

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова

**ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ
В ВОПРОСАХ И ОТВЕТАХ**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2007

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

Сутягин В.М.

С 90 Химия и физика полимеров в вопросах и ответах: учебное пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 122 с.

В краткой форме «вопрос-ответ» изложены основы получения полимеров, физика и физико-химия полимеров.

Пособие предназначено для студентов направления 240100 «Химическая технология и биотехнология», специальности 240501 «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, 2007
© Оформление. Издательство ТПУ, 2007
© Сутягин В. М., Бондалетова Л. И., 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ЧАСТЬ I	5
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	5
ЧАСТЬ II	53
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	120

«Каждый день, который Вы не
наполнили своего образования хотя
бы маленьким, но новым для Вас
куском знаний, то считайте
бесплодно и невозвратно для себя
погибшим»
К.С. Станиславский

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первоначальное знакомство студентов-бакалавров с основами науки, достижения которой обеспечивают получение, переработку и применение полимерных материалов начинается с дисциплины «Химия и физика полимеров». Чтобы знать, как вести процессы синтеза и переработки полимерных материалов, какими свойствами они будут обладать, студенты должны овладеть суммой знаний и умений, совокупность которых составляет предмет вышеназванной дисциплины. Поэтому в качестве первоначального курса, вводимого студентов в мир полимеров, предлагается им настоящее учебное пособие: «Химия и физика полимеров в вопросах и ответах». Этот краткий курс является доступным введением в область полимерной химии и знакомит студентов с основными понятиями и законами химии и физики высокомолекулярных соединений, методами их синтеза, кинетическими и термодинамическими закономерностями полимеризации и поликонденсации, фазовыми и физическими состояниями полимеров, их надмолекулярной структурной организацией.

Хотелось бы, чтобы пособие «Химия и физика полимеров в вопросах и ответах» способствовало развитию у студентов «полимерного мышления» и обогатило их память теми знаниями, которые им будут необходимы при последующем изучении специальных дисциплин: общая химическая технология полимеров, химическая технология высокомолекулярных соединений, переработка и применение полимеров в изделия, основы проектирования и обрудование производств полимеров, а также помогло им при подготовке к междисциплинарному экзамену, к лабораторным и практическим занятиям.

Замечания по изложенному в пособии материалу будут внимательно проанализированы авторами и учтены в последующих изданиях.

ЧАСТЬ I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как любая наука, химия высокомолекулярных соединений базируется на понятиях и терминах, которые формируют «полимерное мышление» студентов. Именно с них мы начнем изучение курса «Химия и физика полимеров».

ВОПРОС: Что такое полимер?

ОТВЕТ: Это вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой химическими или координационными связями, число которых достаточно для проявления комплекса свойств, остающихся практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

ВОПРОС: Что такое составное звено?

ОТВЕТ: Это атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы полимера.

ВОПРОС: Что представляет собой повторяющееся составное звено?

ОТВЕТ: Наибольшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера.

ВОПРОС: Что такое макромолекула?

ОТВЕТ: Молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп.

ВОПРОС: Дайте определение мономера.

ОТВЕТ: Это вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев.

ВОПРОС: Дайте определение степени полимеризации.

ОТВЕТ: Это число мономерных звеньев в одной макромолекуле, которое определяет молекулярную массу полимера.

ВОПРОС: Какими особенностями обладают полимеры?

ОТВЕТ: Можно выделить следующие особенности полимеров:

1. Полимеры существуют только в конденсированном твердом или жидком состоянии.

2. Растворы полимеров (даже разбавленные) имеют очень высокую вязкость.

3. При удалении растворителя из раствора полимер выделяется в виде пленки, а не в виде кристаллов.

4. Полимеры можно переводить в ориентированное состояние, например, продавливанием через фильеры получают волокна.

5. Для эластомеров характерны большие обратимые деформации.

6. Свойства полимеров резко изменяются при действии очень небольших количеств реагента.

7. Свойства полимеров зависят от формы их макромолекулы.

ВОПРОС: Дайте определение структуры полимера.

ОТВЕТ: Под структурой полимера понимают взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

ВОПРОС: Что понимают под структурой макромолекулы?

ОТВЕТ: Структура макромолекулы включает химическое строение, длину и распределение по длинам и молекулярным массам, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

ВОПРОС: Что является характеристикой химического строения макромолекулы?

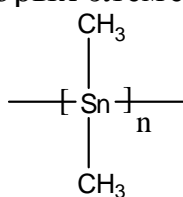
ОТВЕТ: Химическое строение повторяющегося составного звена. Так, по химическому строению повторяющегося звена полимеры делят на органические, неорганические и элементоорганические.

ВОПРОС: Какие полимеры относят к органическим гомоцепным полимерам?

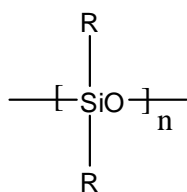
ОТВЕТ: Это карбоцепные соединения, главные цепи которых построены из атомов углерода. Они делятся на алифатические (предельные и непредельные), ароматические углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры и т. д.

ВОПРОС: Чем отличаются элементоорганические полимеры от органических?

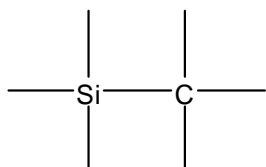
ОТВЕТ: Элементоорганические полимеры содержат в макромолекулах неорганические фрагменты наряду с атомами углерода. По составу главных цепей их делят на три группы: соединения с неорганическими цепями, обрамленные боковыми органическими группами; соединения, в главной цепи которых находятся атомы углерода, а боковые группы содержат любые атомы за исключением азота, серы, кислорода и галогенов, соединенных непосредственно с атомом углерода; соединения, с органоэлементами. Ниже приводятся формулы некоторых элементоорганических полимеров:



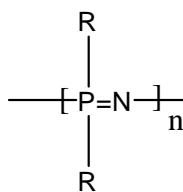
полидиметилстаннан или катена-поли-
(диметилолово)



полиорганосилоксаны



поликарсилан



полиорганофосфазены

ВОПРОС: Какие номенклатуры используют для названия полимеров?

ОТВЕТ: В химии полимеров применяют номенклатуры рациональную, систематическую и номенклатуру ИЮПАК.

По рациональной номенклатуре название полимера складывается из приставки поли- и названия исходного мономера. Например, $n\text{CH}_2 = \text{CHPh} \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CHPh}-)_n$, где Ph – фенил, мономер – стирол и полимер называют полистиролом.

В рамках систематической номенклатуры название полимера складывается из приставки поли- и заключенного в скобки названия структурной повторяющейся группы, которая определяет собой класс полимера: сложный эфир, амид и т. д. Например, $(-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_n$ – поли-1-хлорэтилен.

Чтобы назвать полимер в соответствии с номенклатурой ИЮПАК, необходимо придерживаться следующей последовательности действий: идентифицировать составное повторяющееся звено (СПЗ), ориентировать СПЗ должным образом, назвать СПЗ. Если длина цепи не указана, полимер называют присоединением приставки поли- к названию СПЗ, названному по возможности в соответствии с правилами номенклатуры органических соединений.

ВОПРОС: Какие силы проявляются в полимерах в зависимости от строения их молекул?

ОТВЕТ: В зависимости от строения макромолекул в них действуют химические и физические силы. Так, связи между атомами и между звеньями в макромолекуле являются химическими или координационными. С другой стороны, между химически несвязанными атомами, принадлежащими одной или разным макромолекулам, возникает взаимодействие, проявляющееся в притяжении и отталкивании. Это взаимодействие называют физическим. Взаимодействия делят на дисперсионные,

ориентационные и индукционные. Промежуточное положение между физическими и химическими связями занимает водородная связь.

ВОПРОС: Что является мерой интенсивности межмолекулярного физического взаимодействия?

ОТВЕТ: Плотность энергии когезии (ПЭК). ПЭК эквивалентна работе удаления взаимодействующих молекул или атомов на бесконечно большое расстояние, что равносильно испарению или возгонке.

$$\text{ПЭК} = -E/V = -N_A E_o / V,$$

где E – мольная потенциальная энергия вещества, V – мольный объем, N_A – число Авогадро, E_o – потенциальная энергия одной молекулы.

ВОПРОС: Дайте определение молекулярной массы полимера.

ОТВЕТ: В химии полимеров вместо термина «молекулярная масса» используют как эквивалент термина «относительная молекулярная масса», которая равна отношению средней массы вещества к $1/12$ массы атома углерода. Это безразмерная величина

ВОПРОС: Что такое полидисперсность полимеров?

ОТВЕТ: Полимер состоит из макромолекул, содержащих различное число звеньев, а, следовательно, имеющих различную длину и молекулярную массу. В этой связи говорят о полидисперсности полимеров. Полидисперсность является следствием статистического характера реакций образования полимеров, а в некоторых случаях и следствием разрушения или соединения макромолекул.

ВОПРОС: Какой величиной оценивают полидисперсность полимера?

