соединения.

В общем виде инициирование протекает по схеме:



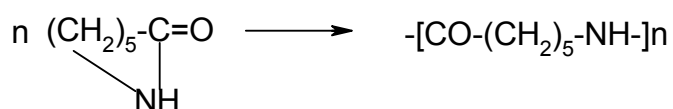
В случае полимеризации эпоксида под действием моногидрата  $\text{BF}_3$  катализатор не расходуется, скорость реакции постоянна и выражается зависимостью:

$$V_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = K_p [\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{M}]^{0,67}.$$

Скорость реакции не зависит от количества воды, если оно не ниже количества фторида бора. При полимеризации оксида пропилена эффективны такие катализаторы, что и в случае оксида этилена, но образующиеся продукты являются вязкими жидкостями или каучукоподобными веществами.

#### **7.4. Полимеризация $\epsilon$ -капролактама**

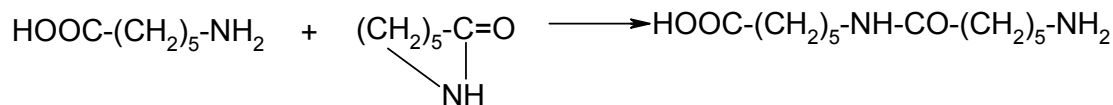
$\epsilon$ -капролактамам относят к циклическим амидам. Его превращение в линейный полимер протекает по схеме:



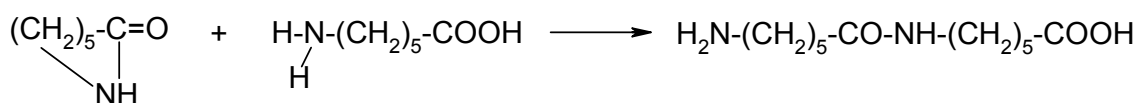
Активатором процесса являются вода, основания, кислоты щелочных металлов, алкоголяты, катализаторы Фриделя – Крафтса. По вопросу о механизме гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама существует два мнения. Одни авторы считают, что процесс протекает как ступенчатая полимеризация неустойчивых циклов, причем вода и другие вещества являются катализаторами этой реакции. Другие

авторы этот процесс рассматривают как поликонденсацию  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, осложненную гидролизом  $\epsilon$ -капролактама.

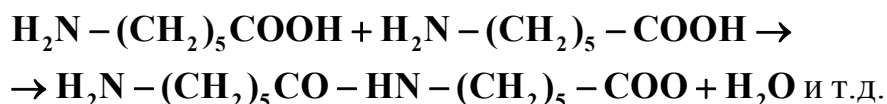
В случае первого механизма реакция протекает по схеме:



или

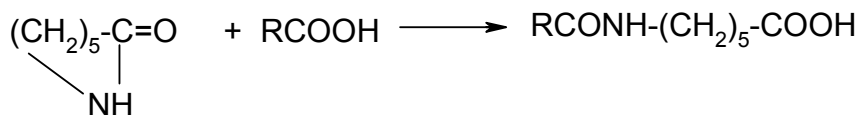
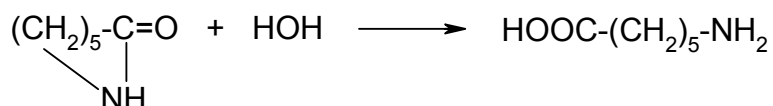


По другому механизму образование полимера  $\epsilon$ -капролактама происходит по схеме:



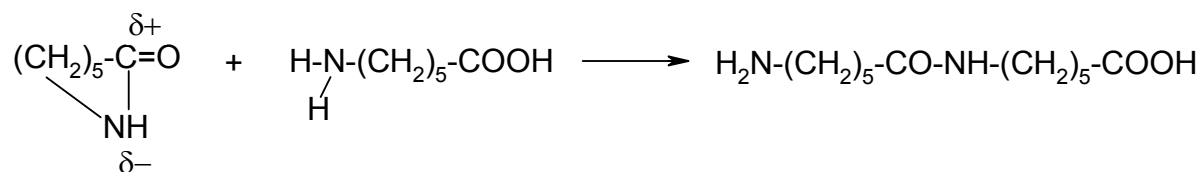
#### *Гидролитическая полимеризация $\epsilon$ -капролактама*

Для начала роста цепи необходимо присутствие в системе гидролизующего агента, вызывающего образование из мономера свободной  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты или ацилированной

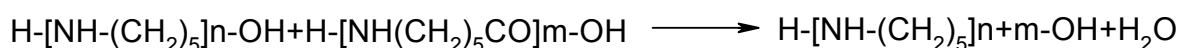


Установлено, что в присутствии воды имеет место индукционный эффект, в течение которого полимеризация не идет. Причина этого – явление автокатализа, т.е. накопление некоторого количества  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, которая катализирует как полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама, так и его гидролиз. Рост цепи начинается с реакции  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты с молекулой  $\epsilon$ -капролактама. Катализирует реакцию присоединения  $\epsilon$ -капролактама к концу растущей цепи

свободные карбонильные группы. Лактам присоединяется только к аминогруппам:



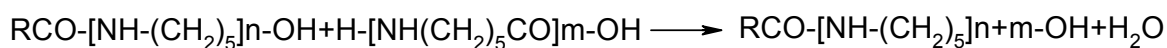
По мере протекания реакции полимеризации лактама реакция взаимодействия растущих макромолекул с мономером начинает отходить на второй план. При этом основными становятся обменные реакции между макромолекулами:



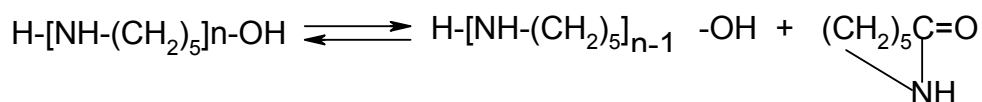
На последней стадии роста становится особенно явственным равновесие цикл – цепь, заключающееся во взаимном превращении капролактама и поликапролактама. Соотношение равновесия зависит от температуры и присутствия гидролизующих веществ (вода и т.д.).

Прекращение роста цепи вызывается различными факторами:

- блокирование концевых групп молекулами катализатора, если последний представляет собой монофункциональное производное (монокарбоновая кислота, моноамин), реакция прекращается за счет исчезновения всех реакционноспособных концевых групп:



- исчезновение мономера и олигомеров, имеющих реакционноспособные концевые группы, так как оставшийся капролактама не расходуется вследствие достижения равновесия цикл – цепь:



- исчерпание катализаторов и концевых групп полимера, играющих роль катализатора, присоединение мономера приводит к тому, что этот процесс замедляется и совсем прекращается;

- потеря концевых групп вследствие различных побочных реакций, приводящих к тому, что, во-первых, возникает избыток одних групп по отношению к другим и, следовательно, создаются условия, соответствующие первому условию; во-вторых, разрушение части концевых групп уменьшает количество реакционных центров, за счет

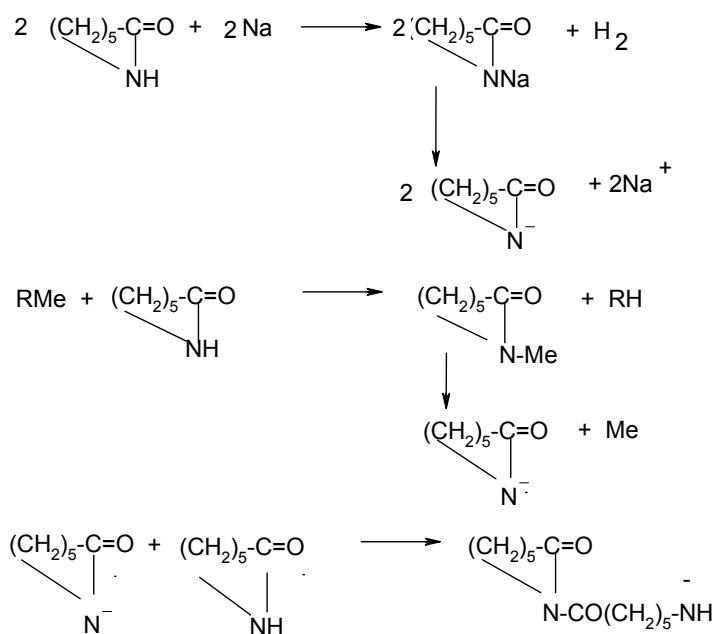
взаимодействия которых растет цепь макромолекул; в-третьих, уменьшение числа реакционноспособных групп, понижение концентрации которых приводит к снижению каталитического эффекта и тем самым к снижению скорости реакции (случай 3);

- увеличение вязкости реакционной массы, замедляющее течение процесса.

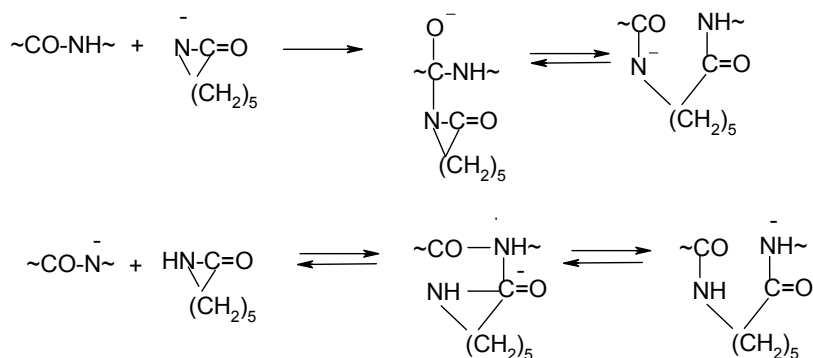
### *Анионная полимеризация ε-капролактама*

Полимеризацию лактама инициируют щелочные и щелочно-земельные металлы, гидриды и амиды щелочных металлов, гидроксиды и алкоголяты щелочных металлов и др.

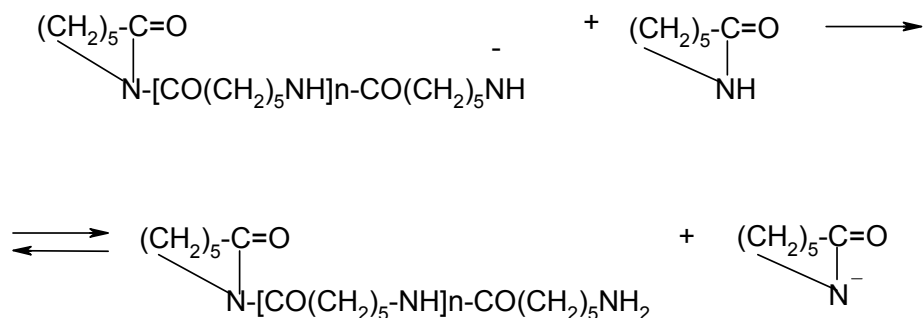
Большую группу катализаторов представляют металло-органические соединения:



Образующийся анион является активным центром, на котором происходит рост цепи:



Передача цепи возможна по схеме:



*Таким образом*, ряд полимеров, получаемых при полимеризации циклов, имеет большое практическое значение. К ним относятся поли-ε-капролактамы, продукты полимеризации оксида этилена и пропилена, тетрагидрофурана, силоксановые полимеры.

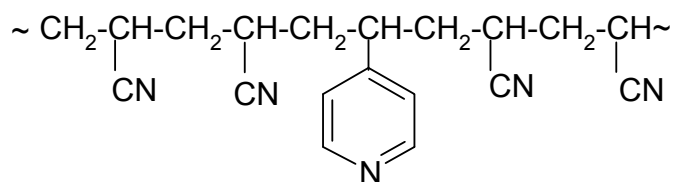
При полимеризации циклов реакционными центрами часто являются образующиеся в ходе процесса функциональные группы, например, для лактамов – **НН**-группы, для формальдегида – **ОН**-группы. Полимеризация носит ступенчатый характер, так как указанные реакционные центры способны участвовать в реакциях поликонденсации, то возможно одновременное протекание процессов полимеризации и поликонденсации с преобладанием одного из них в зависимости от условий (температура, количество и природа катализатора, др.). Иногда реакции полимеризации и деполимеризации протекают одновременно, иногда по разным механизмам.

## ГЛАВА 8

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ

*Сополимеризацией* называется совместная полимеризация двух или более мономеров. Она широко применяется в промышленности, так как позволяет значительно варьировать свойства сополимеров. Например, волокна из полиакрилонитрила по некоторым свойствам близки к шерсти, но плохо окрашиваются. Сополимеризацией акрилонитрила с винилпиридином получают сополимер, способный хорошо окрашиваться.





Сополимер бутадиена с акрилонитрилом бензо- и маслостоек.

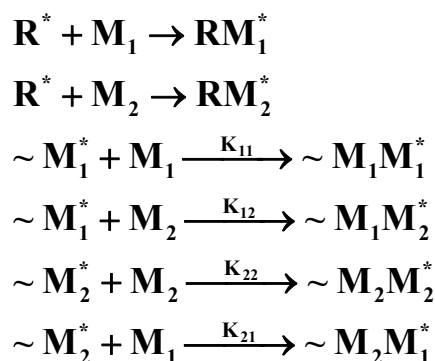
Кроме того, изучение сополимеризации важно также и в научном плане, так как оно дает значительно более точные сведения о реакционной способности мономеров и радикалов (ионов), чем изучение гомополимеризации. Сополимеризацию используют для выяснения природы полимеризации, особенно в тех случаях, когда данный мономер полимеризуется под действием инициаторов различных типов.

В зависимости от природы мономеров, типа иницирующей системы возможно проведение сополимеризации по радикальному и ионному механизму. Процесс может быть осуществлен в массе мономеров, в растворителе, в эмульсии или суспензии.

### 8.1. Вывод уравнения состава сополимера

При совместной полимеризации двух мономеров возможны следующие акты реакции: иницирование, рост цепи, обрыв цепи, различные реакции передачи цепи.

Рассмотрим общий случай сополимеризации, отвлекаясь от ее иницирования. Сополимеризация двух мономеров приводит к образованию растущих частиц двух типов: один тип – с  $M_1$  на растущем конце и другой тип – с  $M_2$ . Эти типы частиц можно представить как  $M_1^*$  и  $M_2^*$ , где звездочка означает радикал, ион карбония или карбанион в зависимости от механизма иницирования. Если предположить, что реакционная способность растущей частицы зависит только от концевой звена, то возможны четыре реакции роста цепи:



Здесь первая цифра в индексе  $K$  относится к активной частице, вторая к мономеру.

Скорости исчезновения  $M_1$  и  $M_2$  и, соответственно, вхождения в сополимер определяются следующими уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1][M_1^*] + K_{21}[M_1][M_2^*]. \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_2][M_1^*] + K_{22}[M_2][M_2^*]. \quad (2)$$

Разделив эти уравнения одно на другое, получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1][M_1^*] + K_{21}[M_1][M_2^*]}{K_{12}[M_2][M_1^*] + K_{22}[M_2][M_2^*]}, \quad (3)$$

где  $K_{11}$  – константа скорости роста цепи, оканчивающейся мономерным звеном  $M_1$ , при реакции с мономером  $M_1$ ;  $K_{12}$  – константа скорости роста цепи, оканчивающейся  $M_1$ , при реакции с мономером  $M_2$  и т.д.

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

$$K_{12}[M_1^*][M_2] = K_{21}[M_2^*][M_1],$$

откуда  $[M_1^*] = \frac{K_{21}[M_1]}{K_{12}[M_2]}[M_2^*], \quad (4)$

Объединяя уравнение (4) с уравнением (3), получаем:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{K_{11}K_{21}[M_2^*][M_1]^2}{K_{22}[M_2]} + K_{21}[M_2^*][M_1]}{K_{22}[M_2^*][M_2] + K_{21}[M_2^*][M_1]}. \quad (5)$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения (5) на  $K_{21}[M_1^*][M_2]$  и подставив в полученное выражение значения  $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$  и  $r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$ , окончательно получаем уравнение вида:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}. \quad (6)$$

Уравнение (6) называют дифференциальным уравнением состава сополимера Майо – Льюиса.  $r_1$  и  $r_2$  – константы сополимеризации или относительные активности мономеров, равные отношению

констант скоростей присоединения к активным частицам роста своего и чужого мономеров.

Итак, склонность двух мономеров к сополимеризации выражается величиной  $r$ . Значение  $r_1 > r_2$  соответствует тому, что  $M_1^*$  предпочтительно присоединяет  $M_1$ , тогда как значение  $r_1 < r_2$  указывает на то, что  $M_1^*$  предпочтительно присоединяет  $M_2$ . Значение  $r_1 = 0$  означает, что  $M_1$  не способен к гомополимеризации.

Графической формой уравнения состава являются так называемые кривые состава сополимера, вид которых однозначно определяется  $r_1$  и  $r_2$ . Основные типы кривых состава сополимеров приведены на рис. 1.

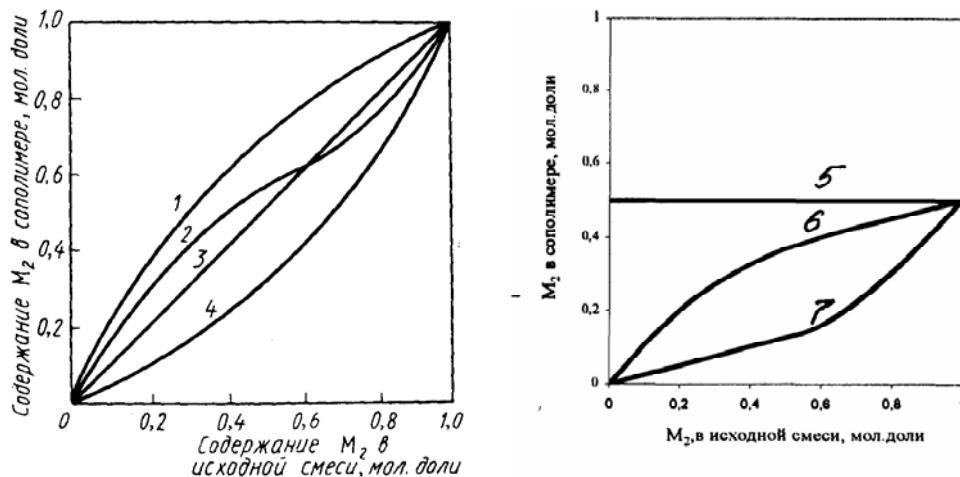


Рис.1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров

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

При  $r_1 = r_2 = 1$  (кривая 3) состав сополимера равен составу мономерной смеси, распределение звеньев в цепи сополимера статистическое  $\sim M_1 M_2 M_1 M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 \sim$ . Такая сополимеризация называется *идеальной*.

Процесс сополимеризации, который характеризуется значениями констант, каждая из которых меньше 1 (кривая 2), приводит к получению «чередующихся» сополимеров.

Истинное чередование наступает в том случае, когда  $r_1 = r_2 = 0$  (кривая 5). При этом ни один из растущих макрорадикалов не способен присоединить «свой» мономер ( $K_{11} = 0, K_{22} = 0$ ).

В том случае, когда одна из констант сополимеризации равна нулю, а вторая меньше 1 (кривые 6, 7), то сополимер не может содержать более 50% звеньев того компонента, который характеризуется нулевым значением констант сополимеризации.

Например, акрилонитрил – бутадиен:  $r_1 = 0, r_2 = 0,35$ ;  
 метилметакрилат – стирол:  $r_1 = 0,46, r_2 = 0,52$ ; винилхлорид –  
 диэтилмалеинат:  $r_1 = 0,9; r_2 = 0,0$ .

Экспериментальное изучение многих систем привело к выводу, что произведение констант сополимеризации всегда равно или меньше единицы  $r_1 r_2 \leq 1$ .

Совместная полимеризация реальных мономеров обычно протекает по вариантам, промежуточным между описанными выше крайними случаями.

Если  $r_1 r_2 = 1$ , то такой процесс называется «идеальной» сополимеризацией. При этом возможно, что  $r_1 > 1$ , а  $r_2 < 1$  или наоборот.

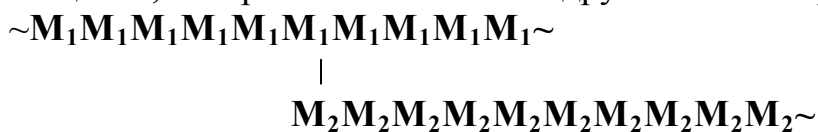
Если  $r_1 r_2 = 0$ , то такой процесс называется «чередующейся» сополимеризацией. Растущая цепь каждого типа преимущественно присоединяет молекулы другого мономера.

Если  $r_1 r_2 > 1$ , что свидетельствует об образовании блок-сополимера, а не статистического сополимера, что не является характерным для радикальной полимеризации.

В случае, когда  $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$  протекает независимая гомополимеризация каждого мономера.

Блок-сополимер представляет собой линейный полимер с длинными последовательностями (блоками) одинаковых звеньев, разделенных блоками других звеньев:  $\sim M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 \sim$

Привитой сополимер является разветвленным сополимером, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера:



## 8.2. Методы определения констант сополимеризации

Для нахождения  $r_1$  и  $r_2$  используют различные методы: метод пересекающихся прямых, метод Файнемана – Росса, метод Келена – Тюдеша и другие. Более подробно об этом смотри специальную литературу.

Все способы определения  $r_1$  и  $r_2$  заключаются в экспериментальном определении состава сополимера, полученного из нескольких различных смесей сомономеров. Для анализа сополимеров используют введение меченых атомов, а также такие методы, как элементный анализ, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

При малых степенях превращения мономеров в сополимер (до 10 %) можно использовать уравнение вида

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{m_1}{m_2} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_2 \right) - 1 \right],$$

где 
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}.$$

Подставляя в последнее уравнение экспериментальные величины  $[M_1], [M_2], m_1, m_2$  и задаваясь произвольными значениями  $r_1$ , строят прямую в координатах  $r_1 - r_2$  (рис. 2):

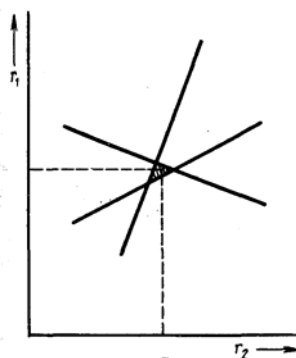


Рис. 2. Определение  $r_1$  и  $r_2$  методом пересекающихся прямых

Для определения  $r_1$  и  $r_2$  можно использовать метод Файнемана – Росса. В этом методе уравнение состава сополимера имеет вид

$$\frac{m_1 [M_1]}{m_2 [M_2]} = \frac{[M_2] + r_1 [M_1]}{[M_1] + r_2 [M_2]},$$

где  $m_1, m_2$  – содержание звеньев  $M_1$  и  $M_2$  в сополимере.

Разделив числитель и знаменатель правой части на  $[M_1]$ , получим выражение:

$$\frac{m_1 [M_1]}{m_2 [M_2]} = \frac{[M_2]/[M_1] + r_1}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]}.$$

Обозначив  $m_1/m_2 = f$  и  $[M_1]/[M_2] = F$ , получим:

$$\frac{f}{F} = \frac{1/F + r_1}{1 + r_2 \cdot 1/F} \quad \text{или}$$

$$F\left(\frac{1}{f} - 1\right) = -r_2 + \frac{F^2}{f} r_1.$$

Построив график зависимости  $F\left(\frac{1}{f} - 1\right)$  от  $\frac{F^2}{f}$ , найдем константы (рис. 3). Тангенс угла наклона прямой равен  $r_1$ , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует  $r_2$  с обратным знаком.

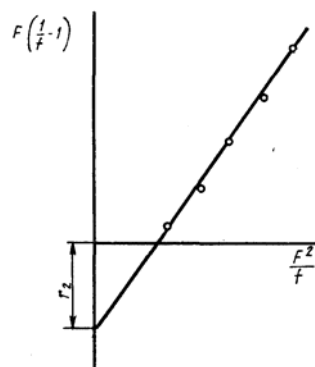


Рис. 3. Определение  $r_1$  и  $r_2$  методом Файнемана – Росса

Методы Келена – Тюдеша, Джоши, метод подбора кривых подробно изложены в учебном пособии В.М. Сулягина, А.А. Ляпкина «Определение констант совместной полимеризации винильных мономеров» (Томск, 1995).

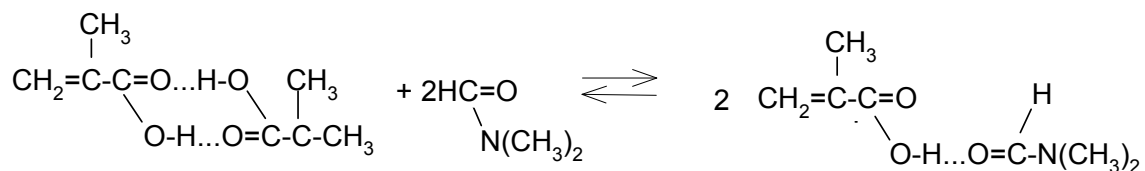
### 8.3. Радикальная сополимеризация

Ниже рассмотрим некоторые специфические особенности радикальной сополимеризации.

#### 8.3.1. Влияние условий реакции

Константы сополимеризации не зависят от стадий инициирования и обрыва цепи. Они почти не зависят и от реакционной среды. Влияние температуры на  $r_1$  и  $r_2$  мономеров относительно мало. Повышение давления уменьшает селективность сополимеризации, изменяя значения  $r$  в направлении идеальной сополимеризации. Другими словами, давление действует так же, как и температура. Например, для сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом  $r_1 r_2 = 0,16$  при  $9,8 \cdot 10^4$  Па (1 атм), 0,54 при  $9,8 \cdot 10^6$  Па (100 атм) и 0,91 при  $9,8 \cdot 10^7$  Па (1000 атм). Этот эффект объясняют увеличением реакционной способности радикала без изменения реакционной способности мономера.

Влияние растворителя на  $r_1$  и  $r_2$  обычно невелико. Исключение составляют некоторые системы, в которых растворитель образует водородную связь хотя бы с одним из мономеров. Так, при сополимеризации в массе метакриловая кислота реагирует в форме димера. В среде растворителей, образующих водородную связь, например, в диметилформамиде, димер разрушается, и метакриловая кислота реагирует в виде комплекса:



Эти две формы метакриловой кислоты значительно различаются по реакционной способности и имеют разные константы сополимеризации: в массе  $r_1 = 0,55$  и  $r_2 = 1,55$ ; в диметилформамиде  $r_1 = 0,98$  и  $r_2 = 0,68$ .

### 8.3.2. Реакционная способность мономеров в сополимеризации

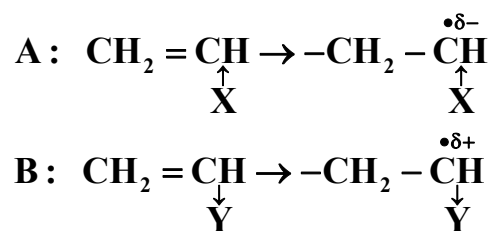
Реакционная способность виниловых мономеров в радикальной сополимеризации определяется тремя факторами: энергией сопряжения двойной связи, степенью экранирования заместителей (стерический эффект), полярностью двойной связи.

Экспериментальные данные показывают, что заместители в  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$  увеличивают активность мономера по отношению к атаке радикала, причем по силе воздействия заместители  $\text{X}$  можно расположить в ряду:  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{CN}$ ,  $-\text{COR} > -\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR} > -\text{Cl} > -\text{OCOR}$ ,  $-\text{R} > -\text{OR}$ ,  $-\text{H}$ . Эта последовательность соответствует порядку повышения резонансной стабилизации радикала, образующегося из данного мономера, при сопряжении с данным заместителем.

Наиболее эффективны в отношении повышения стабилизации радикалов заместители, содержащие ненасыщенные связи,  $\pi$ -электроны которых легко вступают в сопряжение с радикалом.

Возможность экранирования заместителями двойной связи значительно проявляется при сопоставлении реакционной способности  $\alpha,\alpha$ - и  $\alpha,\beta$ -дизамещенных этилена. Так, активность  $\alpha,\alpha$ -дизамещенных (винилиденхлорид, метилметакрилат) этилена выше, чем близких по строению монозамещенных производных. В то же время  $\alpha,\beta$ -дизамещенные этилена практически не способны к гомополимеризации.

Впервые гипотеза о влиянии полярности двойной связи мономера и ненасыщенного атома углерода радикала на скорость реакции роста цепи в радикальной сополимеризации была высказана Т. Алфреем и К. Прайсом в начале 50-х годов. Если предположить, что заместитель, влияющий на полярность двойной связи, аналогично влияет и на полярность образующегося свободного радикала, то у мономера типа **A** неспаренный электрон будет находиться на относительно отрицательном атоме углерода, а у мономера типа **B** – на относительно положительном:



Частичные заряды на атомах сложных молекул возникают в результате последовательного смещения электронной плотности  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей. Смещение электронной плотности  $\pi$ -связей обуславливает мезомерный ( $I_\pi$ ), а  $\sigma$ -связей – индукционный эффект ( $I_\sigma$ ). Притяжение между отрицательным (или положительным) радикалом и положительной (или отрицательной) двойной связью является важным фактором, облегчающим протекание сополимеризации. Главной причиной этого является уменьшение энергии активации реакции роста цепи. Таким образом, чем больше различие в полярности 2-х мономеров (донорно-акцепторных свойств заместителей), тем легче протекает сополимеризация, больше тенденция к чередованию звеньев в сополимере.

Существует и другая гипотеза о сополимеризации с образованием чередующихся сополимеров. Полагают, что сополимеризация с образованием чередующихся сополимеров протекает скорее в результате гомополимеризации эквимольного комплекса (1:1) электронодонорного и электроноакцепторного мономеров, чем путем присоединения донорного и акцепторного мономеров к растущей цепи.

### 8.3.3. Схема Q–e

Из эмпирических соотношений в сополимеризации наибольшую известность и применение получило уравнение, предложенное Алфреем и Прайсом. Авторы приняли, что реакционная способность радикалов и мономеров зависит от 2-х параметров – сопряжения и полярности, так что константа скорости реакции сополимеризации может быть представлена в виде:

$$K_{i,j} = P_i Q_j (e_i e_j),$$

где  $P_i$  и  $Q_j$  – параметр, характеризующий величину сопряжения в радикале и в мономере, соответственно,  $e_i$  и  $e_j$  – полярные параметры радикала и мономера, соответственно.

Константы сополимеризации с учетом  $Q$  и  $e$  имеют вид:



$$r_1 = Q_1 / Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)],$$

$$r_2 = Q_2 / Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)],$$

$$\ln r_1 r_2 = -(e_1 - e_2)^2.$$

Исследования физического содержания параметров  $Q$  и  $e$  показали, что параметры можно выразить через электроотрицательные свойства радикала и мономера, их квантово-химические поляризуемости.

Ито, Оцу и Името нашли экспериментальным путем соотношение между значениями  $Q$  и максимумом длины волны  $\lambda_{\pi-\pi^*}$  длинноволнового перехода в УФ-спектрах:

$$\lg Q = 0,05\lambda_{\max} - 10,50; \quad r = 0,533.$$

Ю. Семчиковым с сотрудниками проведено сопоставление величины  $e$  с частотой переноса заряда ( $\nu_{\text{КПЗ}}$ ) в УФ-спектрах комплексов с переносом заряда мономеров с тетрацианоэтиленом:

$$e = 0,00021\nu_{\text{КПЗ}} - (5,84 \pm 0,36).$$

Окамура и другие исследователи установили соотношение вида:

$$\lg P = 5,64 - 4,05Q,$$

где  $P$  – мера общей активности радикала.

Были предприняты попытки модифицировать схему  $Q-e$ . Так, Шван и Прайс пытались обосновать теоретически схему  $Q-e$ , предложив следующие соотношения:

$$Q = \exp(-q/RT),$$

$$e = \varepsilon/rDRT,$$

где  $q$  – энергия радикала стабилизации,  $\varepsilon$  – заряд, индуцированный заместителем на атомах углерода, образующих новую связь  $C-C$ ,  $r$  – расстояние, разделяющее эти заряды в состоянии перехода,  $D$  – диэлектрическая проницаемость.

Исходя из анализа данных по сополимеризации диенов, не укладывающихся удовлетворительно в схему  $Q-e$ , Уолл предложил

модифицированную схему  $Q-e-e^*$ , согласно которой мономеры и радикалы могут обладать различной полярностью. Соответствующие выражения для констант сополимеризации имеют вид:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1^*(e_1 - e_2)],$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2^*(e_2 - e_1)].$$

Ю. Спирин ввел новый параметр  $Q'$  в схему  $Q-e$ , допускающий, по мнению автора, более правильное по сравнению с  $Q$  разделение полярных и резонансных влияний заместителей на реагирующую систему между величиной  $Q'$  и  $Q$  с учетом калибровки имеется связь:

$$Q' = Q \exp(e + 0,8).$$

Холанд для установления зависимости между радикальной способностью мономеров и полярностью постулировал, что полярность связана с электроотрицательностью радикала или мономера по Л. Полингу, тогда как общая реакционная способность коррелируется с относительной энергией локализации пары полимер – радикал. При этом относительная активность мономера при сополимеризации описывается уравнением:

$$\lg r_A = \{(L_B - L_A) + [X_R(A) - X_M(A)] - [X_R(A) - X_M(B)]\},$$

где  $L_A$  – энергия локализации для пары мономер  $A$  – радикал  $A$ , а  $X_R(A)$  и  $X_M(A)$  – электроотрицательность радикала  $A$  и мономера  $A$ , соответственно. Для стирола были выбраны значения  $L=0$  и  $X_R=0$ .

Спасский и Карас предложили характеризовать поведение алкенов в сополимеризации коэффициентами активности и полярности  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\varepsilon$ . В частности коэффициент активности  $\alpha$  отражает влияние полярности  $\pi$ -связей на активность мономера,  $\beta$  описывает явления, влияющие на активность мономера, вызываемые его строением (стерические препятствия, стремление к перераспределению электронной плотности в ходе реакции и др.), коэффициент  $\varepsilon$  является фактором полярности и подобен величине  $e$  из схемы  $Q-e$ . Уравнение авторов имеет вид:

$$r_1 = \frac{\alpha_1 \beta_1}{\alpha_2 \alpha_2} - e^{-\varepsilon_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)},$$

$$r_2 = \frac{\alpha_2 \beta_2}{\alpha_1 \alpha_1} - e^{-\varepsilon_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}.$$

Фурукава с сотрудниками установили корреляцию между величиной  $e$  и значениями  $\sigma_n$  в уравнении Гамета для ряда винильных соединений

$$\sigma = 2,55\sigma_n - 0,40.$$

В.М. Сутягиным было проведено сопоставление потенциалов полуволи восстановления ряда замещенных этилена с величинами относительной активности их по отношению к стирольному радикалу ( $1/r_1$ ) в сополимеризации. Уравнение регрессии имеет вид:

$$\begin{aligned} 1/r_1 &= 1,710(-E_{1/2}) + 5,00; \\ r &= 0,96; S = 0,170. \end{aligned}$$

Приведенное уравнение позволяет оценивать величины  $1/r_1$ , по значению потенциала полуволи восстановления  $E_{1/2}$  тех монозамещенных этилена, для которых в литературе отсутствуют соответствующие данные и предсказывать их реакционную способность в сополимеризации со стиролом.

*Таким образом,* возможность предсказания  $r_1$  и  $r_2$  в сополимеризации крайне заманчива. Поскольку может исключить изучение сополимеризации, которая часто сопряжена со значительными трудностями. Как показано выше, имеется ряд достоверных зависимостей, позволяющих проводить предварительную оценку констант относительной активности малоизученных алкенов.

К настоящему времени схема  $Q-e$  получила квантово-химическое обоснование и ее параметрам придан ясный физический смысл. Так, обнаружена пропорциональная зависимость между  $\lg Q$  и энергией сопряжения в мономере, а также между  $e$  и зарядом  $\delta_\pi$  на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономера.

Схема  $Q-e$  оказалась очень полезной в практическом отношении, поскольку она позволяет предсказать относительные активности мономеров в сополимеризации.

#### 8.4. Ионная сополимеризация

Прежде всего следует отметить, что ионная сополимеризация значительно селективнее, чем радикальная. Число пар сомономеров, способных к сополимеризации по катионному или анионному механизму, сравнительно ограничено вследствие более широкого диапазона значений реакционной способности мономеров при

ионной сополимеризации. У способных к ионной сополимеризации пар сомономеров наблюдается тенденция к сополимеризации по идеальному типу. Тенденция к образованию регулярно чередующихся сополимеров обычно полностью отсутствует.

Другой характерной особенностью ионной сополимеризации является чувствительность  $r_1$  и  $r_2$  мономеров к изменению катализатора, реакционной среды или температуры.

Влияние заместителя на активность мономеров при катионной сополимеризации зависит от того, в какой степени этот заместитель увеличивает электронную плотность двойной связи, и от его способности к резонансной стабилизации образующегося иона карбония. Обычно наблюдается снижение активности мономеров в следующем ряду: виниловые эфиры > изобутилен > стирол, изопрен > этилен. В этом ряду мономеры расположены в порядке, которого можно ожидать на основании электронодонорной способности различных заместителей. Мономеры с электроакцепторными заместителями, такие как акрилонитрил, метилметакрилат и винилхлорид, обладают незначительной активностью при катионной сополимеризации.

Активность мономеров при анионной сополимеризации притивоположна активности их при катионной сополимеризации. Так, установлено, что по степени увеличения активности под влиянием заместителей последние можно расположить в следующем порядке:  $-\text{CN} > -\text{COOR} > -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{H}$ . Мономеры с электронодонорными заместителями очень мало активны при анионной сополимеризации.

*Таким образом,* сополимеризация широко используется в промышленности, поскольку является простым и очень эффективным методом модификации свойств крупнотоннажных полимеров. Как правило, состав сополимера не равен составу исходной мономерной смеси.

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

## 8.5. Способы получения блок- и привитых сополимеров

Блок-сополимеризацию и привитую сополимеризацию осуществляют следующими способами:

- превращением смеси полимеров в макрорадикалы с последующим их соединением;
- превращением полимерных молекул в макрорадикалы, рост которых продолжается за счет присоединения другого мономера;

- присоединением друг к другу макромолекул двух различных линейных полимеров, на концах цепей которых находятся функциональные группы.

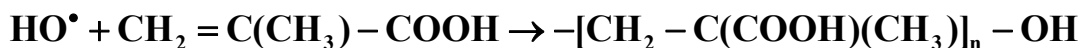
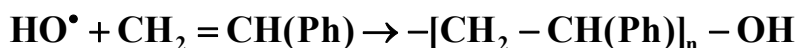
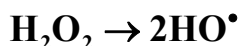
Длинные цепи полимеров при механическом воздействии сравнительно легко разрываются с образованием макрорадикалов, которые могут вступать в реакцию с кислородом воздуха.

В результате реакции макрорадикалы снова превращаются в стабильные макромолекулы, но с более низкой степенью полимеризации. Одновременно с присоединением кислорода возможно и соединение макрорадикалов между собой в новом сочетании.

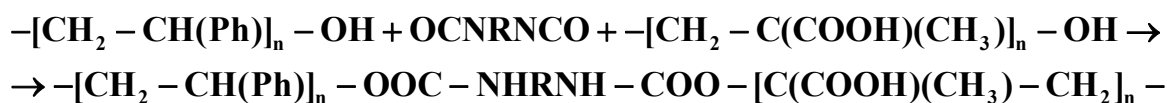
Макромолекулы образуют макрорадикалы в результате измельчения, многократного растягивания полимера.

При пластификации смеси двух полимеров в отсутствие акцепторов радикалов происходят процессы, приводящие к образованию смеси исходных гомополимеров, блок-сополимеров, привитых сополимеров и деструктурированных полимеров.

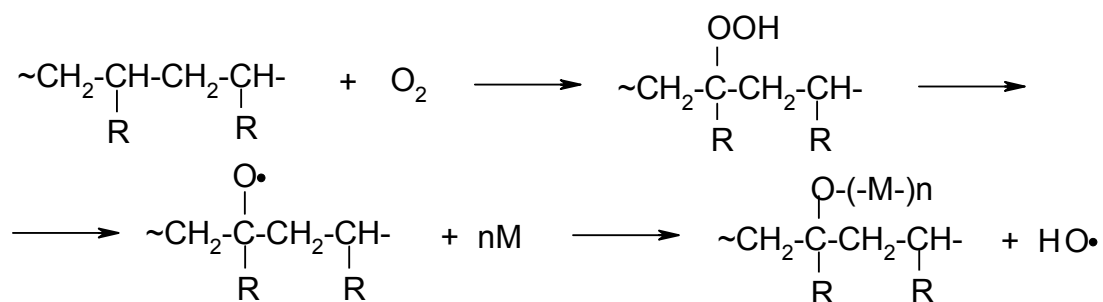
Многочисленные группы сополимеров образуются в результате реакции концевых групп одного «блока» с концевыми группами второго, часто под действием «сшивающего» агента. Например, проводят раздельную полимеризацию стирола и метакриловой кислоты, используя в качестве инициатора перекись водорода:



Смесь таких сополимеров обрабатывают диизоцианатом по схеме:



Для получения привитых сополимеров часто применяют метод окисления линейного полимера или метод передачи цепи. В первом случае, в некоторых звеньях полимера под влиянием кислорода образуются гидроперекисные группы:



Образующиеся радикалы ОН инициируют полимеризацию мономера и таким образом в результате реакции образуются привитой полимер и гомополимер.

Синтез привитых сополимеров путем передачи цепи заключается в нагревании исходного полимера, растворенного в соответствующем мономере, в присутствии перекиси или гидроперекиси.

В большинстве случаев блоксополимеризация и привитая сополимеризация сопровождаются образованием гомополимеров. В случае необходимости сополимер от гомополимеров отделяют селективным или дробным осаждением.

## ГЛАВА 9

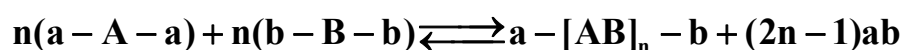
### ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

#### 9.1. Общие положения

Поликонденсация является широко распространенным методом синтеза полимеров. За последние годы объем производства полимеров в мире методом поликонденсации увеличился более чем в 7 раз и составил в настоящее время более 30 % от общего объема их производств.

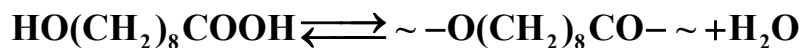
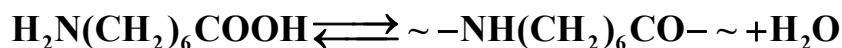
*Поликонденсацией* называется процесс синтеза полимеров из би- и полифункциональных соединений, в котором образование макромолекул происходит путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с n-мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул n-меров между собой.

В общем виде реакцию поликонденсации можно представить следующей схемой:

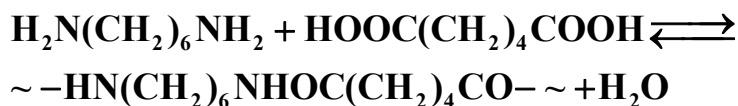


Поликонденсация происходит в результате взаимодействия функциональных групп. Поэтому для того, чтобы поликонденсация

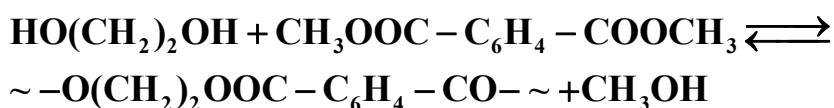
имела место, необходимо или исходить из соединения, содержащего разнотипные функциональные группы, способные реагировать друг с другом, например:



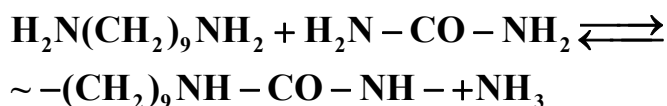
или же проводить реакцию двух (или более) соединений, каждое из которых содержит не менее двух функциональных групп, способных реагировать с функциональными группами других компонентов реакционной системы. Простейшим случаем является поликонденсация двух бифункциональных соединений, приводящая к образованию линейных полимеров. Такой поликонденсацией, например, получают полиамиды (наилон):



полиэферы (терилен, лавсан, дакрон):



полимочевины (юрилен):



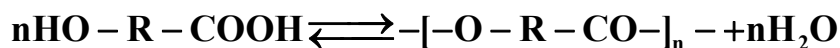
## 9.2. Стадии поликонденсационных процессов

*Поликонденсация* – ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения, промежуточные продукты на отдельных стадиях могут быть выделены и идентифицированы. Ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основные стадии:

- образование реакционных центров,
- образование макромолекул (ступенчатый рост цепей),
- прекращение роста цепей.

## Образование реакционных центров

Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь: сложноэфирная  $-\text{COO}-$  в случае реакции

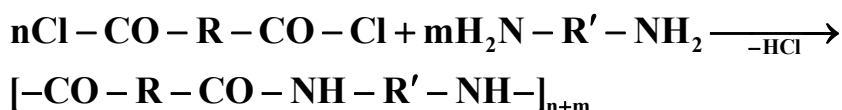


Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющую характерную реакционную способность. Так, в функциональных группах  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{OH}$  реакционными центрами являются атомы водорода, а в группе  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  атом азота.

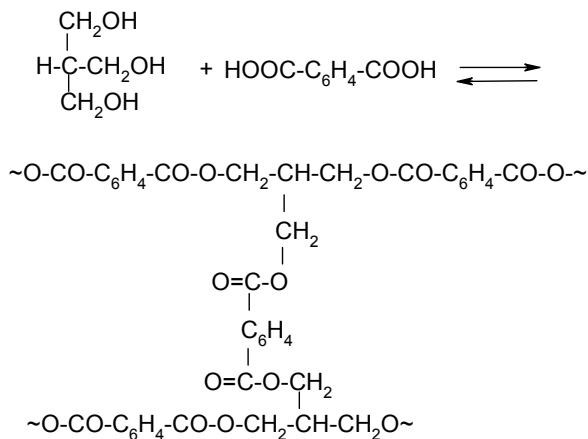
На практике чаще используют мономеры с функциональными группами  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OCOC}\text{I}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Важной характеристикой мономеров является их функциональность – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул.

Так, при поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи:



Если же один или оба исходных мономера имеют три или более функциональных групп, то возможно образование трехмерного пространственного полимера, как в случае реакции триметилолметана и терефталевой кислоты:





При поликонденсации имеет важное значение средняя функциональность системы  $f_{cp}$ . Она равна

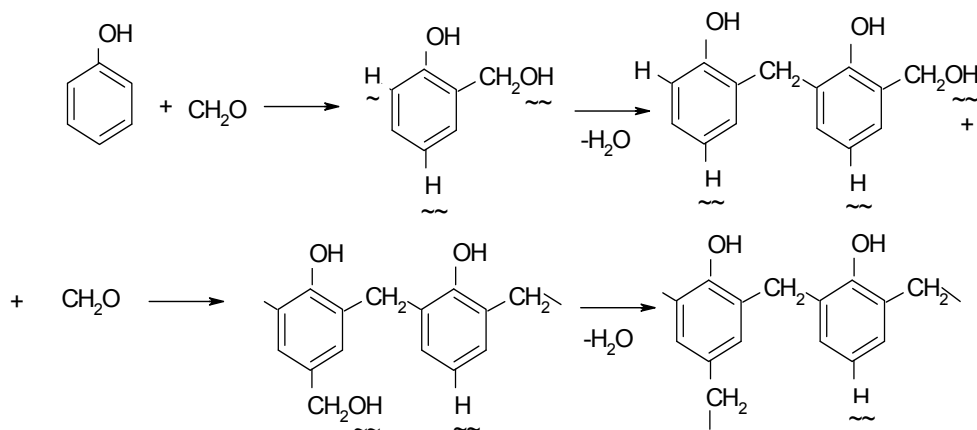
$$f_{cp} = \frac{N_A f_A + N_B f_B}{N_A + N_B},$$

где  $f_A$ ,  $f_B$  – количество функциональных групп типа А и типа В в молекулах исходных мономеров;  $N_A$ ,  $N_B$  – число мономеров с функциональностью типа А и типа В, участвующих в акте конденсации. Например, при реакции диола  $HO-C_2H_4-OH$  и дикарбоновой кислоты  $HOOC-R-COOH$  образуется полимер линейного строения. Величина  $f_{cp} = (1 \cdot 2 + 1 \cdot 2)/(1 + 1) = 2$ . При конденсации глицерина ( $f_A=3$ ), фталевого ангидрида ( $f_B=2$ ) и монокарбоновой кислоты ( $f_C=1$ ) образуются только линейные полимеры, поскольку  $f_{cp} = (1 \cdot 3 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1)/(1 + 1 + 1) = 2$ .

**Таким образом**, если  $1 < f_{cp} \leq 2$ , то при поликонденсации образуются линейные полимеры, а если  $f_{cp} > 2$ , то образуются трехмерные сшитые полимеры. Практическая  $f_{cp}$ , величина которой зависит от условий реакции, может не совпадать с теоретической. Это обусловлено следующими причинами:

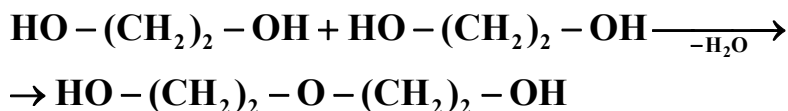
- влияние условий проведения процесса на реакционную способность функциональных групп;
- возможность образования циклов;
- возможность химического изменения функциональных групп мономера в процессе различных реакций.

Следует заметить, что формирование функциональных групп может происходить и в процессе синтеза полимера методом поликонденсации. Так, фенол и формальдегид монофункциональны, однако при их взаимодействии образуются би- и трифункциональные соединения:



Функциональные группы подчеркнуты волнистой линией.

В зависимости от природы мономера поликонденсация подразделяется на *гомофункциональную* и *гетерофункциональную*. В первом случае мономер содержит одинаковые функциональные группы, способные к взаимодействию (как, например, при получении полигликолей путем дегидратации гликолей).

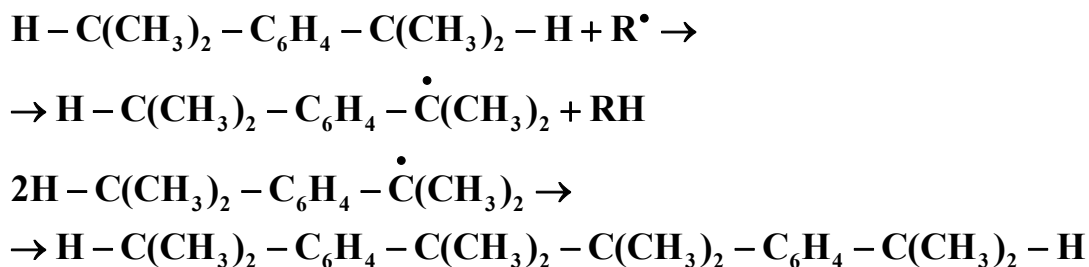


Во втором случае в реакции участвуют функциональные группы различного типа. Если мономер содержит две разные функциональные группы (как, например, при получении полиамидов из аминокислот), то процесс называется *гомополиконденсацией*. Если полимер получается в результате взаимодействия двух разных мономеров, каждый из которых имеет одинаковые функциональные группы (например, при взаимодействии гликолей и двухосновных кислот), то процесс называют *гетерополиконденсацией*.

Большинство поликонденсационных процессов являются каталитическими. Катализатором в них является или один из исходных компонентов (например, дикарбоновая кислота), или специально вводимые вещества. По механизму действия катализаторов (механизму образования активных центров) В.В. Коршак предложил классифицировать поликонденсационные процессы на четыре основных типа:

- катионная поликонденсация;
- анионная поликонденсация;
- ионно-координационная поликонденсация;
- свободнорадикальная поликонденсация.

Так, при нагревании в присутствии перекиси мономера с подвижным атомом водорода, например диизопропилбензола, в результате реакции с перекисным радикалом образуется алкильный радикал:

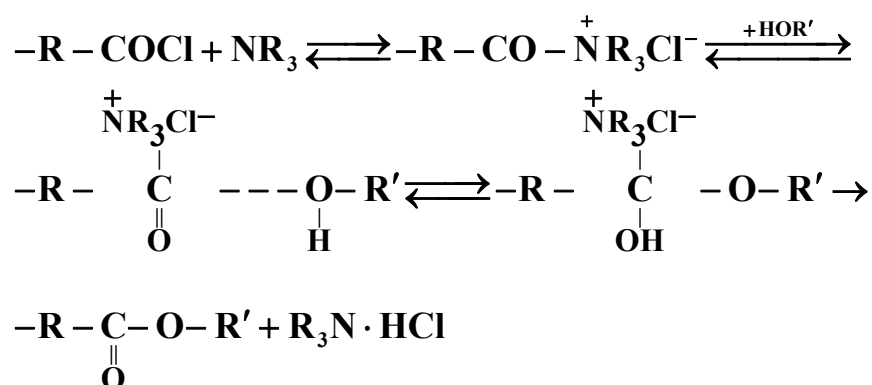


Далее происходит отрыв третичного атома водорода от димера и последующая рекомбинация образовавшегося радикала с ему подобным. В итоге получают цепь строения:



По катионному механизму протекают реакции полиэтерификации и полиамидирования.

Ионно-координационный механизм характерен для процессов поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бифенолами в присутствии третичных аминов. Формирование активных центров в этом случае связано с образованием ионной связи между молекулой третичного амина и хлорангидридной группой, последующей координации соли с молекулой бисфенола и превращениями по схеме:



Катализ процесса во всех случаях заключается в переводе функциональных групп в активное для данного взаимодействия состояние.

#### *Стадия образования макромолекул*

Стадия характеризуется взаимодействием между собой реакционных центров (функциональных групп) мономеров, олигомеров и полимеров, а также бимолекулярностью, т.е. вторым порядком по реакционным центрам. При поликонденсации в реакционной системе в любой момент протекает одновременно множество реакций, различающихся размером участвующих в них молекул. Однако все эти реакции совершенно одинаковы с позиции химической кинетики, так как процесс имеет вероятный характер. Это приводит к получению полимеров с широким ММР.

Увеличение длины цепей на стадии роста макромолекул происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, уменьшения числа молекул в системе. Таким

образом, число молекул в системе определяется глубиной процесса (степенью превращения, степенью завершенности). Различают глубину превращения по реакционным центрам  $P$  и глубину процесса по мономеру (конверсию)  $P_M$ .

$$P = \frac{N_o - N_t}{N_o},$$

где  $N_o, N_t$  – исходное и текущее число реакционных центров,  $N_t = N_o(1 - P)$ .

$$P_M = \frac{m_o - m_t}{m_o},$$

где  $m_o, m_t$  – исходное и текущее число молекул мономера.

Одному и тому же значению  $P$  могут соответствовать разные величины  $P_M$ . Так, 50 %-й степени завершенности процесса по функциональным группам ( $P=0,5$ ) соответствует различная глубина превращения по мономеру, в случае попарного взаимодействия четырех молекул мономера при реакции удвоения (дубликации)  $P_M=1$ , а при образовании тримера и мономера  $P_M=0,75$ .

Частное от деления исходной концентрации функциональных групп на их концентрацию ко времени  $t$  (или  $N_o/N_t$ ), когда степень завершенности реакции равна  $P$ , представляет собой среднюю степень полимеризации  $\bar{n}$ :

$$P = 1 - \frac{1}{\bar{n}} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{n}} = 1 - P.$$

Это уравнение впервые было получено Карозерсом и носит его имя.

При нарушении принципа равной реакционной способности функциональных групп выше приведенное уравнение принимает вид

$$\frac{1}{\bar{n}} = 1 - \lambda P \quad \text{или} \quad \bar{n} = \frac{1}{1 - \lambda P},$$

где  $\lambda$  – коэффициент, учитывающий изменение активности функциональных групп по ходу процесса: увеличение активности олигомеров по сравнению с мономером соответствует  $\lambda > 1$ , уменьшение –  $\lambda < 1$ . Однако более точным является уравнение:

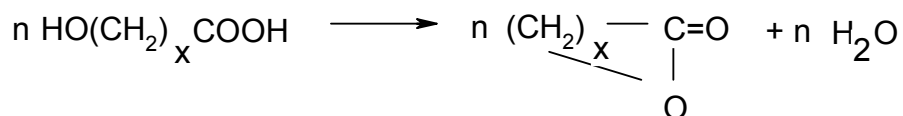
$$\frac{1}{\bar{n}} = 1 - \lambda P + C,$$

где  $C$  – константа.

### *Побочные реакции на стадии образования макромолекул*

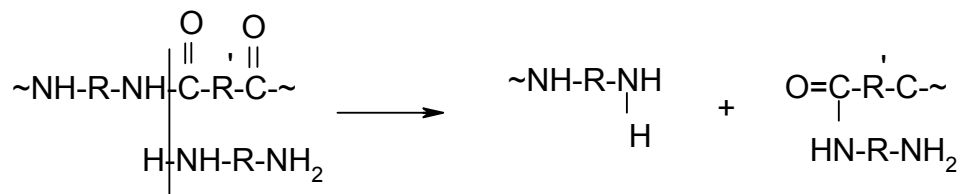
При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера или олигомера, продуктом реакции окажется циклическое соединение.

Так, при поликонденсации оксикислот  $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$  с  $x=3$  или 4 преимущественно образуются лактоны.



В ходе обратимой поликонденсации происходит не только взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных или полимерных молекул.

Например, при образовании полиамидов наряду с ацидолизом образующихся цепей по амидным связям возможно их расщепление под действием аминогрупп мономера (аминолиз):



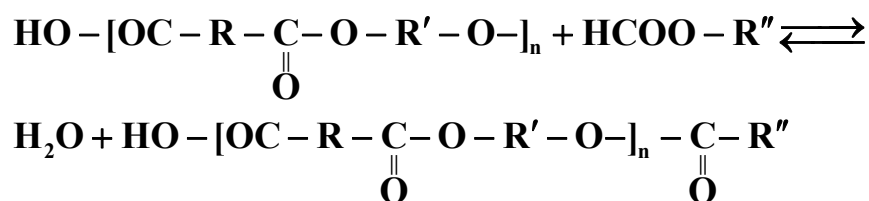
В случае обменных реакций с участием функциональных групп мономеров происходит уменьшение молекулярной массы образующихся полимеров.

### *Стадия прекращения роста макромолекул в поликонденсации*

Стадия прекращения образования макромолекул обусловлена наличием двух основных процессов:

- реакции химической дезактивации концевых реакционноспособных центров;
- снижения реакционной способности функциональных групп в результате действия физических факторов.

Химическая дезактивация реакционных центров протекает, например, при взаимодействии олигомера с монофункциональным соединением:



Прекращение образования макромолекул может наступить также в результате действия физических факторов (высокая вязкость системы, выпадение осадков и т.п.), которые делают функциональные группы мало подвижными и труднодоступными.

### 9.3. Кинетика поликонденсации

Скорость поликонденсации выражается через скорость исчерпания функциональных групп мономера:

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p[M]^2.$$

Обычно поликонденсация протекает в присутствии катализатора – кислоты или основания. В отсутствие добавок катализаторов равновесная поликонденсация может считаться самокатализируемой реакцией, причем роль катализатора выполняет дикарбоновая кислота в реакции ее с диолом.

Скорость для реакции переэтерификации определяется по скорости исчерпания COOH-групп, тогда:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{d\tau} = K_p[\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}],$$

где [COOH],[OH] – концентрации карбоксильной и гидроксильной групп, соответственно,  $K_p$  – константа скорости реакции поликонденсации. При эквимольном соотношении исходных веществ концентрации функциональных групп равны  $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = [C]$ , тогда после подстановки имеем:

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = K_p[C]^3 \quad \text{или} \quad -\frac{d[C]}{[C]^3} = K_p d\tau.$$

Если  $C_0$  – начальная концентрация функциональных групп, а  $C$  – концентрация в данный момент времени  $\tau$ , то

$$\frac{1}{[C]^2} - \frac{1}{[C_0]^2} = 2K_p\tau.$$

Допустим, что ко времени  $\tau$  степень завершенности реакции равна  $P$ , т. е. прореагировала определенная доля функциональных групп, тогда концентрация функциональных групп  $[C]$  в данный момент времени  $\tau$  равна  $[C]=C_0(1-P)$ . После подстановки полученного значения в уравнение имеем:

$$\frac{1}{(1-P)^2} - 1 = 2K_p C_0^2 \tau.$$

Отношение  $1/(1-P)^2$  является линейной функцией времени.