ОТВЕТ: О полидисперсности полимеров судят по кривой молекулярно-массового распределения (ММР). Показателем полидисперсности является $K_D = M_w / M_n$. Так, при $K_D = 1$ полимер монодисперсен, т. е. состоит из молекул одной длины и одинаковой молекулярной массы. Для синтетических полимеров $K_D > 1$.

ВОПРОС: Как определяют ММР полимера?

ОТВЕТ: Прежде всего, необходимо провести фракционирование полимера на узкие фракции, затем определить молекулярную массу каждой фракции и построить интегральную и дифференциальную кривые. В частности интегральная кривая распределения – это зависимость между молекулярной массой M и интегральной массовой или числовой долей всех фракций полимера с молекулярной массой, меньшей или равной M ($\frac{1}{m_o} \frac{dm_M}{dM} - M$),

где m_o – общая масса полимера, m_M – масса полимера с молекулярной массой M .

ВОПРОС: Какие методы используют для определения молекулярной массы полимеров?

ОТВЕТ: Следует различать среднечисловую молекулярную массу M_n и средневесовую молекулярную массу M_w полимера. M_n определяют методами, которые чувствительны к изменению числа молекул: мембранной осмометрией, эбулиоскопией, криоскопией и методом определения содержания концевых групп в полимерах. В свою очередь M_w можно определить светорассеиванием или седиментационным анализом.

Широкое распространение для оценки средней молекулярной массы полимеров получил вискозиметрический метод. В этом случае говорят о средневязкостной молекулярной массе. В основе метода лежит зависимость вязкости раствора полимера от его молекулярной массы: $[\eta] = KM^\alpha$, где K и α – константы, величины которых для полимеров можно найти в справочной литературе по химии полимеров.

ВОПРОС: Какие способы используют при фракционировании полимера?

ОТВЕТ: Используют следующие способы:

- фракционное растворение,
- фракционирование с помощью хроматографии,
- с помощью седиментации и диффузии, и др.

Последние два метода получили наибольшее распространение в практике.

ВОПРОС: Как оценить размеры макромолекул?

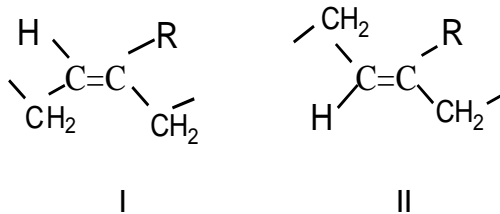
ОТВЕТ: Размеры макромолекул можно оценить среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\bar{r}^2)^{1/2}$. Эта величина связана с вязкостью растворов и молекулярной массой. Уравнение имеет вид: $[\eta]\bar{M} = \Phi(\bar{r}^2)^{1/2}$, где \bar{M} – средняя молекулярная масса, Φ – функция, связанная с гидродинамическим поведением макромолекул в растворе для узкой фракции и θ -условий. $\Phi = \Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹, где Φ_0 – константа Флори.

ВОПРОС: Что такое конфигурация?

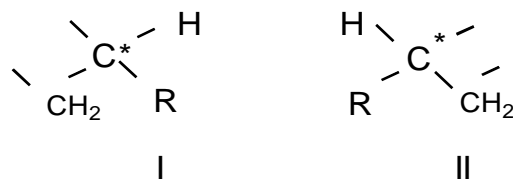
ОТВЕТ: Это определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу и не изменяющееся при тепловом движении. Переход из одной конфигурации в другую невозможен без разрыва химических связей. Для полимера выделяют несколько конфигурационных уровней: конфигурация звена, ближний и дальний конфигурационный порядки и конфигурация цепи.

ВОПРОС: Какие изомерные формы характерны для конфигурации звена?

ОТВЕТ: Для полимеров, полученных из углеводов с сопряженными двойными связями, характерно существование звеньев в двух изомерных формах (конфигурациях): *цис*- (I) и *транс*- (II)



Другим распространенным типом конфигурационной изомерии является *l*- и *d*- изомерия звеньев. Например, для полимеров со звеньями $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, возможно существование звена в виде двух изомеров *l*- левовращающий (I) и *d*- правовращающий (II).



ВОПРОС: Какими способами звенья полимера могут присоединяться друг к другу?

ОТВЕТ: При образовании цепной структуры звенья могут присоединяться друг к другу несколькими способами:

- к концу одного звена («хвосту») присоединяется начало («голова») другого – присоединение «голова к хвосту»
-CH₂-CHX-CH₂-CHX-CH₂-CHX-,
- конец одного звена присоединяется к концу другого – присоединение «хвост к хвосту» -CH₂-CHX-CHX-CH₂-,
- начало одного звена соединяется с началом другого – присоединение «голова к голове»: -CHX-CH₂-CH₂-CHX-.

ВОПРОС: Что такое конфигурации изотактическая и синдиотактическая?

ОТВЕТ: При соединении однотипных стереоизомеров *l* или *d* образуются изотактические структуры ближнего порядка, а при последовательном их чередовании – синдиотактические. Рассмотрим на примере поли- α -олефина -CH₂-CHR- возможное пространственное расположение заместителя.

- Если заместитель *R* расположен по одну сторону цепи и правильно чередуется в одном пространственном направлении, то образуется изотактическая стереорегулярная конфигурация цепей (рис. 1, а).
- Если заместитель *R* правильно чередуется в одной пространственной направленности по одну и другую сторону цепи, возникает синдиотактическая конфигурация (рис. 1, б).
- В большинстве полимеров отсутствует какая-либо регулярность в пространственном расположении заместителей, такие полимеры называют атактическими (рис. 1, в).

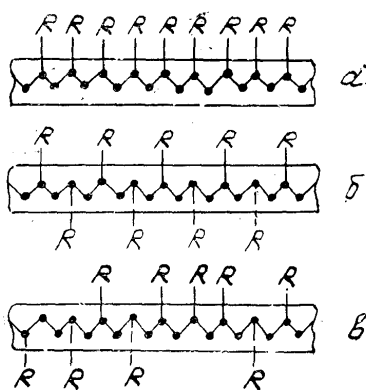


Рис. 1. Различные конфигурации полимеров:
 а – изотактическая, б – синдиотактическая, в – атактическая

ВОПРОС: Что является мерой стереорегулярности полимера?

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

ВОПРОС: Чем определяется конфигурация цепи?

ОТВЕТ: Конфигурация цепи определяется соединением последовательностей из звеньев или блоков, имеющих дальний конфигурационный порядок. Кстати, дальним называется такой порядок, который сохраняется на расстояниях, значительно превышающих размеры элементов. Последовательности из звеньев могут соединяться с образованием линейных полимеров. Число линейных полимеров невелико. К ним относятся натуральный каучук (*цис*-полиизопрен) и целлюлоза. Для большинства же полимеров характерно нарушение линейности в результате образования разветвленных структур. Разветвленные полимеры могут иметь короткие и длинные ветвления. Последние разделяют на регулярные (звездообразные, гребнеобразные) и статистические (древовидные). Схематическое изображение таких структур показано ниже (рис. 2).

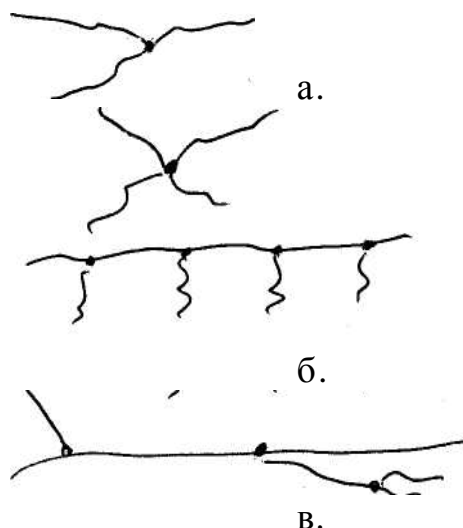


Рис. 2. Структуры разветвленных полимеров:
 а – регулярные звездообразные, трех- и четырех-лучевые;
 б – гребнеобразные; в – статистические

ВОПРОС: Что может служить характеристикой конфигурации?

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

- функциональностью ветвления f_v ,
- числом ветвей, выходящих из каждого узла разветвления,
- плотностью разветвления ρ_v , равной числу разветвленных звеньев n_v , отнесенных к их общему числу n ;
- средним числом ветвлений в макромолекуле l_v ,
- фактором разветвленности g .

Эти величины связаны между собой следующими соотношениями:

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

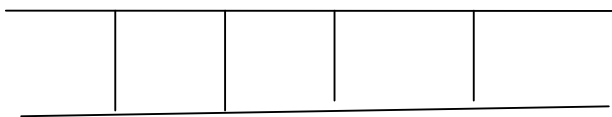
$$g^{-2} = (1 + n_v / 7)^{1/2} + 4n_v / 9\pi \quad , \text{ при } f=3,$$

$$g^{-2} = (1 + n_v / 6)^{1/2} + 4n_v / 3\pi \quad , \text{ при } f=4.$$

ВОПРОС: Какие полимеры называют сшитыми?

ОТВЕТ: Сшитыми или сетчатыми называют полимеры, цепи которых соединены между собой химическими связями в единую сетку. Сетчатые структуры могут быть плоскими или пространственными, в сетку могут соединяться две макромолекулы или несколько. При соединении двух макромолекул могут образоваться лестничные полимеры, т. е. полимеры со сдвоенной

цепью или с регулярной линейной сеткой типа:



К ним относятся полимеры, макромолекулы которых состоят из конденсированных циклов, соединенных между собой через два или более общих атомов, например:



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



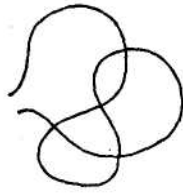
Среди полимеров наиболее распространены статистические пространственные сетчатые, которые называют также гелями. В качестве примера таких полимеров можно привести сетку из цепей натурального каучука, сшитую пероксидами.

ВОПРОС: Определение конформации цепи.

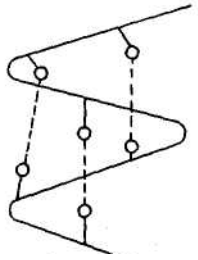
ОТВЕТ: Конформация цепи – это размеры и конкретные формы, которые макромолекула принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил.

ВОПРОС: Какие могут реализоваться конформации в зависимости от соотношения внешних сил и теплового движения в полимерах.

ОТВЕТ: Статистический клубок, т. е. более или менее свернутая конформация (полиэтилен, полипропилен и др.):



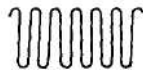
Конформация спирали характерна для белков и нуклеиновых кислот (о – заместители, между которыми образуются водородные связи):



Конформация глобулы (политетрафторэтилен):



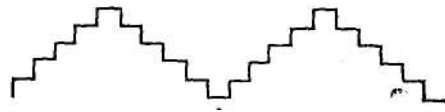
Складчатая конформация характерна для полимеров в кристаллическом состоянии:



Конформация стержня или струны (алкилполиизоцианаты).

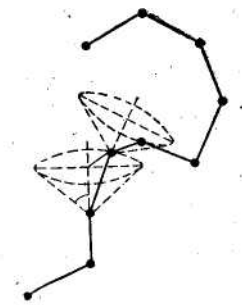


Конформация коленчатого вала (поли-*n*-бензамид)



ВОПРОС: Дайте определение гибкости макромолекулы.

ОТВЕТ: Гибкость, макромолекул – это способность полимерных цепей изменять свою конформацию, т.е. способность изменять свою форму. Она обусловлена тем, что отдельные звенья могут вращаться вокруг простых связей основной цепи.



ВОПРОС: Сущность термодинамической и кинетической гибкости цепи.

ОТВЕТ: В своем тепловом движении полимерная цепь претерпевает ряд конформаций, поэтому потенциальная энергия цепи зависит от угла ее поворота φ , $U(\varphi) = 1/2U_0(1 - \cos 3\varphi)$.

Пусть положение звена цепи в какой-то момент времени определяется потенциальной энергией U_1 , а положение, которое она займет в результате теплового движения через некоторый промежуток времени, характеризуется потенциальной энергией U_2 . Тогда величина $\Delta U = U_1 - U_2$ является энергетической разностью двух состояний (рис. 2) и называется термодинамической гибкостью.

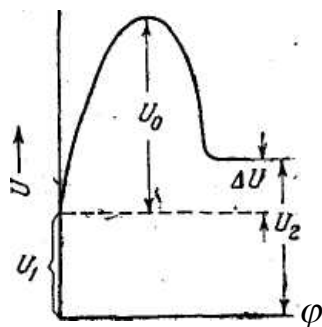


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии углеводородной цепи в зависимости от угла поворота звена

Термодинамическая гибкость дает представление о способности полимерной цепи к конформационным переходам и о возможности таких переходов. Но чтобы такой переход произошел, необходима энергия U_0 , соответствующая потенциальному барьеру внутреннего вращения. Именно величина U_0 определяет скорость конформационных переходов при данных условиях (тепловое, механическое действие и другое).

Скорость конформационных переходов характеризует кинетическую гибкость макромолекулы. На последнюю величину влияют длина цепи, температура и степень сетчатости полимера.

ВОПРОС: Что является характеристикой длины макромолекулы?

ОТВЕТ: Характеристикой длины макромолекулы является расстояние между концами \bar{r} . Если молекула полностью развернута, то $\bar{r} = l$, т. е. длине молекулы. Эту величину l называют контурной или гидродинамической длиной цепи. Для предельно свернутой молекулы $l \rightarrow 0$, а для любых промежуточных положений $0 < \bar{r} < l$.

ВОПРОС: Перечислите основные факторы, определяющие кинетическую гибкость макромолекул.

ОТВЕТ: Основными факторами, определяющими кинетическую гибкость макромолекулы, являются:

- величина потенциального барьера внутреннего вращения,
- молекулярная масса полимера,
- размер заместителей в боковой цепи,
- частота пространственной сетки,
- температура.

ВОПРОС: Что такое сегмент цепной макромолекулы?

ОТВЕТ: Из-за большой гибкости макромолекул возможны тепловые перемещения отдельных ее частей, т. е. макромолекулы скручиваются и раскручиваются. Размеры таких участков не являются строго определенными, а изменяются в зависимости от случайного характера расположения соседних макромолекул. Средняя величина такого участка получила название сегмента цепной молекулы. Чем меньше сегмент, тем больше гибкость макромолекулы.

ВОПРОС: В каких фазовых состояниях могут находиться полимеры?

ОТВЕТ: Полимер существуют в двух фазовых состояниях: кристаллическом и аморфном. Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в

расположении звеньев и цепей. Жидкое фазовое состояние характеризуется отсутствием дальнего порядка. Его часто называют аморфным. Твердые аморфные вещества принято называть стеклообразными.

ВОПРОС: Какие известны пути перехода из равновесного жидкого агрегатного состояния в твердое?

ОТВЕТ: Существуют два пути такого перехода: стеклование и кристаллизация. Кристаллизация – это процесс перехода молекул из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т.е. процесс образования новой фазы. Для образования кристаллического полимера необходим дальний порядок в расположении не только звеньев, но и участков основной цепи макромолекулы. В отличие от кристаллизации стеклование не является фазовым переходом, а есть процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое аморфное состояние с сохранением ближнего порядка.

ВОПРОС: Каков механизм кристаллизации полимеров?

ОТВЕТ: Механизм кристаллизации полимеров состоит в образовании зародышей кристаллической фазы в аморфной фазе – центров кристаллизации и последующем росте этих зародышей. Температура, при которой образуются устойчивые зародыши кристаллизации, является температурой кристаллизации вещества. Кристаллизация полимера частично связана с распрямлением макромолекул, поэтому для полимеров характерно явление кристаллизации при растяжении образцов.

ВОПРОС: Охарактеризуйте три физических состояния аморфных полимеров.

ОТВЕТ: Для аморфных полимеров известны три физических состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав полимерной цепи, около положений равновесия. Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения всех звеньев цепи (крутильные колебания), вследствие чего цепь полимера способна изгибаться. Вязкотекучее состояние характеризуется

подвижностью всей макромолекулы, как единого целого, относительно других молекул.

ВОПРОС: Как называются температуры перехода аморфного полимера из одного физического состояния в другое?

ОТВЕТ: При повышении температуры полимер сначала находится в стеклообразном состоянии, а с появлением колебательного движения звеньев он переходит в высокоэластическое состояние и при высокой температуре с момента проявления движения всей макромолекулы полимер переходит в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке. Средние температуры областей перехода называются температурами перехода, соответственно, температура стеклования T_c и температура текучести T_T .

ВОПРОС: Какие методы используют для определения физических состояний полимеров?

ОТВЕТ: Наибольшее распространение получил метод, впервые предложенный А. П. Александровым и Ю. Е. Лазуркиным и детально разработанный В. А. Каргиным и Т. Соголовой, А. А. Аскадским и др. Суть метода заключается в определении деформации образца под постоянной нагрузкой по мере роста температуры. Кривая зависимости деформации от температуры при $\sigma = \text{const}$ называется термомеханической кривой. Из других методов следует назвать дилатометрический, диэлектрический, динамический механический методы, метод ЯМР. Кроме того, для определения T_c можно использовать температурную зависимость теплоемкости.

ВОПРОС: Что называют стеклованием?

ОТВЕТ: Стеклованием называют переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное. Если стеклование происходит при понижении температуры или повышении давления, то такой процесс называется структурным стеклованием.

ВОПРОС: Сущность кинетической релаксационной теории стеклования.