Если реакция проводится в присутствии катализатора (сильной кислоты), то уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = K_p [C]^2 [Kat] \quad \text{или} \quad \frac{1}{1-P} - 1 = K_p [C]_0 \tau [Kat].$$

Степень завершенности реакции поликонденсации определяется уравнением Карозерса:

$$P = \frac{2}{f_{cp}} - \frac{2}{nf_{cp}}, \quad \text{где} \quad \bar{n} = \frac{N_0}{N}.$$

Степень полимеризации продукта поликонденсации прямо пропорциональна корню квадратному из константы равновесия и обратно пропорциональна корню квадратному из молярной доли низкомолекулярного вещества  $n_{H_2O}$ , выделяющегося при реакции.

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{n_{H_2O}}}.$$

Чтобы получить высокомолекулярный продукт, нужно выводить низкомолекулярное вещество из зоны реакции отгонкой в вакууме.

#### 9.4. Влияние различных факторов на скорость процесса и молекулярную массу полимера

В равновесной поликонденсации необходимо соблюдать эквивалентность функциональных групп. При избытке одного из

исходных веществ процесс поликонденсации протекает до тех пор, пока не будет израсходован мономер, присутствующий в меньшем количестве. В этот момент все макромолекулы будут содержать на обоих концах одинаковые функциональные группы такие же, как у избыточного компонента.

Введение монофункционального вещества в систему приводит к тому, что оно блокирует функциональные группы другого типа, в результате чего процесс поликонденсации прекращается.

В некоторых случаях для регулирования молекулярной массы полимера используют добавление монофункциональных соединений. Последние называют *стабилизаторами* молекулярной массы.

Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации ( $\bar{n}$ ) от глубины превращения ( $P$ ) может быть выражена следующим образом:

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - P}.$$

Отсюда следует, что высокомолекулярный продукт может быть получен только при значительной глубине процесса. Так, например, для получения полимера с  $\bar{n}=200$  степень завершенности реакции должна быть равна 99,5 %.

Подобно большинству химических реакций поликонденсация протекает с большой скоростью при более высокой температуре. Величина энергии активации реакции равновесной поликонденсации составляет 40–60 кДж/моль, а для необратимого процесса – 4–65 кДж/моль. Повышение температуры ускоряет приближение системы к равновесию, облегчает удаление выделяющегося в ходе реакции низкомолекулярного продукта, в результате чего равновесие смещается в сторону образования более высокомолекулярных продуктов. На практике сначала реакцию проводят при более высокой температуре, а затем после достижения состояния равновесия – при более низкой.

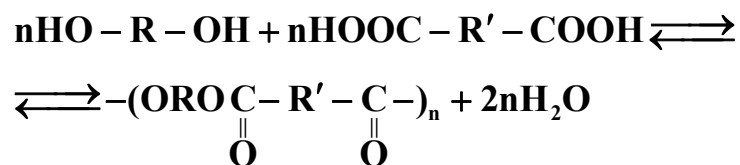
## 9.5. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсацию проводят различными способами, главными из которых являются поликонденсация в твердой фазе, в расплаве, в растворе, межфазная поликонденсация, поликонденсация в эмульсии. Последние два способа характерны для неравновесной поликонденсации.

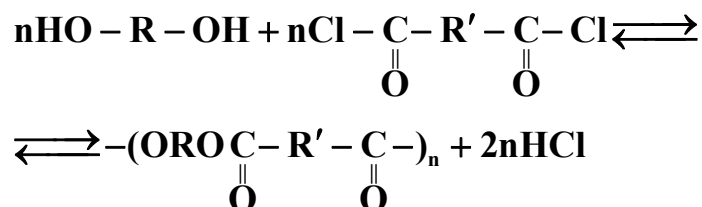
Поликонденсация может быть как обратимой, так и необратимой.



Примером первого типа является реакция:



Примером реакции второго типа является следующая реакция:



Иногда обратимые реакции называют равновесными, а необратимые – неравновесными. Однако термин «равновесный» и «неравновесный» целесообразней относить к состоянию (положению равновесия), а не к процессу. Определенной границы между обратимым и необратимым процессами поликонденсации нет. Одни авторы относят к обратимым реакциям реакции с  $K_p$  до  $10^3$ , другие –  $10^5$ .

$$K_p = \frac{1}{(1 - x_p)}, \quad x_p = 1 - \frac{1}{K_p^{0.5}},$$

где  $x_p$  – доля прореагировавших функциональных групп.

К обратимым реакциям относятся: синтез полиэфиров из дикарбоновых кислот и диолов, а также синтез полиамидов из дикарбоновых кислот и диаминов или из аминокарбоновых кислот.

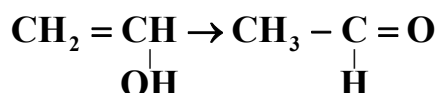
К необратимым относятся реакции диолов с хлорангидами карбоновых кислот (полиэфир), диаминов с хлорангидами карбоновых кислот, а также фенолформальдегидные смолы и др.

## ГЛАВА 10

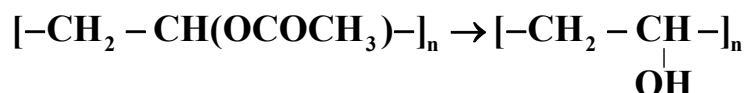
### ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

#### 10.1. Общие положения

Рассмотрение химических реакций полимеров важно по практическим соображениям, поскольку с их помощью возможно получение высокомолекулярных соединений нового типа с технически ценными свойствами. Реакции в цепях полимеров приобретают все большее значение и в некоторых случаях являются единственным способом получения полимеров. Например, поливиниловый спирт нельзя в настоящее время получить полимеризацией винилового спирта, поскольку последний в обычных условиях неустойчив и легко изомеризуется в ацетальдегид:



Поливиниловый спирт получают с помощью реакций в цепях полимеров сложных виниловых эфиров, например, поливинилацетата:



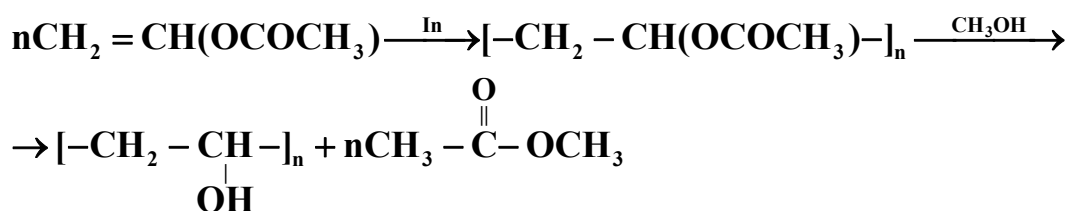
Различают три типа реакций полимеров:

- реакции без изменения степени полимеризации (полимераналогичные превращения);
- реакции, приводящие к ее увеличению;
- реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации макромолекулы.

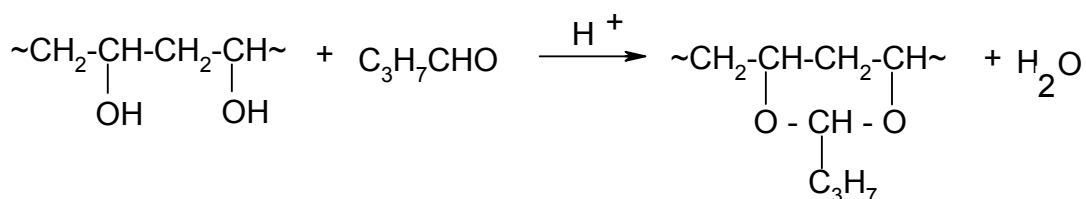
#### 10.2. Полимераналогичные превращения

В качестве примера рассмотрим наиболее важные в практическом отношении полимераналогичные превращения спирта и целлюлозы.

В промышленности поливиниловый спирт получают алкоголизом поливинилацетата.



Полиацетилирование и поликеталирование, осуществляемые обработкой поливинилового спирта (ПВС) уксусным альдегидом и кетонами приводит к образованию полиацеталей и поликеталей, являющихся хорошими пленкообразующими материалами. В качестве примера приведем реакцию получения поливинилбутираля:

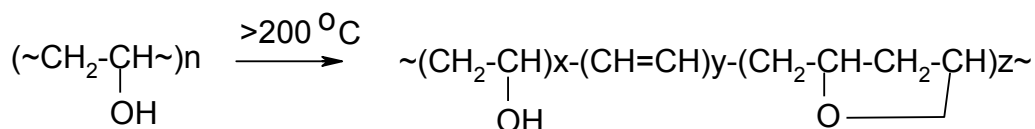


Этот полимер широко используется в многослойных стеклах типа «триплекс».

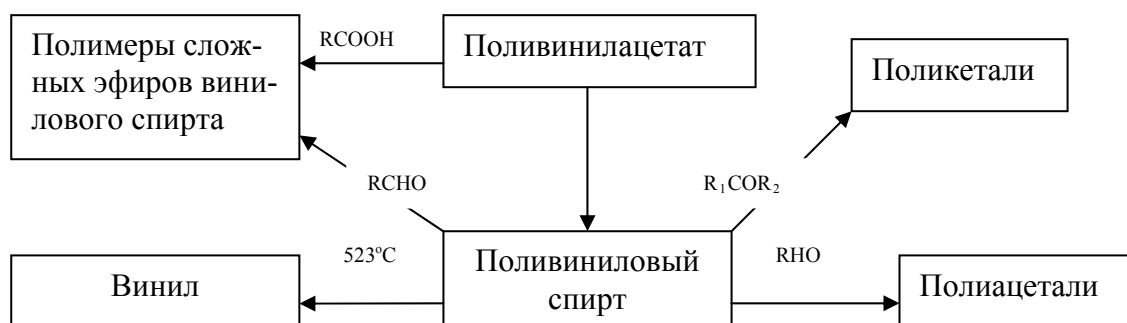
Полиэтерификация ПВС или полиперезэтерификация поливинилацетата позволяет получать полимеры сложных эфиров общей формулы  $(-\text{CH}_2 - \text{CHOCOR}-)_n$ , используемые в качестве лаков.

В результате термообработки нитей ПВС, сформированных вытяжкой из растворов, получают поливинилспиртовые волокна, известные под названием «винил».

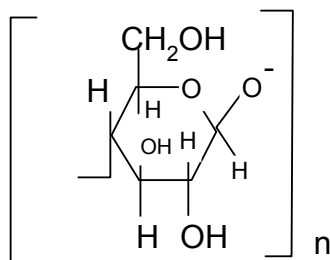
Химические превращения ПВС при термообработке достаточно сложны, основными реакциями являются дегидратация и внутримолекулярная циклизация:



Продукты полимераналогичных реакций ПВС приведены на схеме:



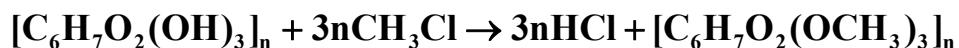
Целлюлоза давно привлекает к себе исследователей. Она добывается из хлопка и древесины. Элементарное звено целлюлозы следующее:



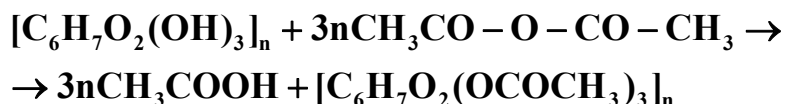
Путем полимераналогичных превращений из целлюлозы получают три основных класса ценных полимерных материалов:

- сложные эфиры целлюлозы,
- простые эфиры целлюлозы,
- гидратированная целлюлоза.

Простые эфиры целлюлозы образуются при ее обработке алкилгалогенидами, алкилсульфатами и другими алкилирующими агентами. Например, метилцеллюлоза получается из целлюлозы и метилхлорида:



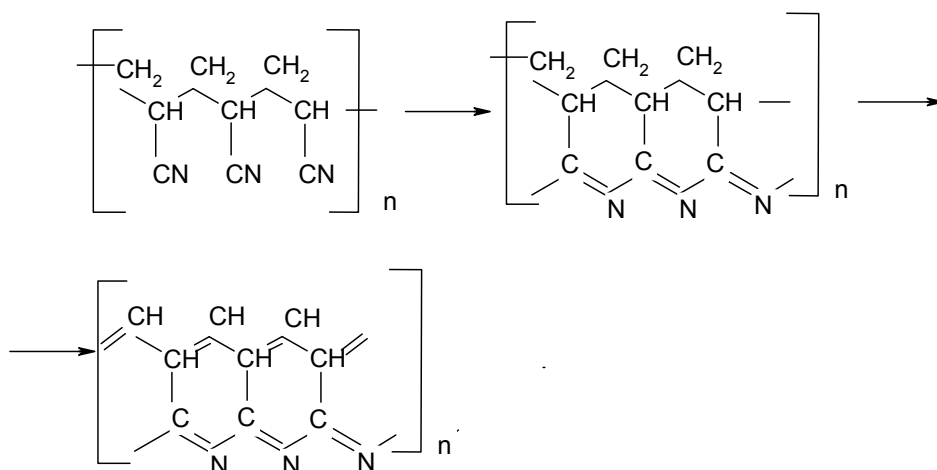
Сложные эфиры получают при обработке целлюлозы минеральными и карбоновыми кислотами, а также их ангидридами и хлорангидридами. В качестве примера ниже приведена реакция образования ацетилцеллюлозы из целлюлозы и уксусного ангидрида:



Гидратцеллюлоза аналогична по составу исходной целлюлозе, но отличается от нее расположением звеньев и большей степенью гидратации полярных групп. Гидратцеллюлозу можно получить двумя способами: физическим и химическим. В первом случае целлюлозу растворяют и снова осаждают. Во втором – путем соответствующей реакции целлюлозу переводят в одно из ее производных, затем последнее в результате реакции гидролиза вновь переводят в целлюлозу. Последним методом производятся вязкозные, или медно-аммиачные, волокна.

Внутримолекулярные реакции не приводят к изменению степени полимеризации полимера, однако они вызывают изменение скелета основной цепи. Примером таких реакций является процесс

циклизации полиакрилонитрила, протекающий при нагревании. Образующийся полимер является полупроводником (черный нитрон).



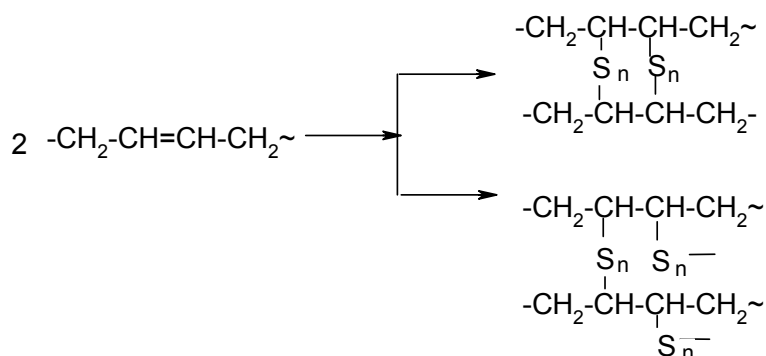
### 10.3. Реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации

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

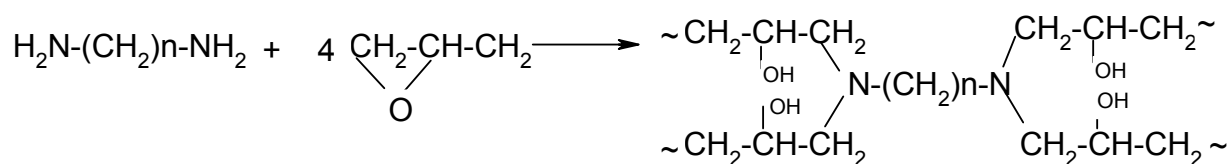
Наиболее известными реакциями рассматриваемого класса, имеющими большое практическое значение, являются реакции вулканизации каучуков и отверждение эпоксидных смол.

Наиболее распространенный промышленный процесс вулканизации диеновых каучуков основан на использовании серы.

Установлено, что вулканизация серой протекает по цепному механизму, первой стадией которого является образование активных центров в результате раскрытия при нагревании восьмичленных циклов серы. Структурирование также может быть осуществлено путем  $\gamma$ -облучения или с помощью пероксидных инициаторов. В этом случае сшивка происходит в результате рекомбинации макрорадикалов, образующихся при воздействии  $\gamma$ -квантов или первичных радикалов на полимер.



Отверждение эпоксидных смол происходит в результате их взаимодействия с соединениями, содержащими две или более функциональные группы, способные присоединяться к эпоксидной группе (многоосновные кислоты, их ангидриды и амины). Например, реакция отверждения смолы полиэтиленполиамином может быть представлена следующей схемой:



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

Реакции привитой и блок-сополимеризации были рассмотрены ранее.

#### 10.4. Реакции в цепях полимеров, приводящие к уменьшению молекулярной массы

Уменьшение молекулярной массы полимера происходит в результате разрушения основной цепи макромолекулы. Этот процесс носит название *деструкции полимеров*.

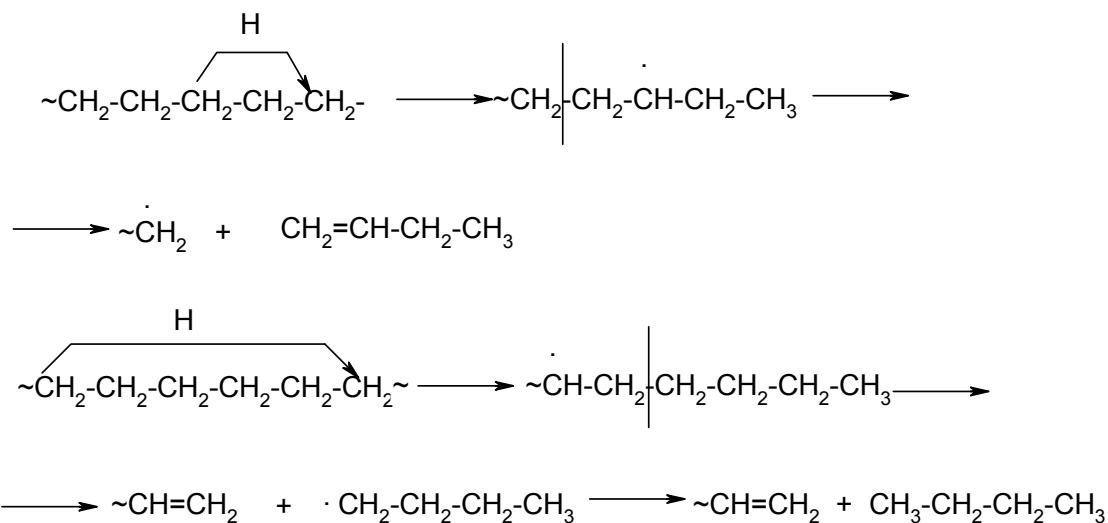
Деструкция полимера может протекать в результате разрыва или распада (деполимеризации) основной цепи, отщепления или разрушения заместителей (боковых групп макромолекул). Она происходит под влиянием внешних воздействий на полимер. Это действие тепла, света, кислорода, механических напряжений, проникающей радиации, а также биологических и других факторов. Деструкция полимеров приводит к изменению их строения, физических и механических свойств.

Различают следующие виды деструкции макромолекул: термическую, термоокислительную, фотохимическую, радиационную, химическую, механическую.

##### *Термическая деструкция*

Она обычно протекает под действием повышенных температур. При этом наряду с понижением средней молекулярной массы полимера и изменением его структуры происходит деполимеризация, т.е. отщепление мономера. Так, например, при 700 °C деполимеризация полимера происходит с выходом мономера 60–65 %,

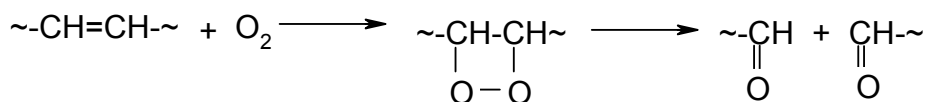
деполимеризация полиметилметакрилата – с выходом 90–95 %. Ниже приводятся примеры образования отдельных углеводородов при термическом распаде полиэтилена:



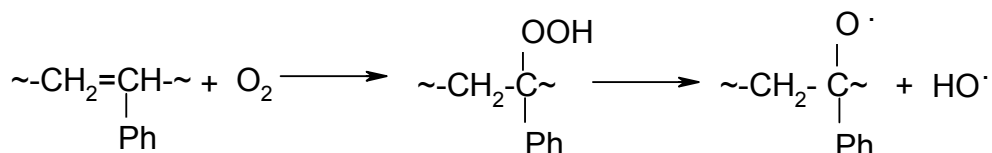
### *Термоокислительная деструкция*

Она происходит под действием высоких температур в присутствии кислорода.

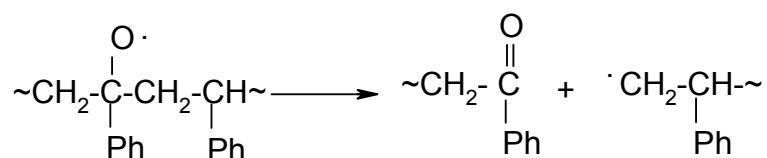
Если в цепи полимера содержатся двойные связи, то возможно прямое присоединение к ним кислорода с образованием гидроперекисей и с последующим разрывом цепи:



В случае окислительной термодеструкции полистирола, первичным продуктом является третичная перекись, которая разлагается с образованием радикалов:



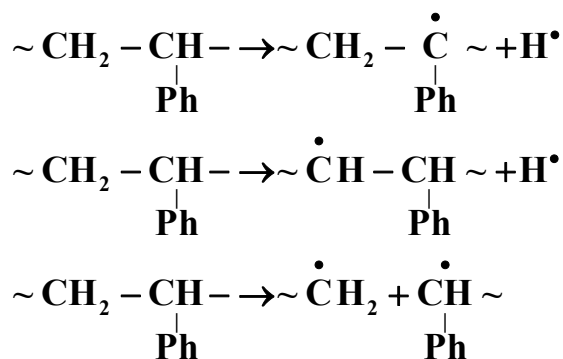
Радикал участвует в последующих реакциях разложения полимера:



Термоокислительная деструкция состоит из трех основных стадий: инициирование, рост реакционной цепи и обрыв цепи. Среди продуктов окисления можно обнаружить большое количество низкомолекулярных веществ – воды, альдегидов, спиртов и т.д.

#### *Фотоокислительная деструкция*

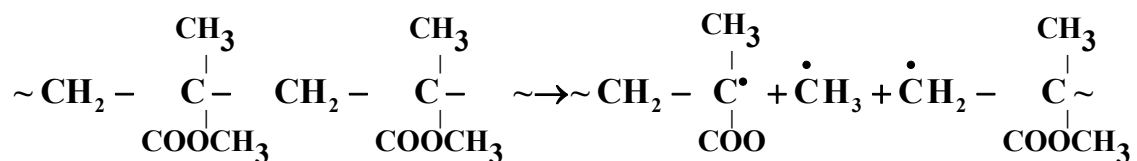
Такая деструкция вызывает ухудшение механических свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения. Например, при фотохимической деструкции полистирола могут образовываться следующие радикалы:



Для предотвращения фотохимической деструкции в систему вводят специальные вещества называемые *стабилизаторами* (бензофенон, бензотриазолы, Оли хрома, марганца, органические соединения фосфора).

#### *Радиационная деструкция*

Этот процесс разрушения макромолекул под влиянием излучения высокой энергии ( $\gamma$ -лучи,  $\alpha$ -частицы и др.) Под действием радиоактивного излучения на макромолекулу происходит в ней разрыв связей различного типа. Например, для полиметилметакрилата процесс деструкции соответствует схеме реакции:





При облучении полиэтилена образующиеся радикалы участвуют в синтезе полимеров пространственной структуры.

Доза облучения зависит от химического строения полимера.

### *Механическая деструкция*

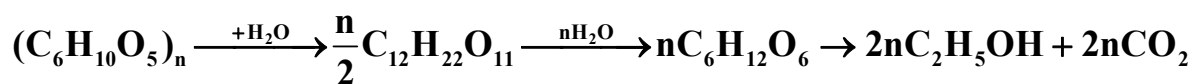
Это разрушение макромолекул под действием механических напряжений. Основная причина механической деструкции заключается в неравномерном распределении напряжения по отдельным связям и в существовании «перенапряженных» участков макромолекул.

### *Химическая деструкция полимеров*

Она вызывается действием химических агентов: кислот, щелочей, воды и др. Склонность к гидролизу определяется структурой макромолекулы. Карбоцепные полимеры более устойчивы к гидролизу, чем гетероцепные. Среди гетероцепных полимеров наиболее легко гидролизуются полиацетали, сложные полиэфиры, полиамиды.

Большое практическое значение имеет гидролиз природных полиацеталей – полисахаридов. Процесс идет с образованием моносахаридов. Реакция катализируется протонами или ферментами.

В случае крахмала  $C_6H_{10}O_5$  гидролиз идет по схеме:



Гидролиз белков протекает под влиянием ферментов. Конечными продуктами являются аминокислоты различного строения.

Итак, многообразие полимерных материалов, разработанных к настоящему времени, в значительной степени обусловлено хорошо развитой химией полимераналогичных превращений ограниченного круга базовых полимеров.

При эксплуатации и хранении полимеры стареют, что проявляется в изменении комплекса их свойств в худшую сторону. Активному старению полимеров способствует деструкция полимера.

Различают физическую и химическую деструкцию. Наибольшее практическое значение имеют термоокислительная и фотоокислительная деструкция. Первая может привести к быстрому разрушению полимера в процессе переработки или эксплуатации при повышенной температуре, а вторая вызывает ухудшение механических свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения. Поэтому главная задача стабилизации полимеров заключается в изыскании

эффективных ингибиторов (стабилизаторов), предотвращающих эти реакции.

## ЧАСТЬ II. ФИЗИКА И ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

### ГЛАВА 11

#### СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

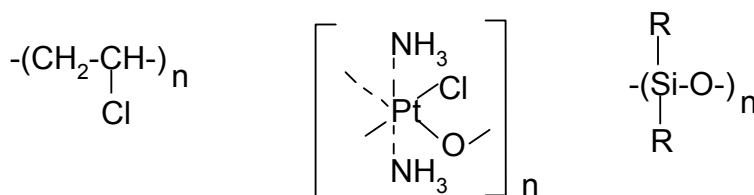
Первичным структурным элементом в полимерах является макромолекула. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые надмолекулярной структурой. Рассмотрим вначале структуру макромолекулы, а затем ее более сложные структурные образования.

##### 11.1. Структура макромолекулы

Под *структурой* макромолекулы понимают ее химическое строение, длину и распределение по длинам и молекулярным массам, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

Кстати, характеристикой химического строения макромолекулы является химическое строение ее повторяющегося звена.

В свою очередь по химическому строению повторяющегося звена полимеры делятся на органические, неорганические и элементоорганические:



Несмотря на различную природу атомов в повторяющихся звеньях, их объединяет следующее: связи между атомами и между звеньями являются химическими или координационными (неорганические полимеры). Они имеют длину 0,1–0,2 нм и высокую энергию.

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

От природы атомов в звеньях зависит не только энергия связей, но и их полярность. Эти показатели определяют ряд

эксплуатационных свойств полимеров, а именно: стойкость к действию высоких температур и агрессивных сред, электрические свойства и др.

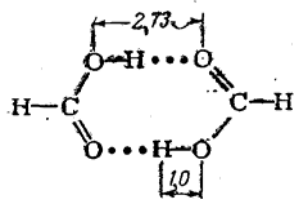
В зависимости от полярности связей полимеры классифицируют на неполярные и полярные. При этом степень полярности оценивается дипольным моментом  $\mu_0$ , равным произведению заряда  $q$  на расстояние между зарядами  $r$ . Ниже приведены значения дипольного момента  $\mu_0$  (К·мм) некоторых полимеров при 293–238 К:

- полиизопрен – 0,934;
- полиэтиленоксид – 3,636;
- полиметилметакрилат – 4,509;
- поливинилхлорид – 5,37–5,60;
- поливинилацетат – 6,104.

Как видно из приведенных данных, неполярный мономер (полиизопрен) имеет низкое значение дипольного момента, а полярные полимеры (остальные) имеют высокие значения дипольного момента.

Известно, что каждая структурная единица цепи содержит электроны и положительно заряженные ядра, и поэтому она обладает локальным электрическим полем, оказывающим влияние на соседние структурные элементы. В результате этого между химически несвязанными атомами, принадлежащими одной макромолекуле или разным, возникает взаимодействие, проявляющееся в притяжении или отталкивании. Такое взаимодействие называют физическим. Так, при достаточном сближении проявляются силы отталкивания. В результате атомы располагаются на некотором расстоянии, характеризующемся минимальной потенциальной энергией.

В зависимости от строения макромолекул между ними могут проявляться дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействия. Кроме того, образуется водородная связь между электроноотрицательными атомами (F, O, N) и атомами водорода.



Дисперсионные связи обусловлены возникновением мгновенных диполей в атомах и молекулах при вращении электронов вокруг ядер. При взаимодействии полярных молекул (диполей) с неполярными последние могут поляризоваться в поле диполей с возникновением ориентационного взаимодействия.

Между постоянным и наведенным диполями возникают силы, называемые индукционными.

Общая энергия межмолекулярного физического взаимодействия может достигать существенных значений и превосходить в некоторых полимерах энергию химических связей его. Интенсивность межмолекулярного взаимодействия оценивают плотностью энергии когезии (ПЭК):

$$\text{ПЭК} = -N_A E_0 / V,$$

где  $E_0$  – потенциальная энергия одной молекулы,  $N_A$  – число Авогадро,  $V$  – мольный объем.

Иногда для оценки энергии когезии используют параметр растворимости  $\delta_p$  (Дж/м<sup>3</sup>):

$$\delta_p = \sqrt{E/V},$$

где  $E$  – мольная потенциальная энергия вещества.

Для полимеров за параметр растворимости принимают  $\delta_p$  жидкости, которая является наилучшим растворителем этого полимера. При этом лучшим считается такой растворитель, в котором степень набухания максимальна при условии отсутствия теплового эффекта смешения и изменения объема системы.

Промышленные полимеры полидисперсны, т.е. представляют собой смесь полимергомологов – макромолекул одного химического строения, но разной молекулярной массы. Молекулярная масса полимеров может меняться в широких пределах, и знание полидисперсности реальных полимеров очень важно.

Таким образом, полимеры характеризуются значительной неоднородностью по длинам и молекулярной массе макромолекул. Такая неоднородность оказывает значительное влияние на основные свойства полимеров. Низкомолекулярные фракции ухудшают механические, но улучшают технологические свойства полимеров, а высокомолекулярные фракции оказывают обратное влияние – обеспечивают высокий уровень прочности, твердости, но затрудняют переработку.

Полидисперсность является следствием случайного характера реакций образования полимера, а в некоторых случаях и следствием разрушения или соединения макромолекул.

Мерой полидисперсности полимеров является величина  $M_w / M_n$ , где  $M_w$ ,  $M_n$  – среднемассовая и среднечисловая молекулярная масса, причем  $M_w > M_n$ .

Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают по формуле:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i},$$

где  $n_i$  – число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

Среднемассовую молекулярную массу рассчитывают по формуле:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}.$$

На рис. 4 показано распределение полимеров по массе.

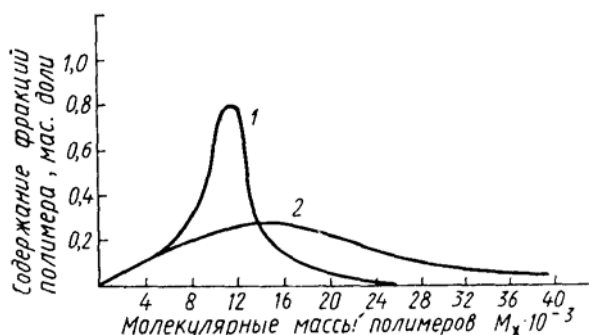


Рис. 4. Распределение полимеров по массе:  
1 – узкое ММР, 2 - широкое ММР

Для определения  $M_n$  используют криоскопический, эбулиоскопический, осмометрический методы, а также метод определения концевых групп, а для определения  $M_w$  применяют метод светорассеивания и другие.

Кривые распределения могут иметь один максимум (унимодальные), две (бимодальные) или несколько (полимодальные). При одинаковом значении средней молекулярной массы полимеры могут иметь различное молекулярно-массовое распределение (ММР) – широкое и узкое.

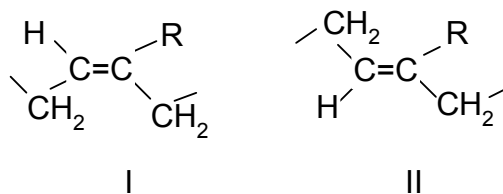
Для определения ММР необходимо провести фракционирование полимера на узкие фракции, определить молекулярную массу каждой фракции, ее мольную и массовую доли.

## 11.2. Конфигурация макромолекул

Под *конфигурацией* понимают определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся

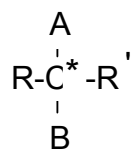
при тепловом движении. При этом переход из одной конформации в другую невозможен без разрыва химических связей.

Конфигурация цепи отражает химическую структуру макромолекулы. Так, для полимеров, полученных из углеводов с сопряженными связями, характерно существование звеньев цепи в двух изомерных конфигурациях, *цис*- (I) и *транс*- (II):

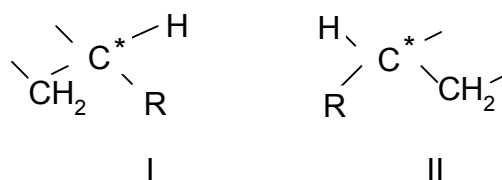


В этом случае стереоизомерным центром таких звеньев является двойная связь.

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



**R, R'** – заместители различного строения, обуславливающие асимметричность атома углерода **C\***. Этот атом углерода является стереоизомерным центром. Например, для полимеров со звеньями –CH<sub>2</sub>–CHR– возможно существование звена в виде двух изомеров: **l** – левосторонний (I) и **d** – правосторонний (II).



Для виниловых полимеров, содержащих асимметричный атом углерода, характерно существование звеньев в виде правых или левых стереоизомеров. При соединении однотипных стереоизомеров (**l** и **d**) образуются изотактические структуры ближнего порядка, а при последовательном их чередовании – синдиотактические. Они обеспечивают высокую степень кристалличности материала, высокую температуру плавления, прочность, стойкость к растворителям.

На рис. 5 представлены различные конфигурации полимеров типа ~CHR–CH<sub>2</sub>~:

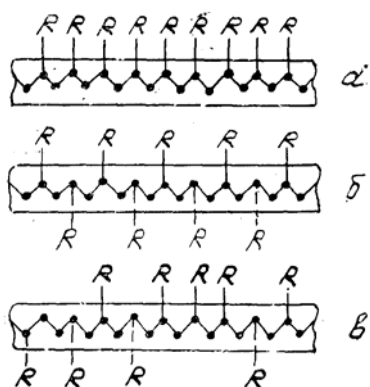
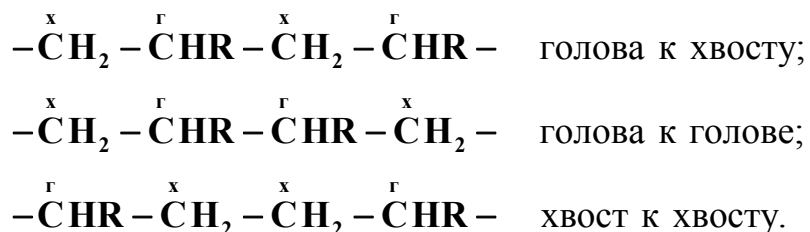


Рис. 5. Различные конфигурации полимеров:  
изотактическая (а), синдиотактическая (б), атактическая (в).

Атактический полимер – аморфный продукт с низкой температурой плавления. Например, атактический полипропилен – каучукоподобная масса или высоковязкая жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении.

Конфигурация повторяющегося участка цепи определяется также ориентацией мономерных звеньев вдоль цепи. В частности, различие в способах ориентации мономерных звеньев в полимерной цепи проявляется, например, при полимеризации алкенов. При этом возможна следующая взаимная ориентация мономерных звеньев в цепи полимера:



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

Как стереорегулярность цепи, так и *цис*-, *транс*-изомерия повторяющихся звеньев макромолекул оказывает существенное влияние на комплекс свойств полимеров.

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

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

### 11.3. Конформация макромолекул

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

Конформация макромолекулы (цепи) – это размеры и конкретные формы, которые она принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил. При этом одна конформация переходит в другую путем простого вращения вокруг связей основной цепи, поэтому макромолекула может реализовать последовательно множество конформаций. В зависимости от интенсивности теплового движения могут реализовываться различные конформации: статистический клубок, спираль, глобула, струна, складчатая структура, «коленчатый вал».

Следует заметить, что конформация макромолекулы может изменяться в зависимости от внешних факторов – температуры, механического напряжения и др.

Форму статистического клубка обычно принимают макромолекулы полимеров, для которых интенсивность внутреннего теплового движения превалирует над внешними воздействиями (полиэтилен, полибутадиен и другие). Конформация спирали характерна для белков и нуклеиновых кислот. Конформацию глобулы имеет политетрафторэтилен. Конформация стержня обнаружена для некоторых алкилполиизоцианатов, а складчатая конформация характерна для кристаллических полимеров.

**Таким образом**, структура полимеров достаточно сложная, и для ее оценки недостаточно знаний химического строения макромолекул: необходимо определить молекулярную массу, конфигурацию и конформацию макромолекул.

Конформации и размеры реальных макромолекул определяются совокупностью сил ближнего и дальнего порядка, интенсивностью внутреннего теплового движения. Они зависят от химического строения, молекулярной массы, конфигурации макромолекулы.



## ГЛАВА 12

### ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ

Важнейшим свойством макромолекул является гибкость. *Гибкость* макромолекул – это способность полимерных цепей изменить свою конфигурацию или конформацию, т. е. способность изменять свою форму. Она реализуется за счет возможности вращения вокруг связей, образующих основную цепь макромолекул. Однако такое вращение чаще всего не является свободным и тормозится взаимодействием боковых заместителей, связанных с атомами, которые осуществляют вращение. Ниже будет рассмотрена природа гибкости.

#### 12.1. Природа гибкости макромолекул

Мысленно представим себе изолированную молекулу полиэтилена. Известно, что угол связи С–С в ней строго фиксирован и составляет величину  $109^{\circ}28'$ . Поэтому гибкость цепных макромолекул может проявляться не за счет изменения валентных углов между связями главной цепи макромолекулы. Тогда за счет чего же реализуется гибкость макромолекул? Чтобы ответить на этот вопрос, удобнее рассмотреть цепь, построенную из чередующихся атомов углерода, соединенных простыми  $\sigma$ -связями. Эти связи осуществляются парами  $sp^3$ -гибридных электронов. Энергия простой  $\sigma$ -связи определяется только интенсивностью перекрывания электронных облаков, а сама эта  $\sigma$ -связь допускает возможность свободного вращения соединяемых атомов вокруг оси связи, так как при этом интенсивность перекрывания электронных облаков и, следовательно, энергия связи не изменяются.

На рис. 6 показано изменение формы макромолекулы карбоцепного полимера при вращении вокруг связи между  $i$  и  $(i+1)$  атомами углерода. Как видно из этого рисунка, поворот вокруг связи, соединяющей  $i$  и  $(i+1)$  атомы цепи, приведет к значительному изменению взаимного расположения различных участков макромолекулы, и чем больше угол поворота  $\phi$ , тем значительно изменяется форма макромолекулы.

Потенциальная энергия молекулы полимера при повороте одной ее части относительно другой вследствие внутримолекулярного взаимодействия ближнего и дальнего порядка изменяется (рис. 7).

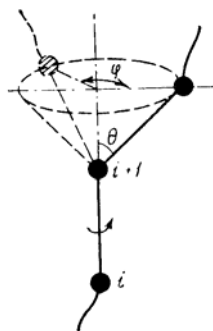


Рис. 6. Изменение формы макромолекулы полимера при вращении вокруг связи между  $i$  и  $(i+1)$  атомами углерода

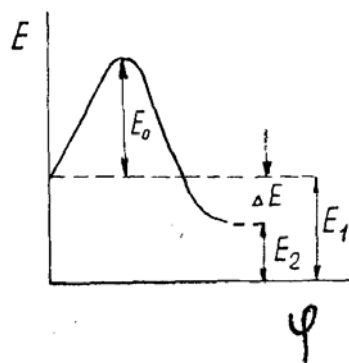


Рис. 7. Изменение потенциальной энергии полимерной цепи ( $E$ ) в зависимости от угла поворота звена ( $\varphi$ )

Кривые обычно имеют несколько максимумов разной высоты. Для удобства рассмотрим часть такой реальной зависимости, представленной на рис. 7. Пусть одно положение звена характеризуется потенциальной энергией  $E_1$ , а другое положение, которое звено принимает в результате поворота вокруг какой-то связи, — энергией  $E_2$ , тогда энергия перехода из одного положения в другое равна разности  $\Delta E = E_1 - E_2$ . Эту разность называют *термодинамической гибкостью*. Она характеризует гибкость цепи, реализуемую при термодинамическом равновесии.

Нужно иметь в виду, что термодинамическая гибкость дает представление о способности полимерной цепи к конформационным превращениям и о возможности таких превращений. Но чтобы эта возможность реализовалась на самом деле, требуется энергия не  $\Delta E$ , а  $E_0$ . Эта энергия есть не что иное, как потенциальный барьер внутреннего вращения. Он определяет скорость конформационных превращений.

Скорость конформационных превращений зависит от соотношения величины  $E_0$  и энергии внешнего воздействия (тепловое движение, механическое или другое силовое воздействие). Чем больше  $E_0$ , тем медленнее осуществляются повороты звеньев, тем меньше проявляется гибкость макромолекулы.

Гибкость цепи, которая определяется величиной потенциального барьера внутреннего вращения, называют *кинетической гибкостью*.

Вращения вокруг связей и конформационные превращения могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если макромолекула таким запасом не обладает, то конформационные превращения могут реализовываться за счет крутильных колебаний вокруг положений с минимальными запасами энергии.

Вследствие крутильных колебаний вокруг  $i$ -й связи C—C участок макромолекулы (рис. 6), связанный с  $(i+1)$ -м атомом

углерода будет, существенно перемещаться в пространстве. В этом случае гибкость макромолекулы определяется скоростью нарастания энергии при отклонении части макромолекулы от положения, соответствующего минимуму энергии. Чем быстрее происходит нарастание энергии (т.е. чем круче идет кривая на рис. 7), тем меньше угол крутильных колебаний, тем жестче макромолекула.

Термодинамическая гибкость оценивается несколькими показателями:

- параметром жесткости,
- длиной термодинамического сегмента,
- параметром гибкости Флори.

Параметр жесткости  $\sigma_{ж}$  определяется по формуле:

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

где  $(\bar{r}^2)^{1/2}, (\bar{r}_{св}^2)^{1/2}$  – среднеквадратичные расстояния между конусами реальной и свободно сочлененной цепей. Параметр гибкости Флори  $f_0$  характеризует содержание гибких связей в макромолекуле:

$$f_0 = 0,63(1 - 1/e).$$

Гибкие полимеры имеют  $f_0 \geq 0,63$ , а жесткие полимеры –  $f_0 < 0,63$ . Термодинамическая гибкость определяется химическим строением повторяющегося звена и конфигурацией макромолекулы. Для оценки кинетической гибкости изолированной макромолекулы используется величина кинетического сегмента, т.е. той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое.

Кинетическая гибкость изменяется в зависимости от температуры и скорости внешнего воздействия.

## 12.2. Тепловое движение макромолекул. Сегменты цепи

Известно, что тепловое движение осуществляется в низкомолекулярных соединениях путем колебаний молекул в целом или отдельных групп атомов около положения равновесия, соответствующих минимальным значениям потенциальной энергии (твердые тела), и путем поступательного движения веществ (газы). Для полимеров одновременное поступательное или колебательное движение всей макромолекулы оказывается невозможным в силу ряда причин. Так, энергия взаимодействия длинной макромолекулы с соседними макромолекулами намного превышает энергию любой химической связи в этой макромолекуле. Прежде чем удастся сообщить макромолекуле энергию, необходимую для ее перемещения в целом, эта энергия

вызовет разрыв химических связей и разрушение цепи. Именно поэтому нельзя испарить полимер, так как при этом происходит его термическое разложение.

В макромолекуле может иметь место колебательное движение атомов и групп атомов, образующих эти молекулы. Но вместе с тем появляется еще одна возможность осуществления теплового движения – перемещение отдельных гибких участков макромолекул без изменения взаимного расположения отдаленных участков цепи.

Предположим, что вследствие постоянного перераспределения кинетической энергии тела и наличия тепловых флуктуаций какой-то участок макромолекулы получает избыток энергии – тепловой толчок. Под действием избыточной энергии этот участок может переместиться в пространстве, при этом изменения положения других участков этой же макромолекулы не произойдет. Такое перемещение возможно вследствие гибкости цепи и вращения перемещаемого участка между  $C_n-C_{n+1}$  и  $C_m-C_{m+1}$  – связями макромолекул.

В процессе теплового движения цепные макромолекулы могут непрерывно менять свою форму, изгибаясь, скручиваясь или раскручиваясь в соответствии со случайными тепловыми толчками, действующими на отдельные участки длинной макромолекулы. Средняя величина такого участка получила название сегмента.

*Сегмент* – это статистический элемент или отрезок полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних звеньев.

Величина сегмента, определяемая гибкостью полимерной цепи (природой атомов и групп этой цепи и характером их взаимодействия), является мерой способности макромолекулы сворачиваться, т.е. мерой ее гибкости. Для предельно гибкой цепи сегмент равнозначен элементарному звену макромолекулы, чем жестче молекула, тем больше величина сегмента.

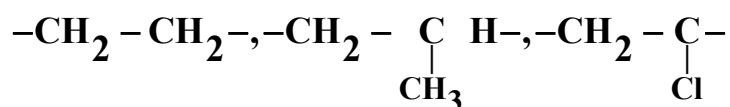
### **12.3. Факторы, определяющие кинетическую гибкость макромолекул**

К основным факторам, влияющим на гибкость макромолекул, относятся: величина потенциального барьера внутреннего вращения ( $E_0$ ), молекулярная масса полимера, размер заместителей в боковой цепи, частота пространственной сетки и температура. Рассмотрим их в указанной последовательности.

Значения  $E_0$  зависят от внутри- и межмолекулярного взаимодействия и определяются, следовательно, химическим составом и строением макромолекулы.

Из карбоцепных полимеров наименее полярными являются высокомолекулярные углеводороды, в цепях которых внутримолекулярные взаимодействия небольшие (в пределах 1–4 ккал/моль). К таким соединениям относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. Особенно низки значения  $E_0$  у полимеров, содержащих в цепи наряду с одинарными двойные  $C=C$  связи: полибутадиен, полиизопрен.

Увеличение числа заместителей, их объема, полярности, асимметричность расположения повышают  $E_0$  и, следовательно, снижают кинетическую гибкость. Например, кинетическая гибкость снижается в ряду:



Если рядом с одинарной связью находится двойная, то  $E_0$  снижается. Поэтому непредельные полимеры имеют более высокую кинетическую гибкость по сравнению с полимерами винилового ряда. Так, полибутадиен и полихлоропрен относятся к гибким полимерам, способным проявлять гибкость при комнатной температуре, в отличие от полиэтилена и поливинилхлорида, кинетическая гибкость которых проявляется только при повышенных температурах.

Низкие барьеры вращения  $E_0$  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, полиамиды и другие.

Большие по размерам и по массе боковые заместители полимерных молекул затрудняют вращение звеньев. Например, макромолекулы полистирола, которые содержат тяжелые и объемные заместители, при комнатной температуре не изменяют свои конформации и являются поэтому жесткими.

При наличии у одного и того же атома углерода двух заместителей гибкость цепи заметно уменьшается. Так, цепи полиметилметакрилата являются более жесткими, чем полиакрилатов. Политетрафторэтилен и поливинилиденхлорид вследствие симметричного расположения полярных связей  $C-F$  и  $C-Cl$  являются гибкими.

С увеличением молекулярной массы возрастает число возможных конформаций, которые может принимать макромолекула. Так,  $n$  сегментам цепи соответствует  $2^{n+1}$  конформаций. Поэтому даже при очень больших значениях  $E_0$  жесткие цепи могут иметь свернутую форму, а не палочкообразную.

Частота пространственной сетки сказывается на гибкости макромолекул. Например, гибкость цепей натурального каучука (2–3 %) такая же, как и у невулканизированного. По мере увеличения числа поперечных связей длина отрезков, на которые может распространяться гибкость, становится меньше и, наконец, в сетчатом полимере гибкость цепей не проявляется совсем (эбонит, вулканизированный 30 % серы).

Температура не изменяет энергию взаимодействия (за исключением ориентированного), но влияет на кинетическую энергию молекулы. Если энергия теплового движения оказывается меньше  $E_0$  ( $E_0 > kT$ ), то даже термодинамически гибкие полимеры не способны изменить свою конформацию, т.е. проявить кинетическую гибкость. Рост температуры, увеличивая кинетическую энергию макромолекулы ( $kT > E_0$ ), 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 этана это время составляет  $10^{-10}$  с. В полимерах эти переходы происходят медленнее. Время перехода зависит от структуры макромолекулы: чем выше уровень взаимодействия, тем большее время требуется для изменения конформации.

*Таким образом*, в зависимости от внутри- и межмолекулярного взаимодействия, величины сегмента, термодинамической и кинетической гибкости цепи меняется гибкость цепных макромолекул, следовательно, и эластичность полимерных материалов. В этом отношении все полимеры условно можно разделить на эластомеры, материалы, находящиеся в высокоэластическом состоянии, и пластимеры – жесткие пластмассы.

## ГЛАВА 13

### ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Знание физических свойств полимеров в любом из физических состояний представляется необходимым как при переработке в изделия, так и при эксплуатации изделия.

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением, а именно: природой и характером атомов и групп, образующих составные повторяющиеся звенья цепи, а также характером соединения этих звеньев. Наличие длинноцепных макромолекул обуславливает появление у полимеров ряда особых физических

свойств, отсутствующих у низкомолекулярных веществ, например, способности к большим обратимым деформациям. У полимеров отсутствует газообразное состояние – испарение макромолекул невозможно вследствие высокой энергии, необходимой для их разрушения. Эта энергия на много порядков превышает энергию химических связей в цепях макромолекул, поэтому попытки испарения полимеров нагреванием приводят к разрыву макромолекул, т.е. к их химической деструкции.

При нагревании полимеры разлагаются, причем температуры их разложения всегда намного ниже температур кипения. Поэтому полимерные тела не могут быть переведены в газообразное состояние, они могут находиться только в конденсированном состоянии: жидком или твердом.

Длинноцепное строение макромолекул предполагает специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются по закономерностям формирования фаз и переходов между ними от соответствующих состояний низкомолекулярных тел.

Основным критерием для отнесения вещества к тому или другому состоянию (газообразному, аморфному или кристаллическому) является наличие определенного порядка в расположении частиц (структурных элементов) данного вещества. В случае кристаллического фазового состояния частицы вещества располагаются в пространстве в дальнем трехмерном порядке, образуя кристаллическую решетку. В случае низкомолекулярных кристаллических тел в узлах решетки кристалла могут находиться атомы (кристалл алмаза), молекулы (кристалл нафталина) или ионы (кристалл хлорида натрия).

Аморфное (жидкое) состояние характеризуется ближним порядком в расположении частиц вещества. Группы согласованно расположенных частиц аморфного тела, в которых соблюдается ближний порядок, называются *роями*.

Агрегатные состояния тел различают по характеру теплового движения частиц (химических элементов), образующих эти тела. Частицы газа осуществляют колебательное, вращательное и поступательное движения, при этом энергия взаимодействия между частицами  $E$  значительно меньше кинетической энергии частиц  $E \ll kT$ . Для твердого агрегатного состояния тел характерна обратная зависимость:  $E \gg kT$ , а для жидкости  $E \sim kT$ .

В полимере существует два типа структурных элементов: звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего или дальнего порядка следует указать, по отношению к какому из этих элементов создается упорядоченное строение.

Теоретически можно предположить существование дальнего порядка в расположении и цепей, и звеньев. Дальний порядок звеньев

в одном измерении может существовать в длинной молекулярной цепи, которая имеет регулярное строение. Наличие такого дальнего порядка – обязательное условие для кристаллизации полимера. Однако это условие необходимое, но не достаточное. Для образования кристаллического полимера должен существовать дальний порядок в расположении не только звеньев, но и цепей в трех измерениях.

Упорядоченность звеньев может быть обнаружена электронографически, а упорядоченность длинных цепей – при помощи электронного микроскопа.

У полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя методами: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев. Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: *кристаллическому и аморфному*.

При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии ближний порядок в расположении цепи может быть весьма совершенным. Такие явления наблюдаются и у низкомолекулярных веществ: известны, например, очень дефектные кристаллы и хорошо упорядоченные жидкости.

Жидкому фазовому состоянию присущи два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления) – расплав. Фазовое и агрегатное состояния для полимеров отсутствуют.

В отличие от низкомолекулярных соединений полимеры существуют только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком. Твердому агрегатному состоянию соответствует кристаллическое и аморфное фазовые состояния. Твердые аморфные тела принято называть стеклообразными. Жидкое агрегатное состояние полимеров называется *вязкотекучим*.

По основным признакам (плотности, характеру движения молекул и т.д.) эти состояния мало отличаются от агрегатного состояния низкомолекулярных веществ.

Основное отличие заключается в характере вязкоупругих свойств. Так упругость низкомолекулярной жидкости проявляется только при очень высоких скоростях деформации, вязкость твердых тел – в течение длительного времени, а полимеры обнаруживают высокоупругость при обычных временах действия силы в широком интервале скоростей. Кроме того, упругая деформация полимеров может достигать сотен процентов, что существенно превышает упругие деформации низкомолекулярных веществ. Состояние полимера, для которого характерны высокие обратимые деформации, называется *высокоэластическим*.



Аморфные полимеры в зависимости от температуры при фиксированной нагрузке находятся в трех состояниях, которые принято называть физическими состояниями: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Так, полиизобутилен, находящийся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, нагреванием может быть переведен в вязкотекучее состояние, а охлаждением – в стеклообразное.

С другой стороны, один и тот же полимер, в зависимости от скорости воздействия механических сил, может проявлять свойства, характерные для любого из этих трех состояний. Так, например, полиизобутилен, который при воздействии обычных сил ведет себя при комнатной температуре как высокоэластическое тело, может при той же температуре обнаружить текучесть, если силы действуют очень долго, или поведи себя как твердое тело, если длительность действия сил мала, а скорость их приложения очень велика. Следовательно, физическое состояние аморфных линейных полимеров обусловлено не только природой межмолекулярных взаимодействий и упорядоченностью расположения частиц, но может также изменяться в зависимости от скорости и длительности действия механических сил. Эта зависимость указывает на то, что все три физические состояния аморфных полимеров принципиально отличаются от фазовых состояний – кристаллического или жидкого. Соответственно и переходы из одного состояния в другое не имеют ничего общего с фазовыми превращениями.

Если температуры фазовых превращений (например, температура плавления льда, кипения воды и т.д.) полностью определяются чисто термодинамическими параметрами (например, давлением), то температуры переходов аморфных полимеров из одного физического состояния в другое существенно зависят от нетермодинамических параметров и в первую очередь от динамических условий деформации.

Другим признаком переходов из одного состояния в другое, отличающим их от фазовых превращений, является отсутствие определенных температурных точек переходов. Вместо определенной температуры перехода из одного состояния в другое, как, например, при испарении жидкостей, происходит постепенное изменение свойств в некотором интервале температур. Величина этого интервала и его положение на температурной шкале зависят от строения полимера и от ряда нетермодинамических факторов, таких, как скорость механических воздействий, скорость нагревания или охлаждения и др.

Температура перехода из стеклообразного (СС) в высокоэластическое состояние (ВЭС) и обратно носит название температуры стеклования ( $T_c$ ). Температура перехода из ВЭС в вязкотекучее состояние (ВТС) – это температура текучести ( $T_T$ ).

Говоря о физических состояниях полимеров, возникает естественный вопрос, как полимер в стеклообразном состоянии, обнаруживая механические свойства твердого тела, оказывается в то же время в жидком фазовом состоянии. Для ответа на этот вопрос необходимо учесть, что понятие о фазе является понятием чисто термодинамическим, в то время как представления об агрегатном состоянии основаны на рассмотрении нетермодинамических свойств, например, таких как собственный объем, форма и способность к их сохранению в тех или иных условиях. Поэтому нет ничего противоречивого в утверждении, что стеклообразный полимер, будучи твердым по агрегатному состоянию, по нетермодинамическим свойствам является жидкой фазой.

Физическое состояние полимера и температуру 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. В основе этого метода лежит различие в механизме деформации твердых и жидких тел.

Процесс перехода из одного физического состояния в другое можно изучать и по другим характеристикам материала: теплоемкости, коэффициенту линейного расширения, электрическим свойствам, механическим свойствам и т.д.

На рис. 8 приведена термомеханическая кривая гипотетического полимера.

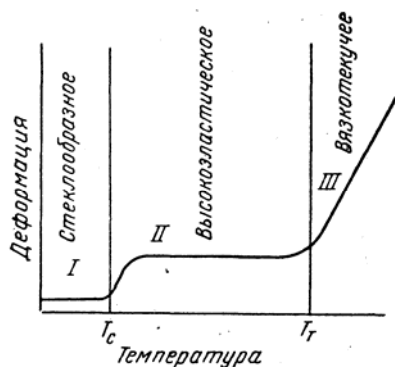


Рис. 8. Термомеханическая кривая полимера

Кривая имеет три участка, соответствующие трем физическим состояниям полимера, каждому из которых отвечает определенный температурный интервал.

Первый участок отвечает стеклообразному состоянию полимеров. Деформация в этой области носит упругий гукковский характер и практически не изменяется с увеличением температуры вплоть до температуры стеклования. Малые упругие деформации полимеров в СС объясняются значительным преобладанием сил

межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул. Выше  $T_c$  деформация резко увеличивается.

Участок кривой от  $T_c$  до  $T_T$  соответствует ВЭС, характеризуемому большими обратимыми деформациями. Вблизи  $T_c$  энергия теплового движения возрастает настолько, что возникает возможность движения отдельных сегментов. При температуре, близкой к  $T_T$ , в полимере деформация увеличивается, и при  $T_T$  полимеры переходят из ВЭС к вязкому течению.

Выше  $T_T$  полимер течет, находясь в ВТС, в котором молекулы путем последовательного перемещения сегментов передвигаются друг относительно друга. Эта область соответствует развитию необратимых деформаций.

В заключение заметим, что метод термомеханических кривых позволяет не только определить область различных физических состояний полимеров, но и различить твердое кристаллическое и аморфное состояние веществ, а также аморфное низкомолекулярное и высокомолекулярное состояние материалов. Сказанное иллюстрируется на рис. 9.

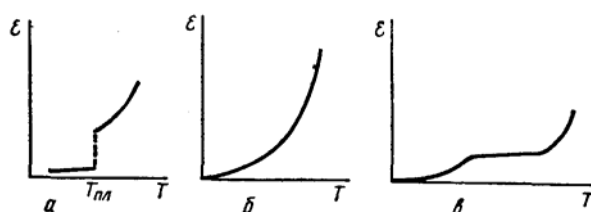


Рис. 9. Изменение деформируемости при нагревании кристаллических тел (а), низкомолекулярных (б) и высокомолекулярных стекол (в)

Для твердого кристаллического тела характерна независимость упругой деформации до температуры плавления ( $T_{пл}$ ) от температуры. Выше  $T_{пл}$  деформация резко возрастает в результате перехода твердого состояния в жидкое и далее при росте температуры наблюдается вязкое течение жидкости (рис. 9, а).

Для низкомолекулярного аморфного тела при повышении температуры характерно сначала медленное возрастание удельного объема с последующим резким ростом выше температуры стеклования (рис. 9, б).