ОТВЕТ: Процесс перехода системы из неравновесного состояния в термодинамически равновесное состояние называют релаксацией. Релаксационная теория стеклования рассматривает этот процесс как результат замедления релаксационных процессов с понижением температуры при нормальном постоянном давлении или с повышением давления при постоянной температуре. Согласно этой теории время структурной релаксации (τ^*) зависит от скорости изменения температуры:

$$\tau^* = c^* / q,$$

где $q = dT/dt$ – скорость охлаждения, c^* – постоянная для данного полимера (283 К для органических стекол).

ВОПРОС: Сущность теории свободного объема при стекловании полимеров.

ОТВЕТ: При охлаждении полимера происходит уменьшение свободного физического объема и геометрического. Для большинства полимеров тепловое перемещение сегментов прекращается, если величина свободного физического объема составит $0,025 \pm 0,003$. Изменение при стекловании доли свободного геометрического объема для большинства полимеров составляет 0,113. Однако с ростом кинетической гибкости оно уменьшается примерно до 0,08. Зависимость удельного объема от температуры и геометрического свободного объема от температуры используют для определения величины T_c .

ВОПРОС: Сущность термодинамической теории стеклования полимеров.

ОТВЕТ: Эта 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 К ниже T_c .

ВОПРОС: Сущность механического стеклования.

ОТВЕТ: Полимер может быть переведен в стеклообразное состояние воздействием на него механического поля. Этот процесс называется механическим стеклованием. Способность полимера изменять свою конформацию при механическом воздействии определяется соотношением времени действия t_d силы и временем t_{Π} , необходимым для перехода из одной конформации в другую. При условии t_{Π}/t_d полимер ведет себя как жесткая система, неспособная изменять конформацию. Если считать, что время перехода t_{Π} из неравновесной конформации, создаваемой внешним механическим полем, в равновесную – есть не что иное, как время структурной релаксации τ^* , то условие механического стеклования будет определяться соотношением $\tau^*/t_d \geq 1$ или $\tau\omega \geq 1$,

где ω – частота действия силы.

Механическое стеклование происходит при воздействии силы или с ультразвуковой частотой при высоких температурах, или с инфразвуковой частотой при низких температурах.

ВОПРОС: Определение температуры механического стеклования.

ОТВЕТ: Температура, при которой полимер переходит в стеклообразное состояние в результате механического стеклования, называется температурой механического стеклования T_{mc} . При очень медленных механических воздействиях значения T_{mc} и T_c совпадают, при быстрых – $T_{mc} > T_c$. T_{mc} зависит от временного режима деформирования (частоты).

Для гибких полимеров установлена связь вида:

$$\Delta T = T_{mc} - T_c = A - BT_c,$$

где A и B – постоянные, определяемые частотой механического воздействия; так, при скорости деформирования $0,013 \text{ с}^{-1}$ $A = 10 \text{ К}$, $B = 0,005$, а при 1000 с^{-1} $A = 35 \text{ К}$ и $B = 0,020$.

ВОПРОС: Методы определения температуры стеклования.

ОТВЕТ: Процесс стеклования полимера сопровождается изменением его физических свойств – объема, плотности, диэлектрических и механических свойств и др. Изучая изменение перечисленных свойств от температуры можно определить температуру T_c полимера. Наибольшее распространение получили методы дилатометрический, метод ЯМР, термомеханический и др.

ВОПРОС: Какие факторы влияют на температуру стеклования.

ОТВЕТ: Температура стеклования полимеров определяется всеми параметрами структуры макромолекулы. Химическое строение звена оказывает существенное влияние на T_c , а также наличие больших по размеру заместителей в цепях макромолекул и др.

ВОПРОС: Опишите явление высокоэластичности.

ОТВЕТ: Высокоэластическое состояние – это такое физическое состояние аморфных полимеров, находясь в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием очень небольших нагрузок. Это явление получило название высокоэластичности, а большие обратимые деформации называют высокоэластическими деформациями. Так, натуральный каучук способен растягиваться в 10–15 раз по сравнению со своей первоначальной величиной (длиной). Это состояние проявляется в интервале температур T_c и T_T . С молекулярной точки зрения переход в высокоэластическое (ВЭС) состояние связан с распрямлением свернутых гибких макромолекул под влиянием приложенного напряжения и возвращением их в первоначальное состояние после прекращения действия нагрузки. При этом полагают, что перемещаются только отдельные кинетические элементы цепи, а перемещений цепей относительно друг друга не происходит, т. е. течение отсутствует.

ВОПРОС: Сущность высокоэластичности с позиции термодинамической теории.

ОТВЕТ: Для деформирования образца (растяжения) длиной l под действием силы f требуется работа:

$$dA = fdl.$$

Согласно первому закону термодинамики внутренняя энергия U системы складывается из теплоты Q , подведенной к системе, и работы A :

$$dU = dQ + dA.$$

Для обратимого равновесного процесса в изотермических условиях $dQ = TdS$, где S – энтропия системы. Поэтому

$$dU = dA + TdS.$$

Согласно второму закону термодинамики внутренняя энергия системы состоит из свободной $dF_{\text{св}}$ и связанной TdS :

$$dU = dF_{\text{св}} + TdS.$$

Тогда получаем:

$$dF_{\text{св}} = dA = fdl; \quad f = (dF_{\text{св}} / dl)_T.$$

Следовательно, деформирующая сила – это изменение свободной энергии при деформировании на единицу длины при постоянной температуре.

Далее, подставляя значение свободной энергии в полученное уравнение, получаем:

$$f = (dU / dl)_T - T(dS / dl)_T.$$

Отсюда следует, что деформирующая сила расходуется на изменение внутренней энергии или энтропии системы.

Деформация твердых тел (кристаллов, например) происходит с изменением объема в результате деформации валентных углов и связей. Изменением в относительном расположении структурных единиц, т. е. изменением энтропии, обычно пренебрегают и считают

$$f = (dU / dl)_T.$$

При высокоэластической деформации объем практически не изменяется и внутренняя энергия постоянна, поэтому упругая сила в полимере, который деформируется в высокоэластическом состоянии, обусловлена изменением энтропии:

$$f = -T(dS / dl)_T.$$

Отсюда вытекает возможность существования упругих сил двух видов. Одна связана с изменением внутренней энергии, а другая – с изменением энтропии и тепловым движением макромолекул полимера.

ВОПРОС: Сущность высокоэластичности с позиций статистической теории.

ОТВЕТ: Энтропия деформируемого образца эластомера уменьшается. Это связано с тем, что растяжение эластомера связано с распрямлением скрученных макромолекул. Это должно приводить к статистически наименее вероятному распрямлению конформаций макромолекул, т. е. к уменьшению энтропии. Энтропия системы связана с ее термодинамической вероятностью уравнением вида:

$$S = K \cdot \ln W.$$

Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами представлена на рис. 4, из которого видно, что наибольшему числу конформаций соответствует не полностью свернутая молекула и не совершенно выпрямленная цепь, а некоторое промежуточное значение. Это значит, что макромолекула будет сопротивляться как дальнейшему сворачиванию (сжатию), так и выпрямлению (растяжению), т. е. возникает свойство упругости.

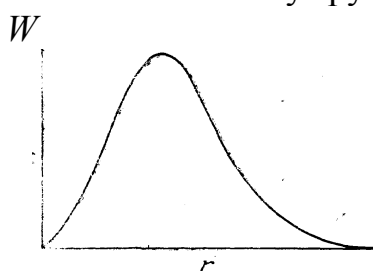


Рис. 4. Вид гауссовой функции распределения

ВОПРОС: Особенности деформирования реальных каучуков (эластомеров).

ОТВЕТ: Особенности деформирования реальных эластомеров

сводятся к следующему.

- Деформация реальных каучуков сопровождается не только изменением энтропии, но и изменением внутренней энергии, особенно при больших степенях растяжения, когда происходит кристаллизация материала.
- Высокоэластическая деформация реальных каучуков неравновесна и порождает релаксационные процессы.
- Деформация каучуков никогда не бывает чисто высокоэластической. Наряду с выпрямлением цепей и изменением их формы происходит также частичное относительное перемещение макромолекул друг относительно друга, т. е. имеет место течение полимера, приводящее к остаточным деформациям.
- При деформировании эластомеров или полимеров в ВЭС высокоэластическая деформация обусловлена не только свойствами отдельных макромолекул, но и деформацией надмолекулярных структур и их смещением.

ВОПРОС: Определение вязкотекучего состояния полимеров.

ОТВЕТ: Вязкотекучее состояние (ВТС) полимера – одно из основных физических состояний аморфных полимеров, при котором воздействие тепла или механических сил на полимеры приводит к развитию в них необратимых деформаций.

ВОПРОС: Механизм течения полимеров.

ОТВЕТ: Механизм вязкого течения полимеров заключается в скольжении цепей друг относительно друга путем перемещения отдельных сегментов из одного равновесного положения в другое в результате теплового движения. Наличие внешней силы приводит к преимущественному перемещению сегментов в направлении силы, макромолекулы перестраиваются, вытягиваются и смещаются, а полимер в целом течет в направлении силы. При больших напряжениях возможны разрывы макромолекул с образованием свободных радикалов.

ВОПРОС: Основные факторы, влияющие на текучесть полимеров.

ОТВЕТ: Такими факторами являются приложенное к расплаву

механическое напряжение сдвига (растяжения), температура, время действия нагрузки, скорость деформирования и ряд других: ММР, природа полимера.

ВОПРОС: Закон течения полимеров.

ОТВЕТ: Течение полимеров описывается уравнением вида:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n,$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. Показатель n носит название индекса течения.

ВОПРОС: Как называется показатель, который используют в технологической практике для оценки вязкости расплава полимера?

ОТВЕТ: Этот показатель называют показателем текучести расплава (ПТР). ПТР определяют (по ГОСТ) в граммах полимера, прошедшего через капилляр стандартного диаметра и длины за определенный период времени при определенной температуре. Чем больше ПТР, тем больше текучесть расплава, тем меньше вязкость.

ВОПРОС: Что такое срыв струи?

ОТВЕТ: Если течение полимера осуществляется при умеренных скоростях, то величина эластической деформации достигает 100–200 %. Значительное увеличение скорости деформации приводит к росту эластической деформации, которая в пределе может достигнуть 500 %. Это значит, что молекулярные клубки удлинились в 6 раз. При такой большой упругой деформации клубки сильно напряжены, весь поток полимера становится упругим, и сегменты перестают участвовать в перескоках под действием тепловой энергии, потому что механическая энергия, ориентирующая сегменты вдоль действия силы, оказывается больше запаса тепловой энергии, полимер становится не текучим. В результате теряется контакт со стенками канала, струя расплава, ставшая резиноподобной отрывается от стенок и быстро проходит канал. При этом отмечается резкий рост количества полимера, прошедшего через канал при данном напряжении сдвига, т. е. скачок расхода. Явление скачкообразного роста расхода при

достижении определенного критического значения напряжения сдвига в канале носит название срыва струи.

ВОПРОС: Что является причиной аномалии вязкости полимера?

ОТВЕТ: Причина аномалии вязкости полимера с широким ММР состоит в постепенном «выведении» из процесса сегментального течения макромолекул с все меньшей молекулярной массой, что ведет к снижению затрат энергии на поддержание потока, т. е. к снижению вязкости с ростом напряжения сдвига. Если полимер имеет очень широкое ММР, то даже при малых напряжениях сдвига течение расплава является неньютоновским и наблюдается при этом постоянное снижение вязкости с ростом напряжения.

ВОПРОС: Как меняется напряжение в образце эластомера со временем, растянутого предварительно, например, на 100 %?

ОТВЕТ: Напряжение в образце во времени уменьшается, и оно описывается уравнением Максвелла

$$\sigma_i = \sigma_o \exp(-t/\tau^*),$$

где σ_i – напряжение в момент времени t , σ_o – напряжение в начальный момент растяжения при $t = 0$, τ^* – время релаксации. При $t = \tau^*$, $\sigma_i = \sigma_o / e$, где e – основание натурального логарифма.

ВОПРОС: Причина уменьшения напряжения во времени при релаксации.

ОТВЕТ: Уменьшение напряжения в образце линейного полимера обусловлено тем, что при быстром растяжении происходит лишь частичное распрямление макромолекул, а в основном деформируются валентные углы и изменяются межатомные расстояния. В растянутом образце при достаточно большом времени действия нагрузки тепловое движение, встречая все меньшее сопротивление растягивающего напряжения, начнет постепенно скручивать макромолекулы. При этом происходит восстановление исходных расстояний между атомами и величин валентных углов, что приводит к значительному уменьшению усилий, удерживающих образец при заданной деформации.

ВОПРОС: Как можно определить время релаксации?

ОТВЕТ: Надо построить график в координатах $\ln \sigma - t$ и по тангенсу угла наклона прямой определить величину $1/\tau^*$.

ВОПРОС: Что называют ползучестью?

ОТВЕТ: Ползучестью называется процесс нарастания во времени деформации полимера при постоянном напряжении.

ВОПРОС: Причина развития ползучести.

ОТВЕТ: Под действием деформирующей силы с течением времени структурные элементы полимера начинают постепенно распрямляться, ориентироваться в направлении растяжения, и образец медленно растягивается. Наиболее быстро деформация возрастает в начале процесса. Скорость растяжения значительно увеличивается при повышении температуры и напряжения в образце и снижается при наличии у полимера сетки. Если через некоторое время снять растягивающий груз, то растянутые образцы начнут самопроизвольно сокращаться, так как под действием теплового движения сегментов макромолекулы вновь примут наиболее вероятную и устойчивую форму. Однако как бы долго образцы ни сокращались, они не достигают первоначальных размеров, т. е. приобретают остаточную деформацию вследствие необратимого течения части макромолекулы.

ВОПРОС: Каким показателем характеризуют ползучесть?

ОТВЕТ: Ползучесть количественно характеризуют показателем податливости

$$J = \varepsilon_i / \sigma,$$

где ε_i – деформация, через промежуток времени t , σ – постоянное напряжение.

ВОПРОС: Сущность упругого гистерезиса.

ОТВЕТ: Если действовать на образец постепенно возрастающим напряжением, а затем уменьшать его с той же скоростью, то кривая «напряжение–деформация» (рис. 5), отвечающая росту напряжения (кривая нагружения), не совпадает с кривой его падения (кривая разгрузки). При нагружении образца полимера деформация не успевает развиться полностью, так как она, отстав от напряжения, развивается с меньшей скоростью. Наблюдаемая деформация меньше равновесной. Зависимость σ – ε получила название петли гистерезиса.

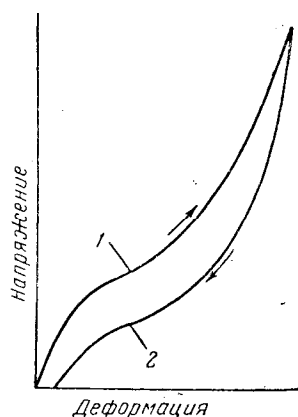


Рис. 5. Петля гистерезиса:

1 – кривая нагружения, 2 – кривая разгрузки

ВОПРОС: Что такое хрупкость полимера?

ОТВЕТ: Хрупкость – это способность тела разрушаться над действием нагрузки, сопровождаемая развитием только упругих деформаций, подчиняющихся закону Гука. Гуковская деформация развивается за счет изменения межмолекулярных расстояний, валентных углов и межатомных расстояний и обычно невелика. Одним из признаков хрупкого разрушения, является небольшая величина деформации (порядка 0,1–1,0 %).

ВОПРОС: Чем оценивается степень деформации тела?

ОТВЕТ: Степень деформации тела оценивается относительной деформацией ε , равной отношению абсолютной деформации ΔX к размеру образца X до деформации, т. е. $\varepsilon = \Delta X / X$.

ВОПРОС: Чем характеризуется величина деформирующих сил?

ОТВЕТ: Величина деформирующих сил характеризуется напряжением, т. е. силой, приходящейся на единицу площади сечения тела. Различают истинное σ_ε и условное f_ε напряжение при деформации:

$$\sigma_\varepsilon = P/S_\varepsilon, \quad f_\varepsilon = P/S_0,$$

где P – деформирующая сила, S_ε , S_0 – площади поперечных сечений при деформации ε и до нагружения.

$$\sigma_\varepsilon = f_\varepsilon(\varepsilon + 1).$$

ВОПРОС: Что называют пределом вынужденной эластичности?

ОТВЕТ: Напряжение σ_b , при котором на кривой в координатах σ – ε наблюдается максимум. Предел вынужденной эластичности является величиной условной, так как зависит от времени наблюдения или скорости деформации. Высокоэластические деформации твердого полимера могут медленно развиваться и при напряжениях, меньших чем σ_b . Этим обусловлено явление ползучести твердых полимеров.

ВОПРОС: Сущность явления вынужденной эластичности стеклообразных полимеров.

ОТВЕТ: При растяжении полимерных материалов в стеклообразном состоянии вблизи T_c возможно проявление деформаций до 200–300 % без заметного разрушения образцов. После снятия нагрузки эти деформации сохраняются, но при повышении температуры выше T_c они исчезают. Такие большие деформации в стеклообразных полимерах называют вынужденноэластическими, а само явление – вынужденная эластичность. Вынужденноэластические деформации по своей природе являются высокоэластическими и вязкоупругими и связаны с изменением формы и конформации макромолекул, а не с их перемещением и скольжением. Действительно, благодаря ограниченной гибкости макромолекул, заторможенности их

внутреннего вращения при охлаждении полимера возникает рыхлость в упаковке макромолекул, которая предполагает наличие пустот (свободных объемов), разделяющих сегменты макромолекул. Это ослабляет межмолекулярное взаимодействие. Если к такому полимеру приложить усилие, то теоретический барьер теплового перемещения звеньев может быть преодолен, и свернутые макромолекулы вследствие появившейся возможности теплового движения станут распрямляться, что приведет к значительному удлинению образца, что и наблюдается при эксперименте.