Для высокомолекулярного вещества (рис. 9, в) наблюдается область высокоэластического состояния, протяженность которого зависит от молекулярной массы и уменьшается с ростом степени кристалличности. Для полимеров  $T_c < T_{пл} < T_T$ .

По  $T_c$  и  $T_T$  можно оценить температурный интервал их

эксплуатации и переработки. Например, для пластических масс  $T_c$  или  $T_{пл}$  определяют верхний температурный предел эксплуатации, при повышении которого изделие теряет форму, разрушается.

Для эластомеров важной характеристикой является  $T_c$ , определяющая нижнюю температурную границу его существования в ВЭС. Любое изменение структуры, приводящее к повышению  $T_c$ , а также кристаллизация в интервале от  $T_c$  до  $T_T$  приводит к сужению области высокоэластичности и ухудшению морозостойкости. Чем ниже  $T_T$  полимера, тем легче он перерабатывается и меньше вероятность его термодеструкции.

*Итак*, фазовое состояние аморфного полимера во всех его физических состояниях одно и то же. Поскольку газообразных высокополимеров не существует, аморфный полимер во всех трех физических состояниях (СС, ВЭС, ВТС) является жидкой фазой. Жидкому фазовому состоянию присущи два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (расплав).

## ГЛАВА 14

### СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Под стеклованием понимают переход полимеров из ВЭС или ВТС в стеклообразное при понижении температуры или повышении давления. Существует несколько теорий стеклования. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

#### 14.1. Механизм стеклования полимеров

Наиболее общий механизм стеклования полимеров основан на представлениях о роли свободного объема. Согласно этим представлениям интенсивность движения сегментов в полимере зависит от величины свободного объема полимера.

Свободный объем распределен по полимеру в виде микропустот. При  $T > T_c$  расширение полимерного тела при нагревании в основном обусловлено увеличением свободного объема, оно характеризуется температурным коэффициентом объемного расширения  $\alpha_1$ . При понижении температуры свободный объем и вместе с ним подвижность сегментов уменьшается. При достижении  $T = T_c$  свободный объем достигает минимальной величины и далее не изменяется. В этих условиях сегменты теряют подвижность, и полимер стеклуется.

Дальнейшее понижение температуры приводит к менее заметному изменению объема полимера, происходящему по закону, характерному для твердых кристаллических тел с коэффициентом объемного расширения  $\alpha_2$ . Для большого ряда полимеров температурные коэффициенты объемного расширения связаны с температурой эмпирическим правилом Б. Симхи:  $(\alpha_1 - \alpha_2)T_c = 0,113$ .

Для полярных полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием хорошие результаты дает теория, развитая впервые академиком С.Н. Журковым.

Согласно этой теории стеклование полимера, т.е. прекращение теплового движения сегментов, обусловлено образованием пространственной сетки слабых межмолекулярных связей между макромолекулами – дипольных или донорноакцепторных (в том числе и водородных связей). При температуре, близкой к температуре стеклования, энергия межмолекулярных связей в полимере соизмерима с энергией теплового движения сегментов. При повышении температуры энергия теплового движения сегментов превышает энергию межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего пространственная сетка макромолекулярных связей разрушается, и сегменты макромолекул обретают подвижность. В соответствии с теорией С.Н. Журкова с увеличением полярности полимера и, следовательно, жесткости цепи значение  $T_c$  полимеров увеличивается. Это объясняется увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах и, следовательно, разрушением сетки межмолекулярных связей при более высоких температурах.

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:

$$\Delta S = \Delta C_p \ln(T_c/T_2),$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении. При температуре  $T_2$  энтропия становится равной нулю,  $T_2$  примерно на  $50^\circ\text{C}$  ниже  $T_c$ .

Стеклование полимеров может происходить и под действием внешнего механического поля. Этот процесс не связан с замораживанием структуры и происходит в структурно-жидком состоянии системы, т.е. при  $T > T_c$ .

## 14.2. Механическое стеклование

Механическое стеклование происходит при воздействии силы или с ультразвуковой частотой при высоких температурах, или с инфразвуковой при низких температурах. Природа перехода из упругого деформирования в высокоэластическое определяется теми же процессами молекулярных перегруппировок, что и при структурном стекловании, только этот переход не связан с замораживанием структуры и происходит в структурно-жидком состоянии системы.

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 –  $T_{mc} > T_c$ . Величина  $T_{mc}$  зависит от временного режима деформирования (частоты). Влияние частоты на  $T_{mc}$  натурального каучука видно из следующих данных:

Частота, с <sup>-1</sup>	0	0,0167	0,167	1,67	16,7	2·10 <sup>6</sup>	8·10 <sup>6</sup>
$T_{mc}$ , К	203	212	217	224	230	253	271

Между  $T_{mc}$  и  $T_c$  существует определенная связь, например, для гибких полимеров справедливо соотношение:

$$\Delta T = T_{mc} - T_c = A - B \cdot T_c,$$

где **A** и **B** – постоянные, определяемые частотой механического воздействия.

Установлено, что 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 (так называемый dilatометрический метод), теплоемкости, модуля упругости и деформации.

### 14.3. Связь температуры стеклования с химическим строением полимеров

Химическое строение звена оказывает существенное влияние на гибкость цепи и энергию межмолекулярного взаимодействия. неполярные полимеры обладают высокой гибкостью цепи и, поскольку величина потенциального барьера вращения невелика, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур. Поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими значениями  $T_c$ , например,

натуральный каучук  $T_c = -70^\circ\text{C}$ ,

полиизобутилен  $T_c = -74^\circ\text{C}$ ,

полибутадиен  $T_c = -40^\circ\text{C}$ .

Наличие редко расположенных полярных групп (C–Cl) увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает  $T_c$ . Так полихлоропрен имеет  $T_c = -40^\circ\text{C}$ .

Увеличение количества полярных групп вызывает повышение  $T_c$ , что можно проследить на примере сополимеров акрилонитрила и бутадиена (СКН):

СКН-18  $T_c = -50^\circ\text{C}$ ,

СКН-26  $T_c = -30^\circ\text{C}$ ,

СКН-40  $T_c = -20^\circ\text{C}$ .

Большое значение имеет расположение полярных групп: если электрические поля таких групп взаимокompенсируются, то цепи обладают достаточной гибкостью и, следовательно, низкой  $T_c$ . Например, в поливинилхлориде полярные связи C–Cl расположены несимметрично, цепи жесткие,  $T_c = 80^\circ\text{C}$ . У поливинилиденхлорида связи C–Cl расположены симметрично, цепь такого полимера гибкая,  $T_c = -17^\circ\text{C}$ .

На величину  $T_c$  влияет присутствие больших (по размеру) заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется.  $T_c$  таких полимеров высокая. Например, у полистирола  $T_c = 81^\circ\text{C}$ . В сополимерах стирола и бутадиена (СКС)  $T_c$  постепенно повышается по мере увеличения количества фенильных остатков в цепи:

СКС-10  $T_c = -80^\circ\text{C}$ ,

СКС-30  $T_c = -72^\circ\text{C}$ ,

СКС-60  $T_c = -24^\circ\text{C}$ ,

СКС-70  $T_c = -4^\circ\text{C}$ ,

СКС-80  $T_c = +34^\circ\text{C}$ .

Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большим пространственным затруднениям и повышению  $T_c$ . Так, поли- $\alpha$ -метилстирол имеет более высокую  $T_c$ , чем полистирол.

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает величину энергии межмолекулярного взаимодействия и понижает  $T_c$ . Этим можно объяснить низкую  $T_c$  силиконовых каучуков, межмолекулярное взаимодействие у которых мало (взаимодействуют алкильные группировки).

Было установлено, что на  $T_c$  влияет молекулярная масса полимера. Это хорошо видно из рис. 11, на котором представлены термомеханические кривые полимеров с разной молекулярной массой.

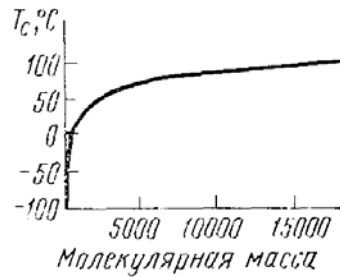


Рис. 11. Зависимость  $T_c$  от молекулярной массы полимеров

С повышением молекулярной массы  $T_c$  возрастает, стремясь к некоторому значению  $T_c^0$  по закону:

$$T_c = T_c^0 - \frac{K}{M}.$$

Говоря о  $T_c$ , необходимо подчеркнуть, что эта характеристика полимера имеет релаксационную природу и является функцией многих факторов. Прежде всего  $T_c$  зависит от вида, величины и скорости приложения нагрузки. Повышение скорости деформирования приводит к росту  $T_c$  по закону:

$$\frac{1}{T_c} = A - B \cdot \lg Y.$$

где  $Y$  – частота колебаний,  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты.

Установлено, что с повышением напряжения  $T_c$  снижается, что видно из рис. 12.

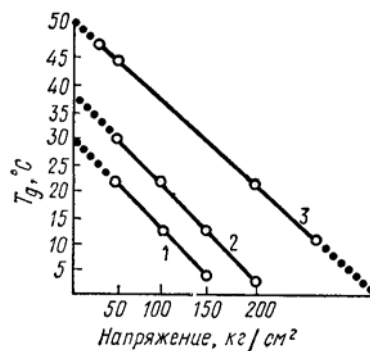


Рис.12. Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от напряжения

Пренебрежение этим обстоятельством не раз приводило на практике к недоразумениям и просчетам. Например, при стандартных испытаниях на морозостойкость резин,  $T_c$  определялась при периодическом режиме нагружения с частотой изменения нагрузки 0,2 Гц. В реальных условиях при движении автомобиля со скоростью



60 км/ч в покрышке могут возникнуть колебания порядка 100 Гц, т.е. скорость изменения нагрузки возрастает в 500 раз. В таких условиях  $T_c$  повышается на несколько десятков градусов, и резина в условиях эксплуатации может оказаться хрупкой.

$T_c$  существенно зависит от сшиваемости полимера. Считается, что

$$T_c - T_c^0 = \frac{3,9 \cdot 10^4}{\overline{M_c}},$$

где  $T_c^0$  – температура стеклования полимера до сшивания,  $\overline{M_c}$  – средняя молекулярная масса цепей между узлами.

*Следовательно,* стеклообразное состояние является единственным физическим состоянием, в котором могут находиться все аморфные полимеры. Механизм перехода из ВЭС в СС связан с тем, что понижение температуры уменьшает кинетическую энергию теплового движения сегментов и увеличивает вязкость вещества. С другой стороны, с понижением температуры начинают более активно проявлять себя силы межмолекулярного взаимодействия, которые от температуры зависят очень мало, но являются близкодействующими силами. Уменьшение подвижности молекул приводит к увеличению плотности их упаковки, а значит, сближает макромолекулы и увеличивает упорядоченность структуры. Температура стеклования зависит от строения и полярности полимеров.

## ГЛАВА 15

### ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как уже отмечалось ранее, способность аморфных линейных полимеров выше  $T_c$  переходить в ВЭС – одно из основных специфических свойств, отличающих полимеры от низкомолекулярных веществ. Это свойство полимера связано со структурой, величиной и формой макромолекул. Оно характеризуется высокой подвижностью сегментов и стремлением макромолекул принимать самые разнообразные конформации, соответствующие различным положениям звеньев в пространстве.

Наряду с крайними конформациями – полностью выпрямленной и полностью скрученной – существует множество конформаций (набор), обусловленных разной степенью изогнутости макромолекул.

ВЭС проявляется только тогда, когда макромолекулы имеют значительную длину (большую молекулярную массу). Оно проявляется отчетливо у гибкоцепных полимеров в случае небольших сил межмолекулярного взаимодействия.

Если же имеются большие межмолекулярные взаимодействия (диполи, водородная связь), ВЭС проявляется при повышенных температурах, т.е. при условиях, ослабляющих действие этих сил.

Полимеры, находящиеся в ВЭС, широко используются в технике, главным образом в виде различных резинотехнических изделий, авто- и авиационных шин и т.п. ВЭС проявляется в интервале  $T_c$  и  $T_g$ .

Для проявления высокоэластичности, не сопровождаемой большими пластическими деформациями, необходимы определенные условия:

- 1) высокая гибкость макромолекул и их энергичное тепловое движение, обеспечивающее подвижность сегментов и образование статистических клубков ( $T > T_c$ );
- 2) высокая степень полимеризации;
- 3) соединение макромолекул друг с другом прочными химическими поперечными связями с образованием пространственной сетки;
- 4) минимальное межмолекулярное взаимодействие (ММВ) между макромолекулами (низкая энергия когезии);
- 5) минимальная степень кристаллизации полимера.

Этим условием обладают эластомеры. Так, образец натурального каучука может увеличить длину при растяжении на 700–800 %, а после прекращения действия растягивающей силы вернуться к исходному размеру.

Высокоэластичность линейных полимеров имеет свои специфические особенности, к которым относятся следующие:

- быстрая потеря высокоэластичности при нагревании, растворении, перемешивании и действии любых факторов, разрушающих малопрочные нестабильные поперечные связи между линейными макромолекулами;
- восстановление пространственной структуры, повторное проявление высокоэластических свойств и снижение пластичности при прекращении действия механических деформаций, нагревания и других факторов, вызывающих разрушение лабильных механических или структурных поперечных связей в полимере.

С молекулярной точки зрения переход полимера в ВЭС связан с распределением свернутых гибких макромолекул под влиянием приложенного напряжения и возвращением их в первоначальное

состояние после прекращения действия нагрузки. При этом полагают, что перемещаются только отдельные сегменты, а перемещения цепей относительно друг друга не происходит, т.е. течение отсутствует.

В связи с тем, что полимеры состоят из больших малоподвижных макромолекул, перемещение ограничено ММВ, все процессы в них протекают медленно. Для достижения равновесия необходимо определенное время. Следовательно, ВЭС является неравновесным и при анализе механизма деформации полимеров в этом состоянии необходимо учитывать релаксационные процессы, о которых речь пойдет в главе 18.

Возвращаясь к термомеханической кривой (рис. 8), следует заметить, что величина деформации полимеров в ВЭС не зависит от температуры, оставаясь постоянной практически во всем интервале температур  $T_r - T_c$ . Очевидно, процесс деформации полимеров в ВЭС протекает обратимо и для его характеристики с позиции термодинамики можно применить уравнение свободной энергии:

$$dF = dU - TdS,$$

где  $dU$  и  $dS$  – соответственно изменение внутренней энергии и энтропии.

Свободная энергия может быть выражена через работу растяжения, как полезную работу процесса деформации:

$$dF = \delta A = f \cdot dl,$$

где  $f$  – сила,  $dl$  – изменение длины образца.

Приравняв правые части уравнений, получим:

$$\begin{aligned} dU - TdS &= f \cdot dl, \\ f &= \left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,v} - T\left(\frac{dS}{dl}\right)_{v,T}. \end{aligned} \quad (1)$$

Равенство (1) показывает, что сила  $f$ , вызывающая упругую деформацию, встречает сопротивление деформируемого тела как вследствие изменения его внутренней энергии ( $U$ ), так и вследствие изменения энтропии ( $S$ ) системы при деформации. Отсюда вытекает возможность существования двух видов упругости (способность тела восстанавливать свою форму после снятия нагрузки), из которых один связан с изменением энтропии, а другой – с энергией.

При деформации идеального кристалла взаимное расположение его частиц практически не изменяется, член  $\left(\frac{dS}{dl}\right)_{v,T}$  в уравнении (1)

равен нулю, тогда  $f = \left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V}$ , т.е. работа внешней деформации расходуется только на изменение внутренней энергии, следовательно, деформация кристалла имеет чисто энергетический характер.

При деформации идеального каучука, происходящей без изменения валентных углов, длин связей и межмолекулярных состояний, внутренняя энергия не изменяется, т.е.  $\left(\frac{dU}{dl}\right)_{T,V} = 0$ , и упругие силы при изменении длины образца обусловлены изменением только энтропии:  $f = -T\left(\frac{dS}{dl}\right)_{T,V}$ .

Как видно из уравнения (1), высокоэластическая деформация эластомера зависит от температуры и изменения энтропии, что указывает на кинетический характер этого процесса.

В соответствии с уравнением Больцмана  $S = K \ln W$ , где  $K$  – константа Больцмана,  $W$  – термодинамическая вероятность системы.

В процессе развития высокоэластических деформаций, когда происходит переход от свернутых конформаций цепей к более вытянутым, уменьшается число способов расположения сегментов и звеньев, т.е. уменьшается и энтропия.

Поэтому считают, что высокоэластичность имеет "газовую" природу: в идеальном эластомере напряжение при деформации обусловлено только изменением характера расположения сегментов (в вытянутой цепи они расположены более согласованно, чем в свернутом клубке), а в идеальном газе – только изменением порядка в расположении его молекул.

Таким образом, полимер в ВЭС аналогичен газам: деформация имеет энтропийный характер и обусловлена изменением порядка в расположении сегментов макромолекул в полимере.

Следует иметь в виду, что закономерности деформации реальных эластомеров несколько отличаются от закономерностей деформации идеальных, что вызвано следующими причинами:

- изменением объема эластомера при деформировании, свидетельствующим об изменении расстояний между участками цепей и, следовательно, изменении внутренней энергии. Вклад энергетической составляющей в общее напряжение деформирования типичного ненаполненного эластомера при обычной температуре составляет 5–15 %, однако он возрастает с понижением температуры и приближением ее к  $T_c$ ;
- развитием одновременно с высокоэластической деформацией процессов пластического течения за счет взаимного перемещения макромолекул линейных полимеров;

• замедленным развитием высокоэластической деформации, особенно при температурах, близких к  $T_c$ .

В связи со значительной долей упругой составляющей в высокоэластической деформации реальных эластомеров их свойства описываются эмпирическим уравнением Ривлена:

$$\sigma = (C_1 + \frac{C_2}{\lambda})(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}), \quad (2)$$

в котором  $C_1$  и  $C_2$  – константы,  $C_1 = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c}$ .

*Таким образом*, ответственным за развитие обратимой деформации линейного полимера является тепловое движение его кинетических элементов (сегментов). Развивающуюся при этом сравнительно большую по величине обратимую деформацию и называют *эластической или высокоэластической*. Полимеры, способные к проявлению эластической деформации, широко используются в технике.

Полимер в ВЭС аналогичен газам: деформация имеет энтропийный характер и обусловлена изменением порядка в расположении сегментов макромолекул в полимере.

Развитие высокоэластической деформации имеет релаксационный характер, скорость ее сильно зависит от температуры, возрастая при нагревании. С молекулярно-кинетической точки зрения сущность высокоэластической деформации состоит в распределении свернутых гибких цепей под влиянием приложенной нагрузки.

## ГЛАВА 16

### ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ранее мы отмечали, что аморфные полимеры находятся в трех физических состояниях: СС, ВЭС и вязкотекучем состоянии (ВТС). Критерием их отнесения является природа и величина деформации. Если знание особенностей свойств полимера в СС и ВЭС связано большей частью с эксплуатационными характеристиками изделий из полимеров, то закономерности поведения полимера в ВТС необходимо знать для того, чтобы создавать высокоэффективные процессы переработки их в изделия, а также для оценки свойств полимерных материалов.

ВТС – это такое состояние полимера, при котором воздействие механических сил на полимерное тело приводит к развитию преимущественно необратимых деформаций. Оно свойственно как аморфным, так и кристаллическим полимерам и проявляется только при температуре, превышающей  $T_g$ .

В процессе течения происходит перемещение сегментов в одном преимущественном направлении, что приводит к поступательному движению макромолекул в целом. Для того чтобы сегменты перемещались, необходимо выполнение двух условий – наличие тепловой энергии, достаточной для преодоления сил ММВ, а также «дырок», куда осуществляется перемещение сегментов.

### 16.1. Механизм течения полимеров

Отрасль науки, изучающая течение жидкости, носит название реология (от греч. *reō* – течение).

Низкомолекулярные и высокомолекулярные жидкости имеют различную структуру, соответственно различаются механизмы их течения. Согласно теории Я.И. Френкеля и Г. Эйринга, течение жидкости осуществляется перескоком отдельных молекул в соседнее положение, если оно свободно. Перескоки эти происходят всегда и в отсутствие течения просто под действием флуктуации тепловой энергии, когда на жидкость действует некоторое напряжение  $\tau$ , как это показано на рис. 12.

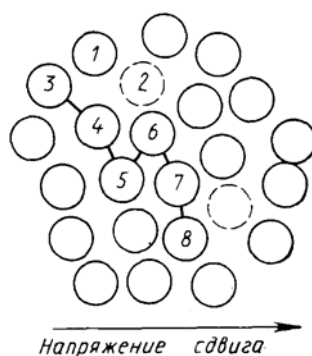


Рис. 12. Схема, поясняющая механизм течения низкомолекулярной и высокомолекулярной жидкости под действием напряжения сдвига  $\tau$

Наличие напряжения делает более вероятными перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Под действием флуктуаций тепловой энергии молекула 1 колеблется возле положения равновесия, причем число колебаний до перескока может быть велико. В некоторый момент времени происходит перескок молекулы 1 из положения 1 в положение 2, и перескок этот соответствует моменту, когда молекула накопила запас энергии, достаточный для преодоления взаимодействия с соседями.

Совершенно очевидно, что любой запас энергии недостаточен для перескока, если соседние с молекулой места заняты другими молекулами. Другими словами, для перескока молекулы необходимо наличие «дырки» по соседству с «горячей» молекулой. После перескока место 1 оказывается вакантным. Молекулы перемещаются в направлении напряжения  $\tau$ , «дырки» – в обратном.

Особенность течения в полимерах состоит в том, что в них длинные гибкие макромолекулы не могут перемещаться как единое целое. Деформация вязкого течения осуществляется путем последовательного перемещения сегментов макромолекул. Это значит, что макромолекула, являющаяся совокупностью сегментов 3, 4, 5, 6, 7, 8 (рис. 12), при наличии «дырки» в положении 2 может деформироваться так, что сегмент 3 перейдет в положение 2. Далее при наличии «дырок» по соседству с сегментами 7 или 8 произойдет их перемещение, на освободившееся место перейдут сегменты 5 или 6 и т.д., что приведет к смещению (вязкому течению) всей макромолекулы.

Сегмент макромолекулы тем легче перейдет в соседнее положение, чем больше запас тепловой энергии в системе, т.е. чем выше температура и чем слабее он связан с соседями как в своей макромолекуле, так и с сегментами соседних макромолекул.

Вероятность перескока сегмента можно рассчитать из выражения:

$$W_{3 \rightarrow 2} = \nu_0 e^{-\frac{U}{RT}},$$

где  $\nu_0$  – собственная частота колебаний сегмента возле положения равновесия,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная,  $U$  – энергия связи одного моля сегмента с соседями.

В полярном полимере  $U$  велико, и вероятность перескока мала. Чем меньше вероятность перескока сегмента, тем больше вязкость полимеров.

Многочисленные опыты показали, что сегменты перестают совершать тепловое перемещение тогда, когда общий объем всех дырок (свободный объем) в полимере равен или меньше 2,5 % от общего объема полимера. Когда свободный объем достигает этой величины, полимер переходит в стеклообразное состояние – всякое течение прекращается.

Перемещение сегментов приводит не только к перемещению макромолекул, но и к их деформации. Молекулярные клубки постепенно вытягиваются и достигают определенной анизотричности или степени вытянутости, которая постоянна для данной скорости деформации и температуры и определяет величину эластической деформации текущего полимера. Снимем напряжение, деформация клубков

исчезнет, что внешне выразится в упругом сокращении расплава, при этом вязкая деформация сохранится.

## 16.2. Зависимость скорости сдвига расплавов полимеров от напряжения сдвига

С ростом напряжения сдвига пропорционально увеличивается скорость сдвига. Эта закономерность описывается уравнением вида:

$$\tau = \eta_0 \cdot v,$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\text{н/м}^2$ ,  $v$  – скорость сдвига,  $\text{с}^{-1}$ ,  $\eta_0$  – коэффициент пропорциональности между напряжением и скоростью сдвига, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью,  $\text{н}\cdot\text{с/м}^2$ .

На рис. 13 представлены типы кривых течения (реологических кривых).

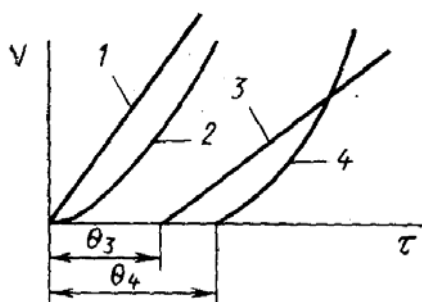


Рис. 13. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига:

- 1 – идеальная ньютоновская жидкость; 2 – псевдопластичная жидкость; 3 – идеально пластичное тело; 4 – неидеально пластичное тело;  
 $\theta_3, \theta_4$  – пределы сдвига соответственно идеально и неидеально пластичного тела

Кривая 1 (рис. 13) является простейшей кривой течения. Такой тип кривой течения характерен для полимеров с узким ММР, встречается сравнительно редко. Обычно с ростом напряжения скорость течения растет быстрее, чем это следует из закона Ньютона (кривая 2). Полимеры, поведение которых в процессе течения описывается этой кривой, называются псевдопластичными жидкостями. Это обусловлено такими изменениями структуры полимера в процессе течения, которые приводят к изменению вязкости. Чем больше напряжение сдвига, тем меньше вязкость (кривая 2).

Изменение вязкости в зависимости от напряжения сдвига представлено на рис. 14.



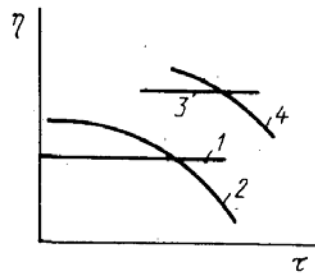


Рис. 14. Различные типы зависимости вязкости от напряжения сдвига полимеров: 1 –идеальная ньютоновская жидкость; 2 – псевдопластичная жидкость; 3 – идеально пластичное тело; 4 – неидеально пластичное тело

Падение вязкости с ростом напряжения называют аномалией вязкости, а величину вязкости, зависящую от напряжения сдвига – эффективной вязкостью. Для определения вязкости используют капиллярные и ротационные вискозиметры.

### 16.3. Закон течения полимеров

Для полимеров наиболее типична кривая 2 (рис. 13, 14). Наибольшее распространение для ее описания получила формула, предложенная Оствальдом и Де Вилем:

$$\tau = \eta \cdot v^n.$$

Это выражение получило название степенного закона течения или закона Оствальда – Де Вилея.

В логарифмических координатах это уравнение имеет вид:

$$\lg \tau = \lg \eta + n \lg v$$

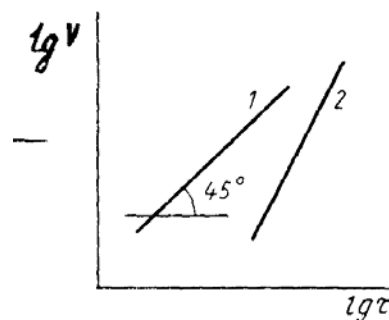


Рис. 15. Кривые течения в логарифмических координатах для ньютоновской (1) и псевдопластичной жидкости (2)

Тангенс угла кривой 2 дает величину n. Этот показатель носит название *индекс течения*.

В технологической практике часто для оценки вязкости раствора или расплава полимера применяют показатель, называемый *индексом расплава*. Он определяется в граммах полимера, прошедшего через капилляр данного диаметра и длины за определенное время и при определенной температуре, также строго регламентируемых стандартами или техническими условиями производства. Чем меньше индекс расплава, тем больше вязкость.

#### 16.4. Зависимость вязкости от температуры, полярности макромолекул и молекулярной массы

Установлено, что вязкость зависит от температуры согласно уравнению

$$\eta_0 = A e^{\frac{U}{RT}},$$

где  $U$  – энергия активации вязкого течения.

Она определяет ту энергию, которую сегмент должен получить в результате флуктуации тепловой энергии и которая необходима для отрыва сегмента от окружающих его соседей.

В табл. 12 приведены значения  $U$  для ряда полимеров.

Таблица 12  
Величины энергии активации вязкого течения

Полимер	$U$ , кДж/моль
Полиэтилен	46-53
Полистирол	92-96
Поливинилхлорид	146
Ацетат целлюлозы	292

Энергия химической связи С–С составляет 250–334 Дж/моль. Это значит, что при переработке расплава полиэтилена будет наблюдаться в основном течение без термодеструкции, а при переработке ацетата целлюлозы течение и термодеструкция будут протекать с примерно равными скоростями. Отсюда вывод: ацетат целлюлозы нельзя перерабатывать, например, в волокна из расплава, переработку полимера ведут исключительно из раствора во избежание термодеструкции. Вязкость определяется совокупными затратами на перемещение всех сегментов макромолекулы и поэтому зависит от их числа, т.е. молекулярной массы.

В области малых молекулярных масс вязкость пропорциональна молекулярной массе:

$$\eta_0 = K \cdot M_w,$$

где  $K$  – константа пропорциональности.

Когда молекулярная масса возрастает настолько, что макромолекула приобретает значительную гибкость, возникают зацепления и захлесты длинных цепных молекул. Начиная с некоторого значения  $M_w$ , вязкость далее растет не только потому, что молекулы становятся длиннее, но и потому, что число зацеплений или подвижных узлов, приходящихся на одну молекулу, становится все больше. Это определяет более сильную зависимость вязкости от  $M_w$ :

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3,4}.$$

### 16.5. Влияние структуры полимера на температуру текучести

Переход полимеров в ВТС происходит в некотором интервале температур и начинается с первых перескоков сегментов. Этот интервал температур называют температурой текучести ( $T_T$ ).

Наиболее существенное влияние на  $T_T$  оказывает молекулярная масса. С ростом молекулярной массы температура текучести повышается. Влияние молекулярной массы на  $T_T$  можно оценить по формуле Каргина и Слонимского:

$$\lg M = \lg M_{cr} + \frac{B(T_T - T_c)}{C + (T_T - T_c)},$$

где  $M_{cr}$  – молекулярная масса сегмента,  $B$  и  $C$  – константы, зависящие от структуры полимера и режима деформации.