ВОПРОС: Чем обусловлена высокая температура хрупкости стеклообразного полимера?

ОТВЕТ: Высокая температура хрупкости полимера может быть обусловлена двумя факторами: низкой хрупкой прочностью или резким увеличением предела вынужденной эластичности с понижением температуры. Температура хрупкости определяет нижнюю температурную границу эксплуатации ответственных конструкционных пластмасс, так как ниже этой температуры вид разрушения материала становится хрупким.

ВОПРОС: От каких факторов зависит температура хрупкости полимеров.

ОТВЕТ: Температура хрупкости $T_{хр}$ в еще большей степени, чем T_c зависит от скорости и вида нагружения, молекулярной массы полимера и гибкости макромолекул.

ВОПРОС: Каким образом можно снизить температуру хрупкости полимера?

ОТВЕТ: Для снижения $T_{хр}$, например, эластомеры вулканизируют, а пластмассы модифицируют. Интервал $T_c - T_{хр}$ уменьшается с увеличением содержания пластификатора.

ВОПРОС: Что является количественной характеристикой способности полимера к хрупкому разрушению?

ОТВЕТ: Такой количественной характеристикой является ударная вязкость. Она определяется как отношение работы разрушения полимера падающим грузом к площади поперечного

сечения образца. Работа разрушения определяется площадью под кривой и зависит как от прочности полимера, так и от величины деформации при разрушении.

ВОПРОС: Какие виды деформации испытывают полимеры в вязкотекучем состоянии?

ОТВЕТ: Полимеры в вязкотекучем состоянии могут испытывать следующие виды деформаций: сдвиг, одноосное растяжение и объемное сжатие. Сдвиг является основным видом деформирования при переработке полимеров на смесительном оборудовании. Одноосная деформация является определяющей при производстве волокон, а при получении пленок большой вклад вносит и двухосное растяжение.

ВОПРОС: Какая температура называется температурой текучести?

ОТВЕТ: Температура текучести T_T – это температура, выше которой при любых малых напряжениях наблюдается вязкое течение. Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что температурные границы прочностных областей зависят от режима деформации полимеров. Так, с увеличением скорости деформации и уменьшением времени действия нагрузки, границы областей смещаются к более высоким температурам. Особенно сильное смещение наблюдается при ударных нагрузках.

ВОПРОС: Чем отличается T_T от температуры плавления и температуры размягчения?

ОТВЕТ: Температура плавления является константой, характерной только для кристаллических полимеров, так как она определяет фазовый переход первого рода. Аморфные полимеры не имеют четко выраженной температуры плавления, поэтому для их характеристики используют температуру размягчения $T_{разм}$. $T_{разм}$ – это по сути T_T под действием собственной массы или под незначительной нагрузкой. В этом смысле она приближается к температуре липкости, которая на 3–5 °С меньше $T_{разм}$. С увеличением молекулярной массы T_T и $T_{разм}$ полимеров растут.

ВОПРОС: Основные факторы, влияющие на текучесть полимеров.

ОТВЕТ: Это приложенное к расплаву полимера механическое напряжение сдвига (растяжение), температура, время действия нагрузки, скорость деформирования и др.

ВОПРОС: Какими параметрами определяется течение полимеров.

ОТВЕТ: Важнейшими параметрами, определяющими поведение полимерных систем при течении, являются наибольшая ньютоновская вязкость и эффективная вязкость. Наибольшая ньютоновская вязкость зависит от температуры и структуры полимера. Вязкость определяется уравнением Френкеля-Эйринга-Аррениуса:

$$\sigma_T = B \cdot \exp \frac{E_T}{RT},$$

где E_T – энергия активации вязкого течения; B – константа.

ВОПРОС: Какие факторы влияют на величину энергии активации вязкого течения?

ОТВЕТ: На величину E_T влияют факторы, определяющие гибкость и взаимодействие макромолекул (наличие аномальных звеньев, полярных групп, разветвленность и т. д.). Особенно она чувствительна к наличию разветвлений в цепях линейных полимеров, наличию пластификаторов.

ВОПРОС: Что называют эффективной вязкостью?

ОТВЕТ: Кривая течения полимера описывается уравнением вида:

$$\sigma_T = \eta_{\text{эф}} \dot{\gamma}^n,$$

где $\eta_{\text{эф}}$ – коэффициент вязкости, который называют эффективной вязкостью, n – индекс течения, характеризующий отклонение зависимости $\sigma_T = f(\dot{\gamma})$ от закона Ньютона.

Эффективная вязкость зависит от температуры, молекулярной массы и напряжения сдвига.

ВОПРОС: Каким образом может происходить кристаллизация полимеров?

ОТВЕТ: Кристаллизация полимеров может происходить непосредственно в ходе их получения, при охлаждении расплавов, осаждении из растворов, при растяжении аморфного полимера, при их переработке.

ВОПРОС: Какие условия необходимо соблюдать для осуществления процесса кристаллизации?

ОТВЕТ: Для осуществления процесса кристаллизации в полимерах необходимо соблюдение нижеследующих условий: чтобы макромолекулы были регулярными, при фазовом превращении взаимная укладка цепей или сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки, макромолекулы полимера должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру. Каждое из условий является необходимым, но не достаточным. Если не соблюдается хотя бы одно из указанных условий кристаллизации, полимер будет находиться в аморфном состоянии.

ВОПРОС: Из каких стадий складывается механизм кристаллизации полимеров?

ОТВЕТ: Процесс кристаллизации полимеров протекает по механизму нуклеации и состоит из ряда последовательных стадий: зародышеобразования (нуклеации), роста зародышей и совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (вторичная кристаллизация).

ВОПРОС: Сущность гомогенного зародышеобразования.

ОТВЕТ: Гомогенное зародышеобразование заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления. 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 полимера.

ВОПРОС: Как происходят гетерогенное зародышеобразование?

ОТВЕТ: Гетерогенное зародышеобразование происходит благодаря присутствию в жидкой фазе случайных примесей или посторонних микровключений, хаотически распределенных по ее объему. После образования зародышей начинается их развитие в объеме материала. Рост зародышей может быть одномерным, двумерным и трехмерным.

ВОПРОС: Каким уравнением описывается скорость кристаллизации полимеров?

ОТВЕТ: Скорость кристаллизации полимеров хорошо 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. Если $n = 4$, то это отвечает трехмерному росту пространственных кристаллов, $n = 3$ формируются пластинчатые (плоские) структуры, при $n = 2$ происходит формирование фибриллярных кристаллов.

ВОПРОС: Какие факторы влияют на скорость кристаллизации полимеров?

ОТВЕТ: На скорость процесса кристаллизации влияют молекулярная масса и ММР полимера, скорость охлаждения расплава, пластификаторы, сополимеризация и наполнители.

ВОПРОС: Какой полимер называют кристаллизующимся?

ОТВЕТ: Кристаллизующимся называют полимер, который при синтезе получается аморфным, а кристаллические структуры возникают в нем в процессе деформации (обычно растяжения) при ориентации макромолекул в направлении деформации.

ВОПРОС: Что понимают под термином надмолекулярная структура?

ОТВЕТ: Это физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул.

ВОПРОС: Назовите наиболее распространенные виды кристаллических структур.

ОТВЕТ: Наиболее распространенными видами кристаллических структур являются кристаллиты, монокристаллы, фибриллы, сферолиты.

ВОПРОС: Что такое фибрилла?

ОТВЕТ: Этим термином называют структуру, представляющую собой агрегат параллельно упакованных цепей. На рис. 6 показана микрофибрилла в сферолите.

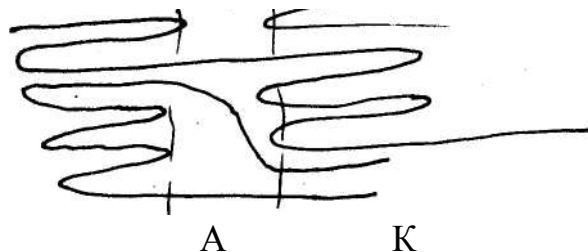


Рис. 6. Структура фибриллы:
А – аморфная часть; К – кристаллическая часть

ВОПРОС: Какое состояние называют жидкокристаллическим?

ОТВЕТ: Жидкокристаллическим (или мезомерным) называют такое состояние вещества, когда оно обладает структурой и свойствами промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости. Жидкие кристаллы могут возникать при термическом воздействии (нагревании или охлаждении) на вещество или при растворении ряда соединений в определенных растворителях. Первый вид жидких кристаллов называют термотропными, второй – лиотропными. Жидкокристаллическое состояние обнаружено для

многих белков, находящихся в живых организмах, и для растворов жесткоцепных полимеров (поли-*n*-бензамид, некоторые эфиры целлюлозы).