На  $T_T$  влияет и кинетическая гибкость макромолекул: при одном и том же значении молекулярной массы  $T_T$  тем ниже, чем выше гибкость макромолекулы. Полимеры с гибкими цепями (эластомеры) начинают течь при сравнительно низких температурах (~350–370 К) и, как правило, перерабатываются в этом температурном интервале. Температура течения жестких полимеров лежит в интервале 420–500 К и выше. Но поскольку при этом существенно повышается температура стеклования, то плато высокоэластичности у этих полимеров практически исчезает. В этом случае говорят о размягчении полимера и  $T_c = T_T$ .

Следует заметить, что температура текучести зависит от режима механического нагружения: напряжения  $\sigma$  и скорости его действия. С ростом  $\sigma$  происходит довольно быстрое снижение  $T_T$ , а увеличение скорости деформирования, наоборот, повышает  $T_T$ .

*Итак*, ВТС исключительно важно с точки зрения переработки полимеров в изделия. Все современные методы переработки термопластов (экструзия, литье под давлением и др.), связаны с переводом полимера в расплав.

ВТС – одно из основных физических состояний аморфных полимеров, при котором воздействие тепла или механических сил на полимеры приводит к развитию в них необратимых деформаций.

Реологическое поведение полимеров и их растворов определяется не только температурой, но и природой полимера, его молекулярной массой и ММР, а также напряжением и скоростью сдвига, при которых осуществляется течение раствора или расплава.

## ГЛАВА 17

### КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

#### 17.1. Общие положения

Большинство линейных и разветвленных полимеров способно кристаллизоваться. К ним относятся полиолефины, политетрафторэтилен, полиформальдегид, изотактический полистирол, каучук и другие. При кристаллизации полимеров возрастает прочность, плотность и уменьшается удлинение. Так, у полипропилена прочность возрастает от 14 МПа в аморфном состоянии до 37 МПа в кристаллическом при соответствующем снижении деформации с 500 % до 240 %. Поэтому для выбора оптимальных температурно-временных режимов переработки таких полимеров, режимов их хранения и эксплуатации необходимо знать процессы кристаллизации и плавления кристаллитов. Ниже будут рассмотрены эти процессы.

*Кристаллизация* – это фазовый переход первого рода, который характеризуется изменением порядка в расположении макромолекул и их термодинамических свойств (внутренней энергии, объема, энтропии) и сопровождается экзотермическим эффектом.

Необходимым условием кристаллизации является наличие дальнего порядка в расположении звеньев цепи, что, в частности, наблюдается у стереорегулярных полимеров. Далее должно соблюдаться основное термодинамическое условие самопроизвольного процесса  $\Delta G < 0$ . Поскольку при кристаллизации имеет место распределение участков цепей, оно сопровождается уменьшением энтропии, т.е.  $\Delta S < 0$ . Поэтому энтальпия кристаллизации всегда отрицательна

$\Delta H < 0$ . Это обеспечивается тем, что в кристаллических полимерах энергия ММВ больше, чем в аморфных, вследствие более плотной упаковки макромолекул. Последняя характеризуется коэффициентом упаковки  $K = V_3/V$ , где  $V$  – общий объем,  $V_3$  – объем молекул полимера (вещества),  $V - V_3$  – его свободный объем. Для кристаллических полимеров  $K$  равен 0,71–0,75, а для аморфных – 0,63–0,68.

Кристаллические полимеры, как правило, не являются однородными и содержат наряду с кристаллической аморфную фазу. Поэтому для характеристики таких полимеров используется понятие степени кристалличности, характеризующейся отношением объема кристаллической фазы полимера к объему кристаллической и аморфной фаз. Степень кристалличности для большинства полимеров колеблется от 20 до 80 %. Она определяется по величине какого-либо физического свойства полимера, различного для кристаллической и аморфной фаз.

Кристаллизация может происходить в следующих случаях:

- при охлаждении расплавов полимеров;
- осаждении полимеров из растворов;
- непосредственно в процессе полимеризации;
- при растяжении аморфного полимера.

Для осуществления процесса кристаллизации полимера необходимо соблюдение некоторых условий, каждое из которых является необходимым, но не достаточным.

Во-первых, для построения кристаллической структуры и особенно правильной решетки необходимо, чтобы макромолекулы полимера были регулярными, т.е. обладали линейным строением цепи с определенным чередованием звеньев и однотипным расположением заместителей в пространстве относительно главной цепи.

Во-вторых, при фазовом превращении взаимная укладка цепей или сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки. Понятно, что принцип плотной упаковки осуществляется для макромолекул, не содержащих разветвлений и громоздких заместителей, которые создают стерические затруднения.

В-третьих, для осуществления кристаллизации макромолекул полимеры должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.

Практически кристаллизация полимера может осуществляться в области температур выше  $T_c$  и ниже  $T_{пл}$ , т.е. в области ВЭС.

Если не соблюдается хотя бы одно из указанных условий кристаллизации, полимер будет находиться в аморфном состоянии.

Даже при выполнении всех этих условий полимеры не бывают полностью кристаллическими: в них наряду с кристаллическими всегда содержатся аморфные участки. Так, например, содержание

кристаллической части в полиэтилене высокой плотности составляет 75–80 %, а в полиэтилене низкой плотности – около 60 %.

Известны два пути кристаллизации полимеров: пластинчатый и фибриллярный.

Первичными элементами для образования кристаллических структур (пластин) являются глобулы или развернутые линейные макромолекулы.

Глобулы – клубки (сферические частицы), в которые сворачиваются макромолекулы. Возникновение глобул происходит непосредственно в процессе полимеризации мономера, а также в очень разбавленных растворах полимеров.

При температурах, превышающих  $T_c$ , глобулы могут разворачиваться, переходя в линейные образования – пачки. Кроме того, пачки могут возникать в результате контакта жестких макромолекул, а также при увеличении концентрации жестких макромолекул, а также при увеличении концентрации раствора полимера. При этом участки цепей смежных клубков укладываются параллельно. Следует заметить, что пачка намного длиннее макромолекул. Она может состоять из нескольких рядов цепей, в которых макромолекулы располагаются последовательно относительно друг друга. При этом концы макромолекул находятся в разных местах пачки. Когда пачка построена из цепей регулярного строения, то в ней может произойти кристаллизация. Как она происходит?

При кристаллизации, прежде всего, возникает правильное расположение звеньев макромолекул в пачках. Это значит, что в пачке образуется пространственная решетка, в узлах которой располагаются звенья макромолекул, и при этом выделяется теплота кристаллизации.

Однако, пока полимер был аморфным, пачка не обладала поверхностной энергией, так как имея чисто флуктуационную природу, она не имела поверхности. Пачка была частью всей системы макромолекул и отличалась от остальных лишь наличием ближнего порядка в расположении молекул. После кристаллизации пачка сразу приобретает поверхность раздела, поскольку, став частью кристаллической фазы, она обязана иметь поверхность раздела с еще незакристаллизованной аморфной массой макромолекул, т.е. с жидкой фазой.

Для частицы с размерами кристаллической пачки поверхностная энергия оказывается сравнимой с изменением объемной энергии при кристаллизации, т.е. с теплотой кристаллизации. Поэтому термодинамически более выгодна не вытянутая, полностью закристаллизованная пачка, а пачка, многократно сложенная так, чтобы значительные части ее боковой поверхности примыкали друг к другу, образуя ленты.

Под *лентой* понимают агрегаты пачек, при деформации которых единичные пачки играют роль независимых структурных элементов.

Однако и лента не является еще системой с наименьшей свободной энергией, и вследствие этого процесс кристаллизации не заканчивается образованием лент.

Затем происходит примыкание лент друг к другу с образованием пластин. Пластины, составленные из лент, называют *ламелями* (рис. 16).

Эти пластинчатые структуры, имея толщину, равную ширине лент, в свою очередь смыкаются между собой, накладываясь в процессе роста друг на друга своими плоскими сторонами и образуя объемный монокристалл полимера. Например, кристаллическая решетка полиэтилена имеет размеры:  $a=7,42$  нм,  $b=4,94$  нм,  $c=2,56$  нм (рис. 17).

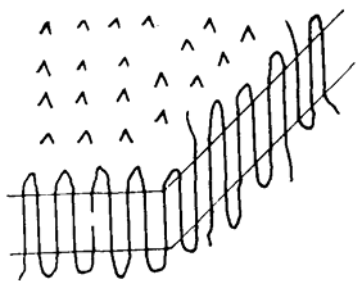


Рис. 16. Образование ламели из сложенных лент

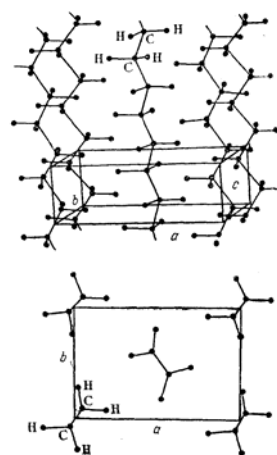


Рис. 17. Элементарная ячейка полиэтилена

Другой путь формирования кристаллических структур – фибриллярный, при котором пачки располагаются вдоль *фибрилл* – агрегатов пачек, при этом последние сохраняются как отдельные элементы.

В отличие от пачки фибриллы всегда более сложные структурные элементы. Их характерная особенность – наличие достаточно четких боковых границ, периодичность чередования кристаллических и аморфных участков и преимущественная ориентация макромолекул в кристаллических и аморфных участках вдоль большей оси фибриллы.

Известно много моделей с помощью которых стараются объяснить внутреннюю структуру и периодичность в фибриллах. Особого внимания заслуживают две из них: модель Хоземана – Бопаре (рис. 18) и модель Хирле (рис. 19).

В модели (рис. 18) кристаллическая область образуется в результате складывания цепей при кристаллизации. Часть макромолекул может переходить от одного кристалла к другому и оставаться в аморфной области, другая часть возвращается обратно в кристаллит.

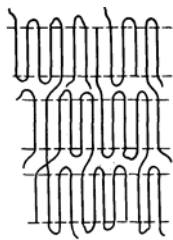


Рис. 18. Модель Хоземана-Бопаре

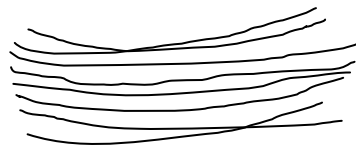


Рис. 19. Модель Хирле

Согласно модели Хирле (рис. 19) кристаллические области образуются в результате параллельной укладки отдельных частей макромолекул. При этом одна и та же макромолекула может либо проходить через несколько кристаллических и аморфных областей, либо выходить наружу через боковую поверхность в другую фибриллу, связывая их таким образом с другими.

Кристалличность полимера определяют по данным рентгеноструктурного анализа, по плотности, в некоторых случаях с использованием ИК-спектра.

## 17.2. Механизм и кинетика кристаллизации полимеров

Согласно современной научной концепции механизм кристаллизации полимера заключается в образовании в аморфной фазе, например, в расплаве, новой кристаллической фазы. В частности, такой процесс протекает по механизму нуклеации (зародышеобразование). Он включает следующие стадии:

- зародышеобразование (нуклеация),
- рост зародышей,
- совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (вторичная кристаллизация).

Следует различать гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Гомогенное зародышеобразование заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже  $T_{пл}$ . Пока не будет достигнут критический размер агрегатов, агрегация обратима, т.е. возникающие агрегаты разрушаются под действием теплового движения. Как только агрегаты достигнут критического размера, агрегация становится необратимой. Температура, при которой образуются устойчивые агрегаты, является температурой кристаллизации ( $T_{кр}$ ) полимера.

Тепловое движение играет в процессе кристаллизации двоякую роль. С одной стороны, она нарушает упорядоченность в расположении макромолекул, а с другой стороны – облегчает переход от ближнего к



дальнему порядку. Скорость образования зародышей при этом определяется лишь  $T_{кр}$  и не зависит от температуры расплава полимера.

Зародыши могут появиться сразу при достижении данной температуры или могут возникать постепенно с определенной скоростью. В первом случае число зародышей не зависит от времени, а во втором случае – существует связь между числом зародышей ( $n$ ) и временем кристаллизации. Эта связь дается уравнением:

$$n = V_3 \cdot t,$$

где  $V_3$  – скорость зародышеобразования,  $t$  – время.

Гетерогенное зародышеобразование происходит благодаря присутствию в жидкой фазе случайных примесей или посторонних микровключений, хаотично расположенных по ее объему. После образования зародышей начинается их развитие в объеме материала.

Рост зародышей может быть одномерным, двумерным и трехмерным. Общая скорость кристаллизации определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста.

О скорости перехода расплава в кристаллическую фазу можно судить по изотермам кристаллизации (рис. 20), т.е. по данным измерения объема полимера во времени, которое производят в дилатометре при постоянной температуре.

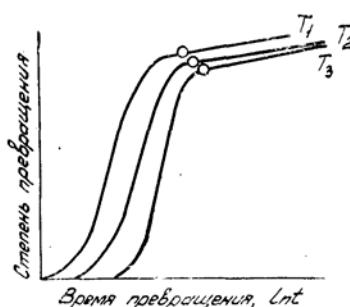


Рис. 20. Изотермы кристаллизации при  $T_1 < T_2 < T_3$

Изотермы состоят из двух частей: S-образной кривой и отрезка, на котором происходит прямолинейное увеличение степени превращения. Процесс, описываемый S-образной кривой, называют первичной кристаллизацией. Точки на кривых указывают моменты завершения первичной кристаллизации и переход к вторичной кристаллизации. В принципе оба процесса протекают одновременно, однако в большинстве случаев первичная кристаллизация протекает значительно быстрее.

Скорость кристаллизации описывается уравнением Аврами:

$$a = 1 - e^{-K_0 t^n},$$

где  $a$  – доля вещества, подвергнувшегося фазовому превращению ко

времени  $t$ ,  $K_0$  – константа скорости кристаллизации,  $n$  – константа, характеризующая типы зародышеобразования и растущих структур для данного вещества,  $n = 1 \div 4$ . Если  $n = 4$ , то это отвечает трехмерному росту пространственной решетки кристалла. При  $n = 3$  формируются пластинчатые (плоские) структуры, а при  $n = 2$  происходит формирование фибриллярных кристаллов.

### 17.3. Влияние различных факторов на кристаллизацию полимеров

На скорость процесса кристаллизации оказывают влияние ряд факторов: молекулярная масса, скорость охлаждения, пластификаторы, сополимеризация, вулканизация, наполнители.

1. На рис. 20 представлена зависимость скорости кристаллизации ( $K_{кр}$ ) полиэтилена от молекулярной массы.

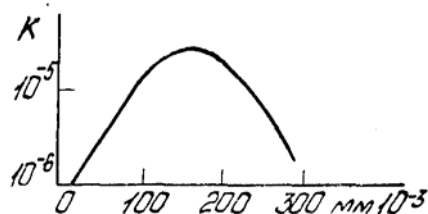


Рис. 21. Зависимость константы скорости кристаллизации полиэтилена от молекулярной массы

Обычно низкомолекулярные вещества кристаллизуются быстрее. Это обстоятельство объясняется соотношением скоростей двух процессов, определяющих кинетику кристаллизации: скорости кристаллизации и явления переноса.

В области относительно низких молекулярных масс скорость кристаллизации контролируется процессом зародышеобразования, который ускоряется по мере увеличения молекулярной массы.

Для высокополимерных гомологов контролирующим процессом становится явление переноса. Скорость их кристаллизации тем ниже, чем выше молекулярная масса.

Переход через максимум определяется некоторым оптимальным соотношением скоростей обоих процессов.

Таким образом, существует некоторое значение молекулярной массы, при котором скорость кристаллизации полиэтилена максимальна.

2. При определенном значении молекулярной массы содержание кристаллической фазы в полимере может значительно изменяться в зависимости от скорости охлаждения расплава. Это можно показать на примере политетрафторэтилена (табл. 13).

Таблица 13

Зависимость степени кристалличности от скорости охлаждения

Скорость охлаждения, град/мин	Закалка в холодную воду	5	1	0,5	0,1
Степень кристалличности, %	44	54	56	58	62

3. С добавлением пластификаторов в полимеры увеличивается гибкость макромолекул и подвижность первичных структур, в результате чего снижается скорость кристаллизации.

4. Звенья сомономеров в сополимере можно рассматривать как факторы, нарушающие регулярность цепей, что снижает суммарную степень кристалличности, а увеличение нерегулярности строения макромолекул, как известно, может совсем исключить кристаллизацию полимера. Так, полиэтилен и полипропилен легко кристаллизуются, и степень кристалличности весьма высока. Однако при сополимеризации этилена и пропилена по мере введения звеньев сомономера в цепь полиэтилена или полипропилена способность к кристаллизации сополимеров уменьшается, и в средней области составов статистические сополимеры этилена и пропилена вообще не способны кристаллизоваться.

5. При вулканизации натурального каучука образуется пространственная сетка в расплаве. Образование пространственной сетки в расплаве создает препятствия для вхождения сегментов полимера в состав кристаллической решетки. Поэтому, чем гуще сетка, тем меньше степень кристалличности. Невулканизированный натуральный каучук при хранении кристаллизуется и твердеет, резина из того же натурального каучука не кристаллизуется при хранении.

6. Наполнители повышают напряжение на границе раздела полимер – наполнитель, тем самым ускоряя процесс зародышеобразования и соответственно повышая общую скорость кристаллизации, но в ряде случаев (активные наполнители в среде эластомеров) наполнитель увеличивает степень сшивания полимера, вызывая замедление кристаллизации за счет снижения скорости роста кристаллов.

#### 17.4. Плавление кристаллов

Плавление кристаллов – это обратный процесс кристаллизации, который происходит с поглощением тепла. За температуру плавления  $T_{пл}$  принимают температуру, при которой происходит плавление кристаллов. На рис. 22 показана зависимость удельного объема кристаллического тела от температуры.

При нагревании до некоторой температуры, близкой к  $T_{пл}$ , начинает возрастать удельный объем, что указывает на начало плавления. Однако при этой температуре полимер до конца не расплавится. При дальнейшем нагревании начнет плавиться другая часть полимера. Только при температуре, большей, чем  $T_{пл}$ , определенной по справочнику, расплавится оставшаяся часть кристаллитов.

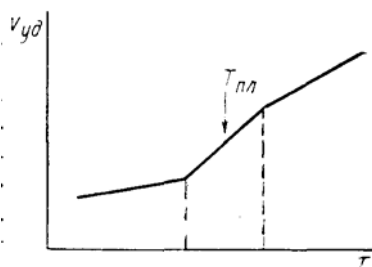


Рис. 22. Зависимость удельного объема от температуры для кристаллического полимера. Пунктиром отмечен интервал температур между началом и концом плавления

Две причины ответственны за наличие интервала температур плавления.

Во-первых, неоднородность структуры. Разные кристаллиты образуются в неодинаковых условиях. Этому способствует разное переохлаждение в разных частях полимера, удаленных по-разному от охлаждающей стенки. Сказывается наличие остаточных напряжений, возникающих в высоковязком расплаве. Кристаллиты, возникающие на поздних стадиях, не имеют возможности свободного роста: возникают стерические препятствия, также увеличивается число дефектов структуры. Все это вместе обуславливает разное количество дефектов в разных кристаллитах.

Во-вторых, разный размер кристаллитов. Чем меньше кристаллит, тем больше доля сегментов, находящихся на поверхности и слабо соединенных с кристаллической решеткой. Это, в свою очередь, приводит к снижению  $T_{пл}$ .

Интервал температур, в котором плавится полимер, может составлять даже десятки градусов.

Температуры плавления и кристаллизации полимеров не совпадают. У полимеров всегда  $T_{пл}$  превышает  $T_{кр}$  на несколько градусов или десятков градусов в зависимости от скорости нагревания или охлаждения.

Температуры плавления некоторых полимеров приведены в табл. 14.

Из приведенных данных видно, что  $T_{пл}$  растет с увеличением полярности элементарных звеньев полимеров, регулярности их строения, которая определяет возможность плотной упаковки и

образования кристаллических структур, и с уменьшением гибкости макромолекул.

Таблица 14

Температуры плавления полимеров

Название полимера	$T_{пл}, ^\circ C$
Полиэтилен	137
Полипропилен	176
Полистирол изотактический	240
Полиметилметакрилат изотактический	160
Полиэтилентерефталат (лавсан)	267
Поливинилхлорид	217
Полиакрилонитрил	317
1,4- <i>цис</i> -полиизопрен (натуральный каучук)	28

### 17.5. Влияние структуры полимера на кристалличность

Химическое строение полимера и его конфигурация, молекулярная масса оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации, в частности, на кинетику зародышеобразования и роста кристаллитов. Повышение энергии когезии полимера приводит к уменьшению энергии зародышеобразования и к увеличению энергии роста кристалла. Определяющее влияние оказывает второй фактор, в результате чего общая скорость кристаллизации снижается.

В качестве примера рассмотрим гибкие полимеры:

1,4-*цис*-полибутадиен,  $T_{кр}=218$  К;

1,4-*цис*-полиизопрен,  $T_{кр}=248$  К;

диметилвинилсилоксан,  $T_{кр}=193$  К.

Влияние заместителей особенно заметно у виниловых полимеров. Так, скорость кристаллизации полиэтилена сопоставима со скоростью охлаждения от  $T_{пл}$  (410–414 К) до комнатной температуры, и при этих условиях полимер практически полностью закристаллизован, т.е. является твердым телом. Полизобутилен в этих условиях находится в ВЭС и кристаллизуется крайне медленно даже при низких температурах.

*Транс*-полимеры кристаллизуются значительно быстрее, чем *цис*-полимеры, и имеют более высокие температуры плавления. Так, *цис*-1,4-полиизопрен при комнатной температуре кристаллизуется чрезвычайно медленно (период кристаллизации составляет несколько суток) и деформируется как высокоэластический материал, а 1,4-*транс*-полиизопрен в этих же условиях представляет собой практически полностью закристаллизованный материал. *Транс*-изомеры имеют более плотную упаковку кристалла и более высокие  $T_{пл}$ .

Наибольшей скоростью кристаллизации характеризуются

линейные макромолекулы. У разветвленных или сшитых полимеров кристаллизуются участки макромолекул, расположенные между узлами сетки или сшивающими связями, поэтому от числа сшивок зависит гибкость участков макромолекул и, следовательно, скорость кристаллизации. По мере увеличения числа сшивок скорость кристаллизации снижается. Аналогично влияет и разветвленность макромолекул.

*Таким образом,* можно отметить общую закономерность: любой тип нерегулярности (сшивки, разветвления) оказывает одинаковое влияние на скорость кристаллизации: при невысоком переохлаждении ускоряет зародышеобразование и замедляет рост кристаллов, а при значительном – замедляет оба процесса. Скорость роста кристаллов более чувствительна к конфигурации цепи, при этом замедляющая роль аномальных звеньев больше, чем сшивок.

## ГЛАВА 18

### ЯВЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

При практическом использовании полимерных материалов весьма важными характеристиками являются их механические свойства. Чтобы правильно прогнозировать изменение свойств полимеров и изделий из них, а следовательно, и правильно направить их свойства при создании этих материалов и изделий, нужно знать закономерности релаксации. Эта глава будет посвящена рассмотрению релаксационных механических свойств полимеров.

Прежде чем мы перейдем к изучению указанных свойств, необходимо уточнить понятие релаксации.

Согласно законам термодинамики, всякий самопроизвольный процесс, проходящий в системе, в конечном итоге приводит систему в равновесное состояние. Если эти условия изменяются, то в системе сразу же начинается процесс перехода в новое состояние равновесия, отвечающее изменившимся внешним условиям.

Явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате теплового движения кинетических единиц, называют *релаксационными*. Процесс развития и снятия высокоэластической деформации полимеров – это релаксационный процесс, и он протекает тем быстрее, чем выше температура, меньше энергия межмолекулярного взаимодействия и размеры элементов структуры.

Рассмотрим протекание релаксационных явлений в аморфных полимерах на примере так называемой *ползучести*.

### 18.1. Явление ползучести полимеров

Если к образцу полимера, взятому в виде прямоугольной полоски, подвесить постоянный груз (второй конец полоски закреплен неподвижно), то с течением времени будет происходить рост удлинения образца (рис. 23).

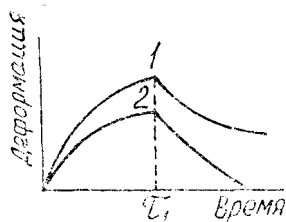


Рис. 23. Кривые ползучести полимеров:  
1 – полимер линейного строения; 2 – полимер сетчатого строения

Увеличение деформации полимера ( $\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$ , где  $l, l_0$  – длина растянутого и исходного образца полимера) под действием постоянной нагрузки называется *ползучестью*.

Кинетика развития ползучести имеет релаксационную природу и связана с проявлением высокоупругих свойств аморфного полимера. Причина этого явления состоит в следующем.

Вследствие гибкости молекулярных цепей тепловое движение в них осуществляется путем непрерывных конформационных превращений. Растягивающее усилие приводит к распрямлению скрученных макромолекул и к связанной с этим перестройке надмолекулярной структуры. Следствием этого является высокоэластическая деформация. Но она имеет какой-то предел и не может развиваться бесконечно, а ведь удлинение в отдельных случаях может продолжаться несколько месяцев и даже лет.

Действительно, характер кривой упругого последействия при достаточно большой продолжительности воздействия силы изменяется – эта кривая все более приближается к прямой линии, указывая тем самым на установление стационарного процесса.

Таким процессом может быть только течение, т.е. развитие необратимых пластических деформаций. Если в момент времени  $t$  прекратить действие растягивающей силы, то растянутый образец начнет постепенно сокращаться, однако он не примет первоначальных размеров, через какой-то промежуток времени он перестанет сокращаться и останется более длинным, чем был до начала растяжения

(кривая 1, рис. 23). Налицо необратимая деформация течения, развившаяся одновременно с обратимой высокоэластической деформацией. Причина развития необратимой деформации заключается в следующем.

В линейном аморфном полимере, находящемся под нагрузкой, через некоторое время установится определенное равновесие между действием постоянного механического напряжения, выпрямляющего скрученные макромолекулы и стремящегося переместить их друг относительно друга, и действием теплового движения, стремящегося скрутить макромолекулы. В результате действия этих двух сил частично выпрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться, в дальнейшем не меняя своей средней степени скрученности, начинается процесс стационарного вязкого течения в напряженном образце.

Таким образом, общая деформация образца, представляемая кривой 1 (рис. 23) состоит из двух слагаемых: обратимой и необратимой деформации. Величина обратимой слагаемой (эластической деформации) достигает определенного значения, зависящего от величины напряжения и модуля эластичности полимера. Вторая же слагаемая деформации будет тем больше, чем больше действует напряжение. Кроме того, она определяется вязкостью среды, т.е. температурой и ММВ.

На рис. 23 показано также поведение полимера, имеющего редкие химические связи между цепными молекулами (кривая 2). Вследствие наличия сетки, связывающей все макромолекулы в одно целое, возможность их взаимного перемещения исключена и вязкое течение при сохранении целостности структуры невозможно. Развивающееся удлинение обусловлено только выпрямлением скрученных линейных участков сетки под действием растягивающего напряжения. Поэтому после установления равновесия между растягивающим действием напряжения и скручивающим действием теплового движения дальнейшая деформация образца прекращается, и удлинение остается постоянным, т.е. устанавливается равновесное состояние.

После прекращения действия силы удлинение постепенно уменьшается до нуля, так как линейные участки сетки вновь скручиваются, и восстанавливается исходное распределение конформаций. Чем больше структурирован полимер, т.е. чем короче линейные участки между узлами сетки, тем меньше величина деформации. Это обстоятельство позволяет определять с помощью подобного рода механических воздействий частоту сетки пространственных полимеров.

Характер кривых упругого последействия существенно изменяется с изменением температуры опыта. Повышение температуры увеличивает энергию теплового движения и ускоряет распрямление и



перемещение гибких макромолекул и их пачек, находящихся в напряженном состоянии. Поэтому с повышением температуры упругое последствие развивается быстрее, а при достаточном охлаждении замедляется настолько, что может стать почти незаметным.

## 18.2. Релаксация напряжения

Другим наглядным примером релаксации в полимере при изменении одного из параметров деформирования является изменение напряжения при сохранении постоянства образца.

Если образец линейного полимера быстро растянуть до определенной длины, то механическое напряжение, требуемое для того, чтобы поддерживать эту длину постоянной, будет с течением времени постепенно убывать. Сказанное иллюстрируется рис. 24.

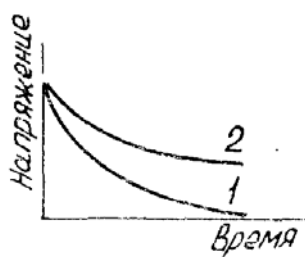


Рис. 24. Зависимость напряжения от времени:  
1 – полимер линейного строения; 2 – полимер сетчатого строения

Наблюдаемое уменьшение напряжения в образце обусловлено следующими причинами.

При быстром растяжении образца его структура не успевает измениться, так как цепные макромолекулы не могут мгновенно распрямиться или переместиться друг относительно друга под действием силы. Поэтому растяжение происходит не только за счет распрямления цепных макромолекул или их пачек, но и за счет деформации валентных углов или изменения межатомных расстояний в макромолекулах. Такие изменения естественно требуют очень большого деформирующего усилия, значительно превышающего усилие, необходимое для раскручивания макромолекулы.

Чем быстрее растягивается полимер, тем меньше успевают выпрямиться или перегруппироваться отрезки цепных молекул. Следовательно, тем выше напряжение в образце при одном и том же значении удлинения. Так как модуль упругости есть отношение  $d\sigma/d\varepsilon$ , то чем больше скорость деформации, тем выше модуль упругости, или другими словами: при увеличении скорости растяжения образца он становится как бы более жестким.

В растянутом образце под действием теплового движения

постепенно происходит перегруппировка сегментов макромолекул – самопроизвольный процесс, приводящий образец в новое равновесное состояние, соответствующее новым внешним условиям. Эти перегруппировки сегментов макромолекул приводят прежде всего к постепенному восстановлению исходных расстояний между атомами и валентных углов в них. Это становится возможным вследствие того, что происходит постепенный переход от более свернутых к более вытянутым конформациям макромолекул и их пачек. Деформация связей (энергетический фактор) постепенно заменяется новым расположением кинетических единиц, новой формой макромолекул (энтропийный фактор). Этот процесс приводит к значительному уменьшению усилия, удерживающего образец при заданном удлинении. При достаточно большой длительности действия напряжения тепловое движение, встречая все меньшее сопротивление растягивания нагрузки, начнет постепенно скручивать распрямленные макромолекулы. Этот процесс скручивания растянутых цепных макромолекул будет сопровождаться как бы «проскальзыванием» их относительно друг друга, т.е. деформацией течения. В результате перемещения макромолекул напряжение, необходимое для поддержания заданного удлинения, будет продолжать уменьшаться. Следствием всех происшедших перегруппировок структуры полимера является необратимое изменение формы образца, соответствующее заданному удлинению.

Если образец линейного полимера освободить из зажимов растягивающего устройства еще до того, как он полностью отрелаксирует, образец частично сократится, но не до конца. Восстановление формы будет тем более полным, чем меньше успели развиваться процессы вязкого течения во время действия напряжения. Подобно процессу упругого последействия процесс релаксации напряжения развивается тем быстрее, чем выше температура и чем слабее ММВ, определяемые химическим строением полимера.

Для пространственного полимера вязкое течение невозможно, и поэтому релаксация напряжения в нем происходит только до какого-то определенного значения напряжения (кривая 2, рис. 1). Чем чаще сетка пространственного полимера, тем больше это предельное значение напряжения. Вследствие отсутствия вязкого течения образцы пространственных полимеров после разгрузки полностью восстанавливают свою форму с течением времени, независимо от длительности процесса релаксации напряжения.

Напряжение во времени изменяется по экспоненциальному закону. Этот закон известен как закон релаксации напряжения Максвелла. По этому закону можно подсчитать величину напряжения в образце в любой момент времени  $t$ , зная величину первоначального

напряжения  $\sigma_0$  и время релаксации  $\tau$ . Приняв  $\tau = t$ , получим  $\sigma = \sigma_0 / e$ . Из этого уравнения следует, что время релаксации характеризует продолжительность процесса, в течение которого первоначальное  $\sigma$  уменьшается в  $e$  (2,72) раз.

### 18.3. Упругий гистерезис

Выше мы уже рассмотрели качественную картину ползучести и релаксации напряжения в аморфных полимерах в ВЭС, ниже рассмотрим для них зависимость нагрузка – удлинение. Релаксационный характер деформации проявляется в том, что кривые нагружения и разгрузки, как правило, не совпадают (рис. 25).

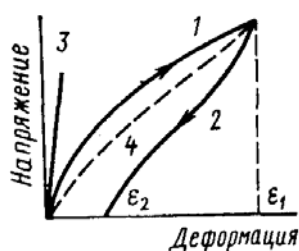


Рис. 25. Петля гистерезиса аморфного линейного полимера (кривая 1–2), кривая 4 – равновесная, прямая 3 – твердое низкомолекулярное тело

Если прилагать к образцу линейного аморфного полимера постепенно увеличивающееся механическое напряжение, а затем уменьшать его с той же скоростью, то образец сначала будет деформироваться, а затем восстанавливать исходную форму.

Если бы развитие деформации происходило одновременно с приложением напряжения, то при одних и тех же значениях напряжения величины деформации при возрастании и убывании напряжения были бы одинаковы, как это наблюдается в случае гукской деформации твердого тела (прямая 3, рис. 25). Однако вследствие релаксационных процессов значения деформации при увеличении нагрузки не соответствуют тем же значениям нагрузки при ее убывании (кривая 1–2 рис. 25). При быстром возрастании нагрузки приращение деформации меньше, чем оно могло бы быть при более медленном увеличении нагрузки. При быстром убывании нагрузки уменьшение деформации меньше, чем оно могло бы быть при медленном убывании нагрузки. Таким образом, значения деформации, отложенные на кривой 1–2 (рис. 25) не являются равновесными, а отстают от них. Это естественно, так как для перегруппировки макромолекул необходимо определенное время. Зависимость, представленная на кривой 1–2 (рис. 25), получила название *петли гистерезиса*.

Как видно из этого же рисунка, кривая убывания деформации при

понижении нагрузки не возвращается в начало координат, и нулевому значению нагрузки соответствует вполне определенное значение деформации, которую формально можно считать необратимой, *остаточной*. Однако, проследив за разгруженным образцом некоторое время, можно убедиться, что эта остаточная деформация постепенно убывает. Если весь цикл нагружения – разгружения образца был проведен настолько быстро, что при этом не успело развиваться вязкое течение, то «остаточная» деформация полностью исчезает. Эту деформацию называют также *кажущейся остаточной деформацией*.

Форма и площадь петли гистерезиса зависят от скорости увеличения (убывания) напряжения и температуры. На рис. 26 представлена зависимость деформации от скорости нагружения и температуры.

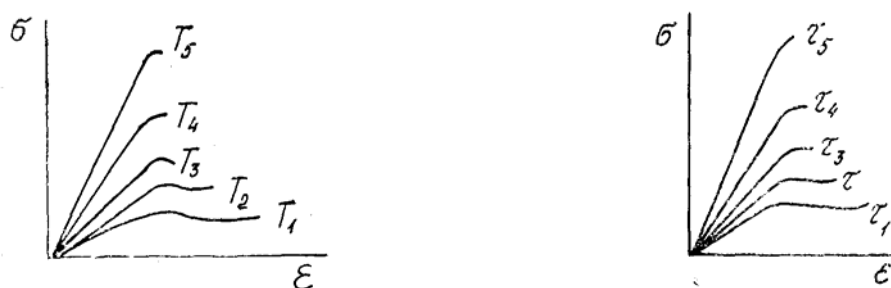


Рис. 26. Зависимость нагрузка – деформация при изменении температуры ( $T_1 > T_2 > \dots > T_5$ ) и времени воздействия силы ( $\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_5$ )

Из рис. 26 следует, что чем медленнее увеличивается нагрузка, тем меньше будут различаться величины деформации при возрастании и убывании напряжения. При этом значения деформации сравнительно велики. Очевидно, за то сравнительно большое время, в течение которого нагрузка возрастала от 0 до максимального значения, в полимере успели развиваться все соответствующие новому нагруженному состоянию конформационные переходы макромолекул. Точно также при медленном убывании нагрузки макромолекулы успевают скрутиться до момента полного снятия нагрузки.

Если тот же полимер подвергать действию быстро возрастающей и быстро убывающей нагрузки (время действия силы мало), то величина развивающейся деформации будет небольшой. Только при каких-то промежуточных значениях скорости возрастания и убывания нагрузки можно наблюдать максимальное значение деформации при нагружении и разгрузении.

Аналогичное влияние на величину деформации оказывает температура при постоянной скорости приложения нагрузки. Так, повышение температуры приводит к увеличению кинетической

подвижности сегментов и макромолекул, к увеличению скорости конформационных переходов. Как следствие этого, высокоэластическая деформация развивается быстрее, и при определенных значениях температуры значения ее при нагружении и разгрузении будут практически совпадать.

При понижении температуры подвижность участков цепных молекул резко ограничивается и замедляется вследствие увеличения вязкости системы. При какой-то определенной для данного полимера температуре действующая сила уже не сможет раскрутить макромолекулы и их пачки. Деформация, развивающаяся при этом, определяется только изменениями межзатомных расстояний и валентных углов в макромолекулах, и ее значения полностью совпадают при нагружении и разгрузении. Такая деформация характерна для твердых тел и имеет энергетическую природу. Только при каких-то промежуточных значениях температуры, когда деформация образца происходит с заметной скоростью, но с запаздыванием по отношению к изменению напряжения, величина деформации достигает максимальной величины. Очевидно, это происходит при той температуре, когда уже появляется некоторая кинетическая подвижность участков макромолекул, но они еще ограничены сравнительно высокой вязкостью системы и конформационные переходы затруднены.

*Таким образом*, скорость приложения нагрузки и температура оказывают сходное влияние на величину деформации и, следовательно, на явление гистерезиса. Это связано с тем, что при упругом гистерезисе важно только соотношение скоростей внешнего воздействия, с одной стороны, и структурных перегруппировок – с другой. Каким же образом достигнуто это соотношение – изменением скорости внешнего воздействия или изменением температуры не столь существенно.

#### **18.4. Релаксационные явления при периодических силовых воздействиях**

В реальных условиях полимеры подвергаются часто действию переменных по величине и по скорости приложения нагрузок, т.е. могут находиться в условиях периодических воздействий. А поскольку периодические силовые воздействия есть не что иное, как повторение циклов деформации, то они должны быть связаны с релаксационными явлениями в полимерах.

Известно, что любое периодическое воздействие можно представить суммой синусоидальных воздействий определенных частот и амплитуд. Предположим, что механическое воздействие на аморфный полимер изменяется по закону:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t,$$

где  $\sigma_0$  – амплитуда напряжения,  $\omega$  – круговая частота ( $\omega = 2\pi/T$ , где  $T$  – период колебаний напряжения),  $t$  – время.

Экспериментально было установлено, что после небольшого числа циклов действия такого напряжения на полимер деформация его также начинает изменяться по аналогичному закону:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \varphi),$$

где  $\varepsilon_0$  – амплитуда деформации,  $\varphi$  – угол сдвига фаз между напряжением и деформацией.

При периодическом воздействии сил в каждом отдельном цикле развиваются все описанные гистерезисные явления, которые могут быть охарактеризованы площадью соответствующей петли.

Рассмотрим несколько следующих друг за другом циклов нагружения и разгрузки (рис. 27).

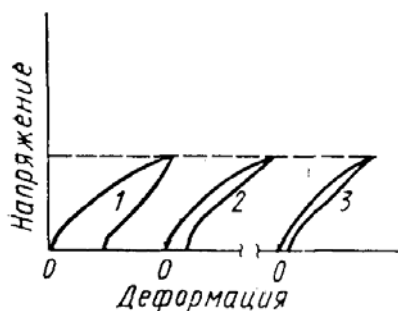


Рис. 27. Упругий гистерезис при циклических нагрузках.  
После некоторого числа циклов площадь петли стабилизируется

После первого цикла остается какое-то удлинение (кажущаяся остаточная деформация), которое не успевает исчезнуть, и второй цикл деформации начинается при большей длине образца. После второго цикла величина кажущейся необратимой деформации увеличивается, но уже немного. Через несколько циклов значение кажущейся необратимой деформации стабилизируется, и петля примет устойчивую эллиптическую форму (рис. 27). Площадь этой петли ( $S = \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \sigma_0 \sin \varphi$ ) при периодических воздействиях зависит от величины амплитуд напряжения, деформации и угла сдвига фаз. Чем больше  $\varphi$ , тем больше потери механической энергии в процессе деформации. В свою очередь  $\varepsilon_0$  и  $\varphi$  зависят от температуры и скорости воздействия силы (частоты  $\omega$ ).

При достаточно низких температурах скорость перегруппировки кинетических элементов макромолекул ничтожно мала, изменения

конформаций макромолекул в этих условиях не происходит, а деформация полимера является следствием только изменения валентных углов и длин связей в макромолекулах под действием механической нагрузки. Этот вид деформации развивается практически мгновенно и наблюдается совпадение на фазе изменений  $\sigma$ ,  $\epsilon$ , т.е. угол сдвига фаз в области низких температур равен нулю.

При более высоких температурах скорость приложения сил при той же частоте циклического воздействия оказывается уже недостаточно большой по сравнению со скоростями структурных перегруппировок, поэтому наряду с обычной упругой деформацией начинает развиваться высокоэластическая деформация, обусловленная конформационными переходами макромолекул, их раскручиванием. Пока скорость конформационных переходов отстает от скорости нарастания силы, наблюдается отставание по фазе деформации от напряжения. По мере увеличения температуры скорость структурных перегруппировок в полимере все более превышает скорость нарастания нагрузки, и угол сдвига фаз, достигнув максимального значения, начинает постепенно уменьшаться до 0.

### 18.5. Релаксационные явления в стеклообразных полимерах

Релаксационные свойства стеклообразных полимеров накладывают характерный отпечаток на их деформационные характеристики. Стеклование наступает, когда энергия теплового движения полимера уже не способна преодолеть силы взаимодействия между участками макромолекул. Благодаря свернутой конформации макромолекул аморфных полимеров при уменьшении подвижности их звеньев и сегментов неизбежно сохраняется рыхлость их упаковки после стеклования, и эта рыхлость тем больше, чем меньше гибкость макромолекулы.

Полимерные стеклообразные тела способны к большим деформациям при воздействии значительных по величине напряжений. Подтверждением сказанного служит рис. 28.

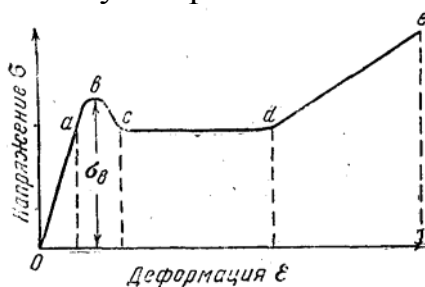


Рис. 28. Кривая растяжения аморфного стеклообразного полимера

Как видно из рис. 28, существуют три характерные области на

кривой деформации аморфного стеклообразного полимера. Первая область характеризуется пропорциональной зависимостью между напряжением и удлинением, причем угол наклона прямой к оси абсцисс (модуль упругости материала) велик. Здесь соблюдается закон Гука и деформация упруга, обратима и мала. Когда величина напряжения достигнет значения, равного силе ММВ, то ввиду наличия пустот произойдет преодоление сил взаимодействия между макромолекулами, и в полимере разовьется высокоэластическая деформация. В районе перехода от области I к области II появляется характерный максимум, соответствующий нулевой скорости изменения напряжения в образце полимера.

Исследование расположения цепных молекул и их формы в растянутом полимерном стекле ясно показывает, что на второй стадии растяжения происходит выпрямление и ориентация макромолекул в направлении растяжения, т.е. процесс развития высокоэластической деформации. Однако полимер находится в стеклообразном состоянии, энергии теплового движения недостаточно для преодоления энергии взаимодействия между макромолекулами и для их скручивания, чем вызвана кажущаяся необратимость деформации на второй стадии растяжения. Таким образом, фиксированное расположение макромолекул в полимере при недостаточной интенсивности теплового движения кинетических единиц (ниже  $T_{ст}$ ) может быть нарушено только действием значительных по величине механических напряжений. Поэтому высокоэластическую деформацию стеклообразных полимеров называют вынужденной высокоэластической деформацией, а само явление – вынужденной эластичностью. Это явление характерно только для полимеров. Максимум на кривой (рис. 28) соответствует образованию на растягиваемом образце участка со значительно уменьшенным поперечным сечением, так называемой шейки. Область **вс** – область спада напряжения соответствует образованию «шейки», область **сд** соответствует удлинению «шейки» за счет соседних более толстых участков. В точке **д** образование «шейки» заканчивается, т.е. толщина всего образца стала равной толщине «шейки». Область **де** соответствует дальнейшей деформации образца уменьшенного сечения.

Причина спада напряжения в момент образования «шейки» и начало вынужденной деформации заключается в следующем.

Как указывалось выше, полимерные стекла не являются равновесными системами, в них при любой температуре существуют внутренние напряжения, которые не могут релаксировать из-за высокой вязкости и малой подвижности «замороженных» макромолекул. Но так как это перемещение под действием силы началось при появлении вынужденной эластичности, внутренние напряжения начинают способствовать перемещениям сегментов, ускорять их и вносить свой



вклад в перестройку структуры материала.

Величину напряжения, при котором вынужденная высокоэластическая деформация достигает максимального значения, называют пределом вынужденной эластичности ( $\sigma_v$ ).

Величина предела вынужденной эластичности зависит от скорости деформации и от температуры, что указывает на ее релаксационный характер. Чем больше скорость деформации, тем больше напряжение, вызывающее вынужденную эластичность. С другой стороны, чем выше температура (чем ближе она к  $T_c$ ), тем меньше величина  $\sigma_v$ .

Следует заметить, что способность стеклообразного полимера к вынужденной высокоэластической деформации определяется соотношением двух показателей: величины  $\sigma_v$  и прочности полимера ( $\sigma_{пр}$ ). Обе эти величины зависят от температуры и возрастают с ее понижением, но с разной скоростью (рис. 29).

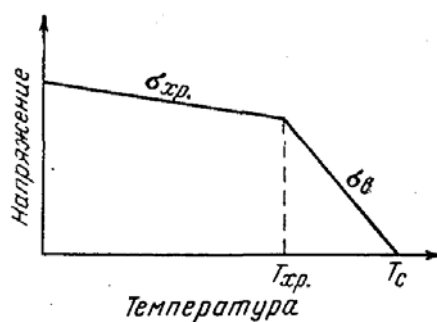


Рис. 29. Температурная зависимость  $\sigma_v$  и  $\sigma_{пр}$  стеклообразного полимера

Температура, соответствующая равенству  $\sigma_v = \sigma_{пр}$ , получила название температуры хрупкости  $T_{хр}$ . Ниже этой температуры полимер теряет все те преимущества, связанные с гибкостью макромолекулы, которые отличают его от других материалов. В температурном интервале  $T_c - T_{хр}$  полимерные стекла не будут являться хрупкими.

## 18.6. Релаксационные явления в кристаллических полимерах

Характер влияния кристаллических структур в полимерах на механические свойства удобно проследить, как это мы делали и раньше, по зависимости нагрузка – удлинение для кристаллических полимеров. На рис. 30 показана кривая растяжения кристаллического полимера. Как видно, на кривой «нагрузка – удлинение кристаллических полимеров» можно выделить три характерные области. В области I деформация пропорциональна удлинению и происходит в основном за счет деформации аморфной части полимера. Структура материала таким образом не меняется.

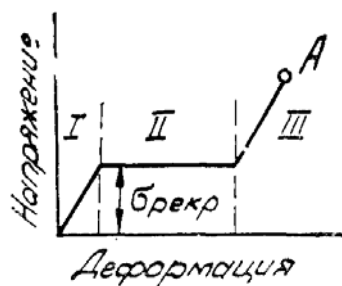


Рис. 30. Кривая растяжения кристаллического полимера

В точке перегиба (переход от области I к области II) в деформируемом образце возникает один или несколько утонченных участков – «шейки», которые быстро растут. При этом происходит резкое уменьшение поперечного сечения перешедших в «шейку» участков образцов. К концу II области весь рабочий участок образца переходит в «шейку». Далее (область III) деформируется уже новый материал – «шейка», модуль его резко возрастает, удлинение падает и вскоре наступает разрыв образца.

На стадии роста «шейки» происходит ориентация кристаллов в направлении растяжения, разрушение тех кристаллических областей, которые оказались расположенными перпендикулярно направлению растяжения, и рост новых кристаллов, ориентированных по направлению растяжения.

Процесс плавления (разрушения) существующих в полимере кристаллов под действием механических напряжений и образование новых кристаллов, ориентированных в направлении растяжения, называется процессом *рекристаллизации*. Напряжение, соответствующее перегибу на кривой  $\sigma$ - $\epsilon$ , называется напряжением кристаллизации.

Релаксационные явления могут сильно менять вид кривых  $\sigma$ - $\epsilon$  для кристаллических полимеров. Снижение температуры или уменьшение времени действия силы (увеличение скорости деформации) может привести к хрупкому разрушению материала, т.е. процесс рекристаллизации протекать не будет. Вид кривых при этом похож на вид соответствующих кривых деформации аморфных полимеров при снижении температуры или повышении скорости действия силы (рис. 31).

При медленной деформации или высокой температуре кристаллический полимер может деформироваться как однородный материал, так как все кристаллические структуры в нем успевают переориентироваться в направлении растяжения. В этом случае «шейка» может вообще не образоваться.

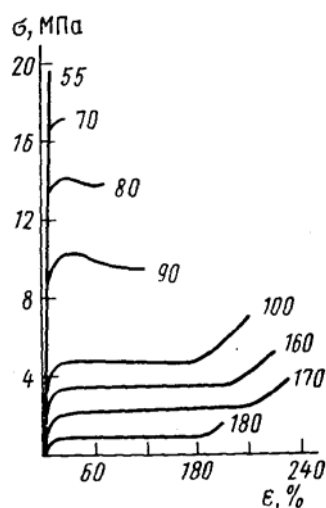


Рис. 31. Кривые растяжения изотактического полистирола при различных температурах

**Итак**, процесс структурной перестройки вещества при переходе из одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий называется *релаксацией*. В этом смысле высокоэластическая деформация, в ходе которой происходит перестройка структуры образца, является релаксационным процессом. Для полимеров характерен целый комплекс релаксационных механических свойств. Наиболее распространены следующие четыре способа исследования релаксационных явлений: релаксация напряжения, ползучесть, кривая напряжение – деформация, многократные циклические деформации.

## ГЛАВА 19 НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Достоверно известно, что свойства полимеров в значительной степени определяются надмолекулярной структурой. Знание закономерностей формирования надмолекулярной структуры (НДС) как при синтезе, так и в процессе их переработки, позволит выбрать рациональный режим переработки полимеров в изделия.

Под термином НДС понимают любые упорядоченные структуры, образованные в результате различной укладки макромолекул.

### 19.1. Надмолекулярная структура аморфных полимеров

Ранее считалось, что аморфные полимеры представляют собой конгломерат хаотически перепутанных макромолекул. Впервые вопрос

об упорядоченном расположении цепей в аморфных полимерах был поставлен в 1957 г. В.А. Каргиным, Г.Л. Слонимским и А.И. Китайгородским. Эти ученые предположили две модели молекулярной организации полимеров, которые в дальнейшем получили название НДС: глобулы – свернутое в спираль состояние макромолекулы и пачки – развернутое состояние (рис. 32).

Кстати, глобулярную структуру имеют фенолформальдегидные, эпоксидные, силиконовые и другие смолы. Размеры глобул порядка  $10\text{--}1000 \text{ \AA}$ .

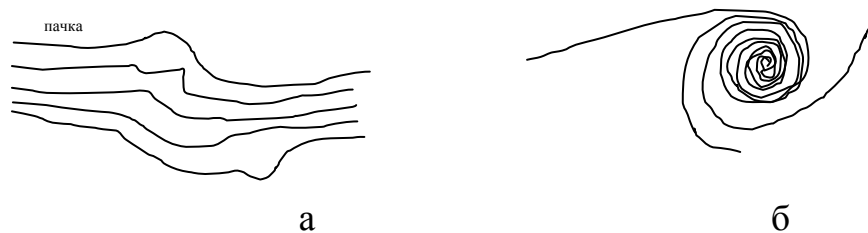


Рис. 32. Модель пачки (а) и глобулы (б)

При глобулярном строении сильное внутримолекулярное взаимодействие и слабое ММВ приводит к потере высокоэластичности и появлению хрупкости. Обычно глобулы не позволяют идти дальнейшей агрегации молекул.

Пачки, в результате довольно большого межмолекулярного взаимодействия, агрегируют с образованием *фибрилл* или *дендритов*, сохраняя свою форму. Поперечные размеры фибрилл порядка  $30\text{--}500 \text{ \AA}$ , а протяженность их до 2 мкм.

При температуре выше  $T_c$ , когда подвижность макромолекул и пачек велика, последние сливаясь друг с другом, образуют полосатые структуры. Это характерно для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

Однако глобулярно-пачечная модель аморфных полимеров подвергается критическому пересмотру. Ученый Пех, изучая структуру аморфных полимеров, предложил доменную модель. Домены – образования макромолекул, имеющих складчатую конформацию, соединяются между собой с помощью проходных цепей. Размер домена  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, не вошедших в домены. По Пеху существует три типа доменов: глобулы, пачки, мицеллы.

Идея Пеха получила дальнейшее развитие в работах С.А. Аржанова, Н.Ф. Васильева, В.А. Кабанова, которые считают, что аморфные полимеры построены из плотно упакованных фибрилл,

состоящих из складчатых доменов, соединенных проходными цепями.

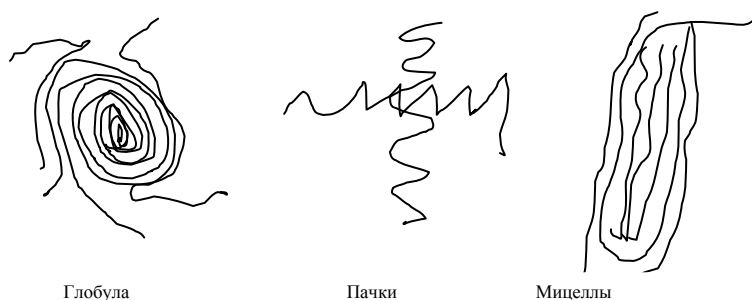


Рис.33. Надмолекулярные структуры по Пеху

Лодже предложил кластерную модель строения аморфных полимеров. При этом под кластером он понимал области с более плотной упаковкой макромолекул и их частей. Аморфный полимер рассматривают как совокупность некристаллизующихся кластеров, находящихся среди менее упорядоченных и более рыхлых областей (проходных цепей). Кластер может состоять из макромолекул, имеющих складчатую конформацию (типа доменной структуры Пеха), так и из развернутых элементов полимерных цепей, не образующих складок.

Характер расположения цепей в кластерах определяется структурой полимера на молекулярном уровне, т.е. химическим строением повторяющегося звена, молекулярной массой, степенью разветвленности макромолекул, наличием сетки зацеплений. Если подвижность цепи, молекулярная масса линейных полимеров или расстояние между узлами для сетчатых полимеров достаточно высоки для образования складчатой конфигурации, 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 палочки.

Кластеры в дальнейшем способны агрегировать в фибриллы и дендриты.

## 19.2. Надмолекулярная структура кристаллических полимеров

Установлено, что для кристаллических полимеров характерен большой набор структурных элементов, характеризующих различные уровни надмолекулярной организации.

Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются: кристаллиты, монокристаллы, фибриллы, сферолиты.

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 из элементарных ячеек и, так же как и кристаллит, характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей. По строению монокристаллы можно разделить на три вида: пластинчатые, фибриллярные, глобулярные.

Пластинчатые монокристаллы состоят из тонких пластинок. Эти пластины называют *ламелями*. Ламели могут компоноваться в различных вариантах, образуя разные морфологические формы: полые пирамиды, звездообразные, дендриты.

Фибриллярные кристаллы образуются из микрофибрилл (агрегаты параллельно упакованных цепей), которые построены либо из выпрямленных цепей, либо из цепей складчатой конформации. Примером полимера с такой структурой может служить целлюлоза.

В глобулярных кристаллах узлы решетки образованы макромолекулами в глобулярной конформации. Такие кристаллы характерны для биополимеров.

*Сферолиты* – это поликристаллические структуры, обладающие симметрией относительно центра (рис. 34), из которого и начинается рост структуры, как правило, путем соединения ламелей одинаковой ориентации. Сферолиты разделяют на радикальные и кольцевые.

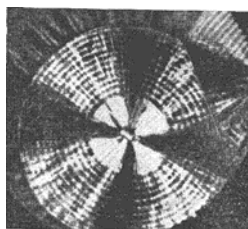


Рис. 34. Кольцевой сферолит

### **19.3. Взаимосвязь надмолекулярных структур с физико-механическими свойствами полимеров**

В настоящее время влияние НДС на свойства полимеров является общепризнанным. Физико-механические свойства, стойкость к растрескиванию, износостойкость полимеров определяется их НДС. При этом на свойства полимеров влияют тип и размер структуры, а также условия испытания полимеров.

Влияние типа структуры на свойства полимеров подтверждается следующими экспериментальными данными. Прочность при растяжении образцов гуттаперчи и полипропилена с различными НДС изменяется от

100 до 420 кг/см<sup>2</sup> и от 140 до 770 кг/см<sup>2</sup>. При этом относительное удлинение изменяется от 240 до 500 % и от ничтожно малых значений до 900 % соответственно.

Механические свойства полиарилата существенно изменяются в зависимости от строения полимера (глобулярного или фибриллярного). В табл. 15 приведены свойства полиарилата глобулярного и фибриллярного строения.

Исследования показали связь размеров сферолитов с механическими свойствами полимеров: в отличие от крупносферолитных образований наличие мелкосферолитной структуры улучшало качество полимеров. Так, образцы полиамида П-68, сферолитные образования которых имели размер 2–3 мк, характеризовались наибольшей износостойкостью.

Таблица 15

Свойства полиарилата глобулярного и фибриллярного строения

Свойства полимера	Глобулярный	Фибриллярный
Молекулярная масса	28000	28000
Температура размягчения, °С	270	290
Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	640	740
Относительное удлинение при разрыве, %	10–20	50–80
Удельная ударная вязкость, кг·см/см <sup>2</sup>	2–3	6–10

Кристаллические пленки мелкосферолитной структуры в отличие от кристаллических пленок крупносферолитного строения характеризуются большими значениями прочности и относительного удлинения.

**Таким образом,** в полимерах существуют различные по типам и размерам НДС. Наличие крупных образований снижает физико-механические свойства, приводит к преждевременному разрушению полимерных образцов в условиях эксплуатации при различных механических воздействиях.

Была выявлена связь между размерами НДС и прочностью полимеров в зависимости от условий испытаний полимеров. Так, образцы полимеров с однородной мелкосферолитной структурой характеризовались повышенной прочностью при растяжении только при низких скоростях деформации. Это, вероятно, объясняется лабильностью мелких сферолитов, успевающих перестраиваться в процессе деформации, в то время как крупные сферолиты при деформации разрушаются. При высоких скоростях деформации повышенными значениями прочности характеризуются образцы полимеров с крупносферолитной структурой.

## 19.4. Регулирование надмолекулярной структуры полимеров

Изменяя условия полимеризации и переработки полимеров, можно существенно влиять на их механические свойства. Установление взаимосвязи между НДС полимеров и их механическими свойствами потребовало решения задачи направленного регулирования НДС для получения полимерных материалов с оптимальными свойствами.

Регулирование НДС достигается различными методами. Одним из путей является изменение параметров переработки, а также введение активных структурообразователей (зародышей центров кристаллизации). Последний метод является эффективным в случае регулирования НДС кристаллизующихся полимеров.

В настоящее время структурообразователи широко применяются при изготовлении полимерных изделий из полиолефинов, полиамидов, полиформальдегида и др. полимеров.

В качестве структурообразователя применяют окислы и сульфиды металлов, более высокоплавкие аморфные и кристаллические полимеры и другие вещества, вводимые в небольших количествах (0,5–1 %).