ВОПРОС: Что понимают под молекулярными параметрами полимера?

ОТВЕТ: Под молекулярными параметрами полимера понимают средние молекулярные массы, ММР, среднеквадратичные расстояния между концами цепи, неоднородность по составу и др.

ВОПРОС: Что называют растворами полимеров?

ОТВЕТ: Растворами полимеров называют жидкие однородные многокомпонентные физико-химические системы, содержащие полимер.

ВОПРОС: Деление растворителей на хорошие и плохие.

ОТВЕТ: В физикохимии полимеров растворители условно делятся на хорошие и плохие. Для данного полимера хорошим растворителем считается тот, с которым полимер смешивается неограниченно в любых пропорциях. Плохим считается растворитель, в котором полимер образует истинный раствор только в определенной области составов и при определенных температурах, а при изменении этих параметров происходит расслоение системы.

ВОПРОС: Перечислите признаки, свойственные истинным растворам, т. е. молекулярно-дисперсным системам.

ОТВЕТ: Во-первых, они образуются самопроизвольно при простом смешении компонентов; во-вторых, это термодинамически устойчивые обратимые равновесные системы, концентрация которых не меняется во времени; в-третьих, их характеризует гомогенность, однофазность.

ВОПРОС: Какими параметрами определяется любое состояние раствора?

ОТВЕТ: Любое состояние раствора определяется температурой, давлением и составом. При этом безразлично, каким путем было

достигнуто такое состояние: путем разбавления, концентрирования, охлаждения или нагревания.

ВОПРОС: Что является основным доказательством термодинамической устойчивости растворов полимеров?

ОТВЕТ: Основным доказательством термодинамической устойчивости системы является подчинение ее правилу фаз Гиббса, основному закону равновесия гетерогенных систем. Применительно к растворам полимеров правило фаз имеет вид:

$$\Phi + C = K + 1,$$

где Φ – число фаз; K – число компонентов; C – число степеней свободы.

ВОПРОС: Что такое температура фазового расслоения или фазового разделения ($T_{фз}$)?

ОТВЕТ: Это температура, при которой происходит расслоение в системе. Раствор каждой концентрации имеет свою $T_{фз}$, зависимость которой от состава раствора выражается кривой взаимного смешения.

ВОПРОС: Какие растворы называют разбавленными?

ОТВЕТ: Разбавленными называют растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, т. е. не взаимодействуют между собой.

ВОПРОС: Какие растворы называют концентрированными?

ОТВЕТ: Концентрированными называют растворы, в которых концентрация полимера больше величины $1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, и макромолекулы полимера взаимодействуют друг с другом.

ВОПРОС: Что является результатом взаимодействия макромолекул в концентрированных растворах?

ОТВЕТ: Результатом взаимодействия макромолекул в таких растворах является образование лабильных ассоциатов, состав которых непрерывно изменяется. Размеры ассоциатов и продолжительность их жизни зависят от температуры, концентрации раствора, строения полимера и растворителя. При повышении температуры увеличивается сегментальная подвижность макромолекул, что способствует распаду ассоциатов. Повышение концентрации, снижение температуры раствора приводит к увеличению размеров и продолжительности существования ассоциатов.

ВОПРОС: Как рассчитывают удельную вязкость растворов полимеров?

ОТВЕТ: Удельную вязкость $\eta_{уд}$ растворов полимеров рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_c - \eta_o}{\eta_o},$$

где η_c – вязкость раствора определенной концентрации, η_o – вязкость растворителя.

ВОПРОС: Какую вязкость называют приведенной?

ОТВЕТ: Приведенной вязкостью называется отношение удельной вязкости к концентрации полимера в растворителе, т. е. $\eta_{уд}/c$. Это вязкость, отнесенная к единице концентрации.

ВОПРОС: Как определяют характеристическую вязкость?

ОТВЕТ: Характеристическая вязкость $[\eta]$ – это вязкость раствора при бесконечном разбавлении, когда макромолекулы можно рассматривать как изолированные друг от друга:

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд} / c).$$

Определяя $\eta_{уд}$ растворов полимеров различных концентраций, строят зависимость $\eta_{уд}/c$ от c и экстраполяцией прямой к оси

ординат находят значение $[\eta_{\text{вд}}]$.

ВОПРОС: Каким уравнением описывается зависимость между $[\eta]$ и молекулярной массой полимера (M)?

ОТВЕТ: Уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где K – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя, α – показатель, характеризующий конформацию макромолекул в растворе.

ВОПРОС: Какие процессы происходят при самопроизвольном растворении полимеров?

ОТВЕТ: При самопроизвольном растворении полимеров происходят следующие процессы: диффузия молекул растворителя в матрицу полимера, сольватация молекул растворителя на активных центрах макромолекул, распад надмолекулярных образований вследствие сольватации и ослабления межмолекулярного взаимодействия, отделение предельно сольватированных макромолекул от поверхности набухшего полимера, диффузия сольватированных макромолекул из полимера в раствор.

ВОПРОС: Что является обязательным условием растворения?

ОТВЕТ: Обязательным условием растворения является уменьшение энергии системы при смешении компонентов:

$$\Delta F_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} < 0.$$

Это реализуется в следующих случаях:

- $\Delta H_{\text{см}} < 0, \Delta S_{\text{см}} < 0$, растворение экзотермическое, сопровождается возрастанием энтропии, при этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем однородными.
- $\Delta H_{\text{см}} < 0, \Delta S_{\text{см}} < 0$ при условии $|\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|$ – растворение также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии вследствие иммобилизации растворителя в

образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул.

- $\Delta H_{\text{см}} < 0, \Delta S_{\text{см}} < 0$ при условии $|\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|$ – растворение эндотермическое, сопровождается возрастанием энтропии (наблюдается в неполярных растворителях),
- $\Delta H_{\text{см}} = 0, \Delta S_{\text{см}} > 0$ – растворение атермическое, сопровождается возрастанием энтропии.

ВОПРОС: Как рассчитать ΔS при растворении полимера?

ОТВЕТ: Изменение энтропии при растворении полимеров в растворителе определяется уравнением Флори-Хаггинса:

$$\Delta S = -R(n_1 \cdot \ln\phi_1 + n_2 \cdot \ln\phi_2),$$

где R – универсальная газовая постоянная, n_1 и n_2 – число молей компонентов, ϕ_1 и ϕ_2 – их объемные доли.

ВОПРОС: Что такое набухание полимера?

ОТВЕТ: Набухание – это процесс поглощения полимером растворителя, сопровождающийся увеличением объема и массы полимера и изменением структуры. Оно является следствием большого различия в скоростях диффузии макромолекул и молекул растворителя (или их паров).

ВОПРОС: Какое набухание называется неограниченным?

ОТВЕТ: Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Вокруг набухающего образца полимера образуется слой раствора полимера. В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему.

ВОПРОС: Какое набухание является ограниченным?

ОТВЕТ: Ограниченное набухание – процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, не сопровождающийся растворением.

ВОПРОС: Какими параметрами характеризуют процесс набухания?

ОТВЕТ: Процесс набухания характеризуют несколькими показателями: степенью набухания, скоростью, кинетикой набухания, контракцией, давлением набухания и др.

ВОПРОС: Как определяют степень набухания?

ОТВЕТ: Степень набухания определяют по формуле:

$$Q_m = \frac{m_n - m_o}{m_o} 100; \quad Q_v = \frac{V_n - V_o}{V_o} 100,$$

где Q_m , Q_v – массовая и объемная степень набухания, соответственно, m_n , m_o – масса стандартного образца полимера после и до набухания. V_n , V_o – объем стандартного образца полимера после и до набухания.

ВОПРОС: Как оценивается скорость набухания?

ОТВЕТ: Скорость набухания может быть оценена по увеличению массы или степени набухания образца полимера за заданный отрезок времени:

$$V_m = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m_i}{\Delta \tau_i}; \quad V_Q = \frac{Q_2 - Q_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta \tau_i},$$

где m_1 , m_2 – масса образца полимера в момент времени τ_1, τ_2 ; Q_1 , Q_2 – степень набухания в момент времени τ_1, τ_2 .

ВОПРОС: Чему равен химический потенциал системы?

ОТВЕТ: Химический потенциал равен приращению свободной энергии раствора данной концентрации при добавлении к нему бесконечно малого количества i -го компонента при постоянных давлении P и температуре T и постоянном числе молей всех остальных компонентов:

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

Для чистого вещества $\mu_i = G_i$.

ВОПРОС: Как можно определить химический потенциал?

ОТВЕТ: Химический потенциал определяют, измеряя давление пара растворителя над раствором, осмотическое давление и другими методами.

$$\Delta\mu_i = RT \ln(P_i / P_i^o),$$

где P_i – давление паров жидких компонентов над раствором, P_i^o – давление насыщенного пара над индивидуальным компонентом. Отношение P_i/P_i^o называется относительным давлением пара. Поскольку $P_i/P_i^o < 1$, то $\Delta\mu_i < 0$ и растворение происходит самопроизвольно.