Структурообразователи не растворяются в полимере, химически не взаимодействуют с ним и имеют более высокую  $T_{пл}$ .

Механизм действия таких веществ заключается в укладке агрегатов пачек в процессе кристаллизации на структурообразователь.

Впервые модифицирование было применено при переработке полиформальдегида, введение в гранулы которого небольшого количества оксида титана приводило к образованию в изделиях однородной мелкокристаллической структуры. Позднее было обнаружено, что введение  $TiO_2$  в процессе экструзии полипропилена также приводит к образованию мелкокристаллической структуры в пленке. Следовательно, введение структурообразователя приводит к получению полимеров с однородной структурой.

Было обнаружено, что полимеры, содержащие структурообразователи, характеризуются перерабатываемостью в более широком интервале температур, повышенной теплостойкостью и улучшенными механическими свойствами. Так, введение в процессе полимеризации  $\epsilon$ -капролактама оксида алюминия, талька увеличивало в 2–3 раза стойкость образцов при фрикционном износе; введение оксида титана, талька, графита – увеличивало предел прочности; введение оксида алюминия или оксида свинца повышало удельную ударную вязкость.

Введение структурообразователей в полиолефины привело к облегчению переработки полимеров – к возможности снижения температуры, давления впрыска, сокращению продолжительности литьевого цикла до 25 %, а также к уменьшению внутренних



напряжений в готовых изделиях, снижению брака в виде раковин, коробления и др. Особенно это проявляется при изготовлении изделий сложной конфигурации, а также в изделиях со значительной толщиной.

Совместное применение структурообразователей и пластификаторов привело к упорядочению структуры и дополнительному упрочнению материала.

Введение структурообразователей осуществляется не только в кристаллические, но и в аморфные полимеры. При этом введение добавок в аморфные полимеры, такие как полиарилаты, приводит к заметному изменению НДС и возникновению однородных глобул, складывающихся в цепочки.

Изменением температурно-временного режима кристаллизации можно регулировать размеры НДС полимеров. Так, изменяя параметры процесса переработки, а именно, увеличивая температуру расплава и время выдержки при данной температуре, уменьшают количество зародышей и тем самым увеличивают размеры сферолитов, образующихся при охлаждении расплава.

Введение в композицию наполнителей, антиоксидантов также влияет на НДС полимеров. Введение 0,5 вес. % наполнителя приводит к значительному уменьшению размеров сферолитов, образуя прослойки между сферолитами. Наполнитель может ухудшать свойства полимера. Это подтверждается пониженными деформационными характеристиками образцов поли-ε-капроамида, наполненного 20 % каолина по сравнению с ненаполненными образцами.

Введение оксидантов влияет не столько на размер сферолитов (например, введение в полиамид неозона Д вызывает образование плотной мелкосферолитной структуры), но и на их совершенство и плотность упаковки.

Пластификаторы оказывают различное влияние на структурообразование в полимерах. В одних случаях, введение пластификаторов приводит к созданию наиболее прочных НДС, и этому соответствует максимальная прочность полимера (например, при введении 0,5 % третбутилфосфата в поливинилхлорид возникает однородная мекосферолитная структура). В других случаях, пластификаторы, увеличивая подвижность макромолекул, могут ускорить процесс кристаллизации полимера и вызвать образование крупносферолитной НДС. В результате повышается хрупкость полимера.

В случае плохой совместимости пластификатора с полимером, введение даже небольшого количества пластификатора приводит к существенному изменению физико-химических свойств полимера. Это связано с тем, что молекулы пластификатора в этом случае располагаются не среди полимерных цепей, а на границе между НДС,

препятствуя тем самым росту кристаллов.

Кроме вышеуказанных способов регулирования НДС может быть осуществлено:

- применением поверхностно-активных веществ, влияющих на размеры и форму структурных образований;
- химической модификацией полимера (прививкой сополимера можно задержать процесс формирования НДС на ступенях, соответствующих оптимальным механическим свойствам полимера;
- смешением полимеров;
- обработкой поверхности готовых изделий ультразвуком, приводящей к ориентации фибриллярной структуры поверхностного слоя, что значительно повышает модуль упругости (это зафиксировано в изделиях из поликарбоната).

### **19.5. Влияние переработки на изменение надмолекулярной структуры полимеров**

На характер НДС полимеров большое влияние оказывают термические режимы их формирования и механическое воздействие на полимер в процессе переработки. Так, изменяя условия формирования можно видоизменять НДС полимера, что может привести к значительному улучшению их физико-химических и физико-механических свойств.

При экструдировании пленок из полиэтилена отчетливо обнаружена ленточная структура, при этом ленты располагаются в плоскости, перпендикулярной экструзии. Это соответствует предположению, согласно которому зародыши сферолитов располагаются вдоль направления линии экструзии; при этом сферолиты могут расти в направлении, перпендикулярном направлению потока. Отмечена также зависимость размеров сферолитов полипропилена от режимов экструзии с пленков вытяжкой. Установлено, что сферолиты в экструдатах и литьевых блоках располагаются слоями различной толщины.

Влияние параметров процесса переработки на образование «новой» НДС подтверждается, например, образованием в поликапролактаме при переработке его на термопластавтомате однородной мелкосферолитной структуры, а при прессовании на гидравлическом литьевом прессе – крупных структурных образований.

Наглядно представления о влиянии условий переработки материала на изменение НДС дает образование глянца полипропиленовой пленки. Так, повышение температуры переработки приводит к уменьшению размеров сферолитов. Последнее приводит к улучшению глянца пленок.

Следует особо отметить, что возможность направленного регулирования физико-механических свойств полимеров, связанная с созданием однородной НДС, ограничивается несовершенством существующих конструкций машин, например, экструдеров.

Как было показано выше, макромолекулы во всех состояниях полимеров всегда более или менее упорядочены. Даже в аморфных полимерах агрегация отдельных пачек может приводить к ярко выраженным внешним структурам дендритного типа.

При кристаллизации полимера пачечной структуры сначала происходит фазовое превращение первого рода в пределах пачек с образованием кристаллических лент, а затем в многостадийном процессе дальнейшего упорядочения закристаллизованных пачек образуются внешние НДС – фибриллы или пластины, сферолиты и единичные кристаллы.

Сферолитные образования в кристаллических полимерах являются вторичными, возникающими в тех случаях, когда образование правильных объемных кристаллов из более мелких структурных элементов по какой-либо причине затруднительно.

*Таким образом*, процесс структурообразования в полимерах, вызванный гибкостью больших асимметричных макромолекул, высоким внутри- и межмолекулярным взаимодействием и стремлением системы к равновесию с минимальной энергией, является весьма сложным многостадийным процессом. Результат его зависит как от свойств самих полимерных молекул, так и от внешних условий, которые определяют структуру полимера.

## ГЛАВА 20

### РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

#### 20.1. Общие сведения о растворах полимеров

Растворы полимеров в низкомолекулярных жидкостях нашли широкое применение в виде растворов (лаки, клеи, пластифицированные полимеры). С другой стороны – изучение свойств растворов полимеров позволяет охарактеризовать свойства полимеров (молекулярную массу, форму макромолекул и т.д.). Для решения вопроса о том, в какой жидкости полимер может быть растворим, а по отношению к какой – устойчив, необходимо знать закономерности взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями.

В настоящее время достоверно установлено, что растворы

полимеров в низкомолекулярных жидкостях являются истинными растворами. При этом признаками истинного раствора являются следующие:

- сродство между компонентами, образующими раствор;
- самопроизвольность образования;
- постоянство концентрации во времени;
- однофазность или гомогенность;
- термодинамическая устойчивость.

Доказательствами истинности растворов полимеров является независимость их свойств от способов получения, подчинение растворов законам термодинамики (правило фаз Гиббса) и т.п.

Для многокомпонентных гетерогенных систем Гиббсом был сформулирован основной закон равновесия фаз – так называемое *правило фаз*. Этот закон устанавливает взаимосвязь между числом фаз (**r**), компонентов (**n**) и степеней свободы (**F**):

$$F = n + 2 - r.$$

В системах, состоящих из двух компонентов ( $n = 2$ ), минимальное число фаз может быть равно единице и, следовательно, максимальное число степеней свободы равно трем, т.е. состояние системы полностью определяется давлением, температурой и концентрацией одного компонента.

Поскольку небольшое колебание атмосферного давления не влияет на состояние системы, то отпадает одна степень, и число степеней свободы становится равным двум. Одна из особенностей растворов связана с процессом образования этих систем – с кинетикой растворения полимеров.

Установлено, что прежде чем раствориться в низкомолекулярной жидкости полимер набухает, т.е. поглощает жидкость, увеличиваясь при этом в весе и объеме. Различают неограниченное и ограниченное набухание.

Неограниченное набухание, характерное для линейных и разветвленных полимеров, при избытке растворяющего вещества приводит к образованию истинного раствора полимера.

Механизм образования такого раствора состоит в проникновении низкомолекулярной жидкости, находящейся в контакте с полимером, в пространство между элементами НДС последнего. Например, между пачками или внутрь этих пачек. В первом случае происходит межпачечное, во втором, внутрипачечное набухание. Внутрипачечное набухание вызывают жидкости, имеющие большое сродство к полимеру, с которыми они вступают в контакт (так называемые хорошие растворители). До тех пор, пока цепи макромолекул полимера

недостаточно раздвинуты и практически не диффундируют в растворитель, набухший полимер представляет собой систему низкомолекулярная жидкость – полимер. В дальнейшем начинается диффузия макромолекул полимера в слой растворителя. Этот процесс заканчивается выравниванием концентрации полимера в обоих случаях с образованием гомогенной системы без принудительного перемешивания. Он протекает весьма медленно.

Ограниченное набухание свойственно трехмерным разветвленным полимерам. При их контакте с плохим растворителем истинный раствор не образуется. Процесс ограничивается лишь стадией поглощения низкомолекулярной жидкости полимером. При ограниченном набухании четко наблюдается поверхность раздела двух сосуществующих фаз – раствора низкомолекулярной жидкости в полимере и разбавленного раствора полимера в низкомолекулярной жидкости. При ограниченном набухании макромолекулы не отделяются друг от друга полностью, а лишь раздвигаются. Причина этого в том, что энергия взаимодействия макромолекул полимера с молекулами низкомолекулярной жидкости меньше, чем энергия взаимодействия макромолекул полимера между собой.

Степень набухания  $\alpha$  (%) равна:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где  $m_0$  и  $m$  – масса образца исходного и набухшего полимера.

Кинетика процесса набухания во времени выражается кривыми, приведенными на рис. 35.

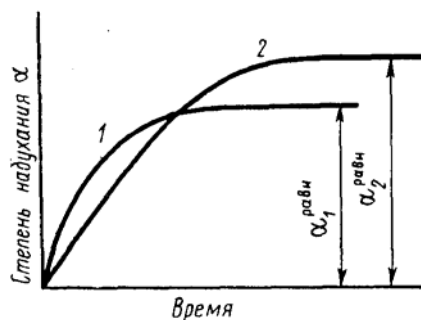


Рис. 35. Кинетика набухания полимеров:

1 – быстро набухающий образец; 2 – медленно набухающий образец

Скорость набухания описывается уравнением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}),$$

где  $\alpha_{\max}$  – степень предельного набухания полимера,  $\alpha_{\tau}$  – степень набухания того же полимера к моменту времени  $\tau$ .

На способность полимеров образовывать гомогенные, термодинамически устойчивые системы влияют следующие факторы:

1) природа полимера и низкомолекулярной жидкости или ее паров;

2) подвижность и гибкость цепи полимера;

3) молекулярная масса полимера;

4) структура полимера;

5) наличие поперечных химических связей между макромолекулами;

6) температура системы.

*1) Природа полимера и низкомолекулярной жидкости (растворителя)*

Основным фактором является химическое строение цепей полимеров и молекул растворителя и, прежде всего, их полярность. Если звенья цепей и молекулы растворителя близки по полярности, то энергия взаимодействия между ними примерно одинакова - происходит набухание (неограниченное или ограниченное).

Если звенья цепи полимера и молекулы растворителя сильно различаются по полярности, то набухания и растворения не происходит.

Сродство растворителя к полимеру выражается уравнением:

$$dG = dU - TdS < 0,$$

где  $dG$  – свободная энергия Гиббса,  $dU$  – изменение внутренней энергии системы определяется разностью теплосодержания системы в начальном и конечном состоянии,  $dS$  – изменение энтропии системы.

Растворение полимера происходит при уменьшении  $dG$  – свободной энергии системы.

Энтропия системы при самопроизвольных процессах стремится возрастать, поэтому величина  $TdS$  увеличивается, но поскольку этот член отрицательный, то  $TdS$  изолированной системы всегда способствует растворению.

Изменение внутренней энергии является функцией энергии взаимодействия молекул растворителя с макромолекулами полимера. Если силы взаимодействия между молекулами двух фаз (полимера и растворителя) превосходят силы ММВ внутри каждой фазы, то  $dU$  – отрицательно и, как и энтропия, способствует лучшему растворению.

Если же силы ММВ между молекулами растворителя и полимера меньше сил ММВ внутри каждой фазы, то  $dU$  – положительно, и наличие или отсутствие растворения зависит от соотношения  $dU$  и  $TdS$ .

В случаях, когда порядок величин  $dU$  и  $TdS$  совпадает, незначительное нагревание переводит систему из нерастворимой в растворимую.

Таким образом, полимер растворяется при условии, что энергия взаимодействия между сходными по природе молекулами меньше или равна энергии взаимодействия различных по природе молекул (полимера и растворителя).

При небольшом значении молекул растворителя и полимера растворение определяется изменением энтропии.

При выборе растворителя следует руководствоваться следующим правилом: полимеры лучше растворяются в растворителях, близких им по химической природе. Вещества, имеющие как полярные, так и неполярные группы (белки, жирные кислоты) хорошо растворяются в смесях полярных и неполярных растворителей и не растворяются отдельно в каждом из них. Поэтому понятно, что полимеры хорошо растворяются в собственных мономерах.

### *2) Гибкость цепи полимера*

Растворение полимера тесно связано с гибкостью его цепи. Некоторые участки гибкой цепи раздвигаются под воздействием низкомолекулярной жидкости без больших затрат энергии. Диффузия таких цепей в растворитель облегчается, поскольку ее механизм заключается в последовательном перемещении групп звеньев. Поэтому полимеры с гибкими цепями, как правило, неограниченно набухают, т.е. растворяются. Уменьшение гибкости макромолекул полимера снижает степень набухания последнего. Так, степень набухания вулканизированного каучука в толуоле составляет 500 %, в то время как сырой каучук набухает в толуоле до 2800 %.

Жесткие цепи не могут перемещаться по частям, поэтому для отделения двух жестких цепей друг от друга следует затратить большое количество энергии. При обычных температурах величина энергии взаимодействия звеньев с молекулами растворителя недостаточна для полного отделения цепей. Аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но, как правило, не растворяются в них при обычных температурах.

Типичным представителем полимеров с жесткими цепями являются целлюлоза и полиакрилонитрил, для растворения которых необходимо интенсивное взаимодействие полимера и растворителя. Для целлюлозы таким растворителем являются четвертичные аммониевые основания, а для полиакрилонитрила – диметилформамид.

### *3) Молекулярная масса полимера*

С ростом молекулярной массы количество межмолекулярных связей и их суммарная энергия возрастает. Раздвижение таких длинных

цепей затруднено, а, следовательно, затруднено набухание и растворимость полимера

#### *4) Химический состав полимеров, структура полимера*

Влияние химического строения на набухание и растворение хорошо видно на примере высокомолекулярных соединений с различной степенью замещения в них одних функциональных групп другими. Так, ацетат целлюлозы с разной степенью нитрования или поливинилацетат с различной степенью омыления характеризуется различной степенью набухания и различной растворимостью.

Например, нитрат целлюлозы неограниченно смешивается с ацетоном, а тринитрат целлюлозы в нем только ограниченно набухает, а неограниченно набухает и растворяется в метилхлориде и ледяной уксусной кислоте. При этом оба нитрата с водой и углеводородами не взаимодействуют.

Различно относятся к растворению и набуханию кристаллические и аморфные полимеры. Первые отличаются значительно меньшей максимальной степенью набухания – растворимостью, что обусловлено большей величиной ММВ. К их числу относятся изотактический кристаллический полистирол и полиэтилен. Политетрафторэтилен не растворим ни в одном из известных растворителей даже при высокой температуре.

#### *5) Наличие поперечных химических связей между макромолекулами*

Даже в небольшом количестве поперечные связи способны «сшивать» макромолекулы полимера настолько, что неограниченно набухший и растворяющийся до образования поперечных связей полимер становится нерастворимым.

#### *б) Температура системы*

Влияние температуры на набухание и растворение определяется, исходя из термодинамики растворов.

Если набухание является экзотермическим процессом, что характерно для первой стадии набухания, то с повышением температуры равновесное набухание будет уменьшаться. Во второй стадии набухание становится эндотермическим процессом и для сдвига равновесия в сторону увеличения степени набухания необходимо повышение температуры.

## **20.2. Термодинамика растворения**

Растворение полимеров происходит самопроизвольно с уменьшением свободной энергии при постоянной температуре ( $dG < 0$ ). Этот процесс может протекать как в результате уменьшения  $\Delta H$  системы, так и вследствие возрастания  $\Delta S$ .



Известно, что растворение полярных полимеров в полярных растворителях сопровождается выделением тепла и, следовательно,  $\Delta H < 0$ . Например, для нитроцеллюлозы  $(-\Delta H)=18-19$  кал/г, для крахмала и воды  $(-\Delta H)=28$  кал/г.

Выделение тепла при растворении объясняется в основном прочным связыванием молекул растворителя макромолекулами за счет межмолекулярных сил с образованием сольватных оболочек.

Эти силы достаточно велики у полярных полимеров и растворителей и становятся еще больше, когда молекула растворителя содержит группы, способные образовывать водородные связи (ОН, СООН, NH<sub>2</sub>).

Прочная связь молекул растворителя с цепями полимера возможна только в том случае, если

$$E_{1,2} > \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2},$$

где  $E_{1,1}$ ;  $E_{1,2}$ ;  $E_{2,2}$  – энергия взаимодействия между молекулами растворителя, молекулами растворителя и полимера, молекулами полимера.

Образование сольватной оболочки должно сопровождаться освобождением некоторого количества энергии, которая выделяется в виде тепла.

Действие межмолекулярных сил не ограничивается прочным связыванием дипольных молекул растворителя с макромолекулой, оно также приводит к ориентации и более плотной их упаковке вследствие сжатия растворителя в сольватной оболочке. Поэтому молекулы растворителя в сольватном слое несколько отличаются по своему поведению от тех, которые расположены дальше от макромолекулы.

Благодаря быстрому убыванию энергии межмолекулярных сил (ММС) с расстоянием это отличие наиболее заметно в первом молекулярном слое. Связь последующих слоев с макромолекулой менее прочна и постепенно ослабевает с расстоянием, что в известной мере сообщает сольватной оболочке диффузионный характер.

Растворитель в сольватной оболочке обладает меньшей упругостью пара, худшей растворяющей способностью, более низкой диэлектрической проницаемостью, плотностью и т.д.

Экспериментально была установлена независимость теплоты растворения от концентрации и молекулярной массы полимера. Этот факт свидетельствует о том, что цепи при растворении раздвигаются не одновременно по всей длине, а постепенно по звеньям и группам звеньев, подобно тому, как это происходит при течении расплавленных полимеров.

Для растворов неполярных полимеров степень их сольватации близка к нулю. У таких растворов (например, раствор дивинилового каучука в четыреххлористом углероде)  $\Delta H = 0$ .

Растворение с нулевым или отрицательным тепловым эффектом может быть объяснено только возрастанием энтропии системы, увеличением ее вероятности при смешении компонентов раствора и взаимной диффузией их.

Статистический анализ приводит к следующему выражению для идеальной энтропии смешения (для 1 моля раствора):

$$\Delta S_{\text{см,ид}} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2),$$

где  $N_1, N_2$  – мольные доли растворителя и полимера соответственно.

Реальная энтропия смешения может быть вычислена из соотношения:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T},$$

если известны  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

В свою очередь  $\Delta G_1 = RT \ln \frac{P_1}{P_0}$ , где  $P_1$  и  $P_0$  – парциальные давления раствора и чистого растворителя.

$$\Delta G_2 = -\int \frac{N_1}{N_2} dG_1,$$

$$\Delta G = n_1 \Delta G_1 + n_2 \Delta G_2,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – число молей растворителя и полимера.

Как следует из термодинамического условия растворимости  $\Delta H - T\Delta S < 0$  повышение температуры в принципе уменьшает  $\Delta G$  (при неизменных  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) и делает растворение более предпочтительным. Однако с изменением температуры могут меняться  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , например, имеются системы полимер – растворитель, для которых с повышением температуры растворимость ухудшается.

Так, этилцеллюлоза лучше растворяется в воде при охлаждении, чем при нагревании. В табл. 16 представлены верхние и нижние критические температуры смешения некоторых систем полимер – растворитель.

Имея в виду, что при критической температуре  $\Delta G = 0$  можно записать  $\Delta H - T_{\text{крит}} \Delta S = 0$ , тогда  $T_{\text{крит}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . Наличие у полимеров

верхних и нижних критических температур смешения можно предсказать, зная знак энтропии при смешении.

Таблица 16

Верхние и нижние критические температуры смешения некоторых систем полимер-растворитель

Система	Верхняя критическая температура смешения, °С	Нижняя критическая температура смешения, °С
Полистирол – циклогексан	30	180
Полистирол – циклопентан	6	170
Полиизобутилен – бензол	23	160

### 20.3. Ассоциация в растворах полимеров

Сродство полимера и растворителя определяет в значительной степени поведение и форму макромолекул в растворах. Если энергия взаимодействия цепей полимера с молекулами растворителя меньше, чем энергия взаимодействия между цепями полимера, то в растворах полимера наблюдается явление ассоциации, т.е. преимущественное образование агрегатов цепных макромолекул.

Размеры ассоциатов и их устойчивость будут зависеть от природы полимера и растворителя, а также от концентрации полимера и температуры. Чем выше концентрация полимера и ниже температура, тем больше число макромолекул собрано в ассоциаты, и тем они устойчивее. Следовательно, *ассоциаты* – временно существующие надмолекулярные образования, разрушаемые тепловым движением. Вследствие большого времени релаксации цепей, ассоциаты в растворах полимеров могут существовать длительное время и их можно наблюдать с помощью соответствующих методов.

При добавлении к гомогенному раствору полимера жидкости, не взаимодействующей с данным полимером (осадитель), т.е. при уменьшении растворяющей способности среды, размеры ассоциатов возрастают и может наступить момент выделения их в отдельную фазу – происходит высаживание полимера из раствора.

Экспериментальные данные (светорассеяние, двойное лучепреломление) свидетельствуют в пользу того, что в очень разбавленных растворах при соответствующей гибкости цепей и отсутствии межмолекулярного контакта макромолекулы сворачиваются в глобулы. Однако форма и размеры этих глобул существенно изменяются в зависимости от характера взаимодействия растворителя с полимером.

Если молекулы растворителя имеют большое сродство с полимерными молекулами, и энергия их взаимодействия высока (большие значения теплоты растворения), то такой растворитель называют «хорошим».

В таком растворе глобулы макромолекул будут более рыхлыми, развернутыми и протяженными, а концентрация насыщения раствора будет высокой. И наоборот, если сродство полимера с растворителем незначительно, энергия растворения невелика (т.е. полимер с растворителем слабо взаимодействует друг с другом), в свернутой глобуле преобладает внутримолекулярное взаимодействие участков макромолекулы, следствием чего является более плотная компактная форма глобул. Такие растворители называют «плохими». Концентрация насыщения в «плохих» растворителях обычно невысока. Однако в «плохих растворителях» очень слабые межмолекулярные взаимодействия, и такие растворы больше приближаются к идеальным.

С повышением концентрации полимера и повышением температуры ассоциация усиливается, возникающие межмолекулярные контакты обладают большим временем жизни.

Если средний период существования связей между макромолекулами становится очень большим, распад образовавшихся межмолекулярных связей может вообще прекратиться, при этом раствор теряет свою текучесть и переходит в *студень*.

Значительная длина макромолекул приводит к тому, что образование студня возможно и в растворах низкой концентрации. Образование студня требует определенного промежутка времени, поскольку вследствие гибкости полимерных цепей в растворе установление равновесного числа межмолекулярных контактов носит релаксационный характер.

Если при образовании студня возникают химические межмолекулярные связи, этот процесс является обратимым. Механическое перемешивание может привести такой студень вновь в подвижную жидкость. Еще легче студень переходит в текучий раствор при повышении температуры. Так как при этом увеличивается интенсивность конформационных превращений макромолекул, и время жизни отдельных контактов существенно понижается.

Наиболее интересным свойством студней является их эластичность и определенная механическая прочность. Студни способны к значительной обратимой деформации, и разрушение начинается только при достижении в нем определенного критического напряжения.

Прочность и эластичность студня определяются густотой межмолекулярных контактов, которая для одного и того же полимера зависит от его концентрации. С повышением концентрации полимера в

студне повышается его механическая прочность, но одновременно уменьшается эластичность, так как с увеличением числа контактов увеличивается жесткость остова.

Свежеприготовленные студни полимеров при стоянии часто расслаиваются: жидкая среда выпрессовывается из эластичного студня. Это явление получило название *синерезиса*. Одной из причин синерезиса является дальнейшее увеличение числа межмолекулярных контактов, в результате чего происходит уменьшение расстояний между отдельными макромолекулами, уплотнение остова и выделение низкоконцентрированной составляющей студня.

При низкой концентрации полимера прочность остова невелика, поэтому слияние отдельных областей низкоконцентрированной составляющей облегчается.

Процессы синерезиса ускоряются при частичном разрушении остова под действием внешних сил, особенно при сжатии студня.

Переход растворов полимеров в студень может происходить и в результате образования более прочных и стабильных химических связей между макромолекулами. Например, студень образуется при вулканизации каучука в растворе. Отличительной особенностью таких процессов является их необратимость, с повышением температуры такие студни не плавятся, так как химические межмолекулярные связи при этом не разрушаются.

#### 20.4. Пластификация полимеров

Под *пластификацией* понимают один из способов модификации полимеров, связанный с введением в них низкомолекулярных веществ, в результате чего снижается  $T_c$  и  $T_g$ , улучшаются его эластические и пластичные свойства. Пластификаторы могут вводиться в мономерную смесь перед синтезом полимера или в готовый полимер, находящийся в дисперсном состоянии (латексы), растворе или расплаве.

По теории С.Н. Журкова, механизм пластификации полярных полимеров состоит в экранировании полярных функциональных групп макромолекул молекулами пластификатора, что предотвращает образование узлов пространственной сетки. В соответствии с этой теорией

$$\Delta T_c = kn,$$

где  $\Delta T_c$  – снижение температуры стеклования,  $n$  – число молей пластификатора;  $k$  – коэффициент, не зависящий от природы пластификатора.

Более общий характер имеют теоретические положения,

основанные на представлениях о роли свободного объема в полимере.

В соответствии с этими представлениями введение пластификатора увеличивает свободный объем полимера, что повышает подвижность сегментов и, как следствие этого, ведет к уменьшению  $T_c$  и  $T_g$ . Все сказанное выше относится к тем системам, где пластификатор термодинамически совместим с полимером. Однако в некоторых случаях эффективными пластификаторами оказываются и вещества, имеющие малое термодинамическое сродство к полимеру или практически несовместимые с ним. Характерной особенностью таких пластификаторов является их высокая эффективность при использовании в малых количествах. Так, добавка 0,05 % касторового масла снижает  $T_c$  нитрата целлюлозы на 80 °С. Предполагается, что механизм пластификации в данном случае связан с его сорбцией в областях, разделяющих элементы НДС полимера, т.е. пластификатор играет роль смазки, повышающей их подвижность. Такая пластификация называется *структурной*.

К числу важнейших пластификаторов относятся эфиры ароматических кислот, например фталаты; эфиры алифатических кислот, например адипинаты, себагинаты, стеараты; эфиры фосфорной кислоты, например трикрезилфосфаты (эти пластификаторы придают изделиям негорючесть); полиэфиры дикарбоновых кислот и полиолов. В качестве пластификаторов могут использоваться полимеризационные олигомеры, такие как фенолоформальдегидные смолы, олигоэфиракрилаты и другие.

Наиболее часто применяются следующие способы пластификации полимерных смесей:

- растворение полимера в пластификаторе (производство полимерных пленок, искусственной кожи и др.);
- сорбция пластификатора полимером из эмульсии или раствора пластификатора (производство производных целлюлозы, поливинилхлорида и др.);
- добавление пластификаторов к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (производство фенолоформальдегидных смол, полиэфиров и др.);
- введение пластификатора в эмульсию полимера;
- смешение пластификатора с полимером.

**Итак,** полимерные вещества могут растворяться в низкомолекулярных жидкостях, образуя истинные растворы. Вследствие большого размера и гибкости полимерных молекул процесс растворения происходит медленно и сопровождается набуханием.

Пластифицированные полимеры – это очень концентрированные растворы полимеров. Введение в полимер пластификаторов снижает  $T_c$  и  $T_{xp}$ , прочность на разрыв и прочность на сжатие.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
2. Дувакина Н.И., Чуднова В.М., Белгородская К.В., Шульгина Э.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1984. – 284 с.
3. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
4. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса, А. Ледвис. – М.: Мир, 1977. – 645 с.
5. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
6. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
7. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
8. Саваде Х. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
9. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчинов Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 254 с.
10. Хэм Д. Сополимеризация / Под ред В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1971. – 616 с.
11. Шварц М. Анионная полимеризация. – М.: Мир, 1971. – 670 с.
12. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
13. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
14. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 288 с.
15. Кулезнев, В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 313 с.
16. Марикин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 238 с.
17. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
18. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
19. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1979. – 351 с.

Владимир Михайлович Сутягин  
Людмила Ивановна Бондалетова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ  
Учебное пособие

Научный редактор,  
доктор химических наук,  
профессор

В.М. Сутягин

Редактор

Н.Я. Горбунова

Подписано к печати 06.06.2003  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Печать RISO. Усл. печ. л. 12,09. Уч. изд. л. 10,95  
Тираж 150 экз. Заказ .Цена С.15.  
Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.