ВОПРОС: Какое давление называется осмотическим и как его определяют?

ОТВЕТ: Если растворитель отделить от раствора полупроницаемой мембраной, то он будет проникать через нее до тех пор, пока в растворе не возникнет гидростатическое давление, компенсирующее давление растворителя на мембрану. Это давление называется осмотическим. Для определения этого давления пользуются следующим уравнением:

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots),$$

где c – концентрация полимера в растворе, A_1, A_2, A_3 – первый, второй, третий вириальные коэффициенты, зависящие от формы и размеров молекул растворенного вещества и действующих между ними сил,

$A_1 = 1/M$, где M – молекулярная масса полимера,

A_2 является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру. Чем выше положительное значение A_2 , тем лучше

растворитель. Если $A_2 > 0$, растворитель «хороший», а если $A_2 < 0$, растворитель «плохой».

ВОПРОС: Что называют студнями?

ОТВЕТ: Студнями или гелями называют двухкомпонентную систему полимер-растворитель, представляющую собой пространственную сетчатую структуру, образованную из сольватированных макромолекул и их агрегатов, в которых распределены молекулы растворителя.

ВОПРОС: В чем состоит основное отличие студней от концентрированных растворов?

ОТВЕТ: Основное отличие студней от концентрированных растворов заключается в том, что в растворах сетки непрерывно разрушаются и образуются под влиянием теплового движения, а в студнях сетки в данных условиях устойчивы и не разрушаются под действием теплового движения.

ВОПРОС: Назовите два типа студней.

ОТВЕТ: Существует два типа студней. Студни первого типа – это системы, в которых пространственная сетка образована химическими связями (набухание резины и др.). Студни второго типа – это системы, в которых пространственная сетка образована связями различной природы (например, растворы белков, производных целлюлозы и др.).

ВОПРОС: Что такое синерезис?

ОТВЕТ: Синерезисом называется процесс отделения растворителя от студня. При охлаждении студней иногда происходит выделение части растворителя вследствие снижения равновесной степени набухания.

ВОПРОС: Какова роль пластификатора в полимерах?

ОТВЕТ: Введение пластификаторов в твердом или жидком виде в полимер повышает их пластичность, снижает вязкость до требуемого уровня, обеспечивающего снижение температуры

переработки, минимальную усадку изделий при хранении и т. д.

ВОПРОС: Каким показателем оценивают эффект пластификации?

ОТВЕТ: Количественной оценкой действия пластификаторов является снижение температуры стеклования пластифицированного полимера по сравнению с непластифицированным. Чем больше снижение температуры стеклования, тем эффективнее пластификатор.

ВОПРОС: Какие существуют способы пластификации полимерных смесей?

ОТВЕТ: Наиболее часто применяются следующие способы пластификации полимеров:

- растворение полимера в пластификаторе (производство полимерных пленок, искусственной кожи и др.),
- сорбция пластификатора полимером из эмульсий или растворов пластификатора (производство производных целлюлозы),
- добавление пластификаторов к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (производство фенолформальдегидных смол, полиэфиров и др.),
- введение пластификатора в эмульсию полимера,
- смешение пластификатора с полимером.

ВОПРОС: Что называется совместимостью полимеров?

ОТВЕТ: Совместимостью называют способность различных полимеров образовывать в определенных условиях однородные смеси с хорошими механическими свойствами. Совместимость полимеров может быть оценена по поведению растворов смесей. Разбавленные растворы смесей полимеров, как правило, не расслаиваются. При больших концентрациях растворы полимеров расслаиваются.

ВОПРОС: Что такое сегментальная растворимость?

ОТВЕТ: Сегментальная растворимость заключается в образовании промежуточного переходного слоя между различными

полимерами вследствие взаимной диффузии наиболее подвижных участков их макромолекул (например, концевых сегментов, боковых ответвлений и др.).

ВОПРОС: Зачем в полимеры вводят наполнители?

ОТВЕТ: Наполнители вводят в полимер для того, чтобы придать этим материалам необходимые технологические и эксплуатационные свойства. Особенно большое значение наполнение имеет при получении резин на основе кристаллизирующихся каучуков, а также композиции на основе термореактивных полимеров, при отверждении которых наблюдается значительная усадка. В качестве наполнителей в зависимости от назначения готовых изделий применяют газообразные, жидкие, твердые порошкообразные и волокнистые вещества.

ВОПРОС: Что понимают под прочностью материала?

ОТВЕТ: Прочностью называют свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений.

ВОПРОС: Что такое разрушение материала?

ОТВЕТ: Разрушение – это нарушение сплошности материала, его разрыв, приводящий к образованию новых поверхностей. Чтобы разрушить тело, надо разрушить связи, объединяющие элементы структуры.

ВОПРОС: Что такое теоретическая прочность тела?

ОТВЕТ: Теоретическая прочность твердого тела (σ_T) – это прочность тела с определенной структурой (без повреждений и дефектов) при температуре абсолютного нуля (т. е. в отсутствие теплового движения) при однородной статической деформации растяжения и сдвига, обеспечивающей равную нагруженность всех связей и их одновременный разрыв по поверхности разрушения.

Теоретическую прочность можно рассчитать по уравнению:

$$\sigma_T = NF_T,$$

где N – число атомов или связей, приходящихся на единицу площади сечения, F_T – прочность связи (сила взаимодействия) двух соседних атомов. Величина N определяется степенью ориентации полимерных молекул, а величина F_T определяется энергией диссоциации связи.

ВОПРОС: Почему прочность реальных полимеров (техническая прочность) намного ниже теоретической?

ОТВЕТ: Основными причинами снижения прочности являются тепловое движение атомов и наличие слабых дефектных мест.

ВОПРОС: Каков характер теплового движения в полимерах с гибкими линейными макромолекулами?

ОТВЕТ: В макромолекулах может иметь место колебательное движение атомов, образующих эти молекулы. Однако вследствие большой длины макромолекул и возможностей внутреннего вращения вокруг связей, образующих главную цепь, появляется еще одна возможность осуществления теплового движения – перемещение отдельных участков макромолекул (сегментов) без изменения взаимного расположения более отдаленных участков цепи.

ВОПРОС: Что такое долговечность материала?

ОТВЕТ: Долговечностью называют длительную прочность, прочность продолжительностью нагружения 12 месяцев. Ее оценивают временем до разрушения.

ВОПРОС: Через какие стадии происходит разрушение полимеров под нагрузкой?

ОТВЕТ: Разрушение полимеров под нагрузкой происходит в несколько стадий:

- растяжение межатомных связей под влиянием механической нагрузки,
- разрыв возбуждаемых связей под действием термических

флуктуаций, создаваемых тепловым движением, с образованием свободных радикалов,

- цепные реакции в зоне разорвавшихся связей, инициированных свободными радикалами, приводящие к образованию летучих продуктов, разрушенных микрообластей (дефектных зон), возникновению субмикротрещин,
- накопление субмикроскопических трещин, их слияние в магистральную трещину и разрушение полимеров.

Соотношение длительности этих стадий определяется физическим и фазовым состоянием полимера при разрушении.

ВОПРОС: Механизм разрушения полимеров.

ОТВЕТ: При подводе механической энергии образец полимера деформируется. Механическая энергия накапливается в образце в виде энергии упругости. Если этой энергии достаточно для разрушения образца, то на наиболее опасном микродефекте начинает зарождаться трещина, которая затем разрастается, разделяя образец на части. Это основная трещина. Ниже показано строение микротрещины, заполненной ориентированными сегментами полимера. Показано начало роста трещины, разрывающей ориентированные молекулы внутри микротрещины.

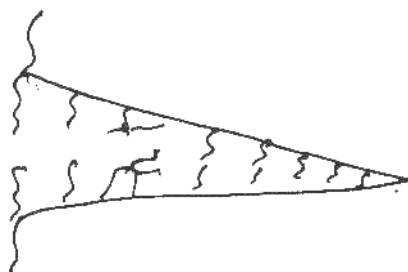


Рис. 7. Схема строения микротрещины

ВОПРОС: Какие факторы влияют на прочность полимеров?

ОТВЕТ: На прочность полимеров оказывает влияние следующие факторы:

- молекулярная масса полимера, в области молекулярных масс более 50–100 тысяч прочность мало зависит от этой величины;
- полярность полимера, увеличение межмолекулярного взаимодействия в целом приводит к росту прочности

- полимера,
- ориентация макромолекул, она всегда приводит к увеличению прочности в направлении ориентации и снижению ее в поперечном направлении,
 - надмолекулярная структура, увеличение степени кристалличности приводит к росту прочностных показателей, а вот увеличение размеров кристаллических образований (сферолитов) приводит к снижению прочности,
 - частота пространственной сетки,
 - температура и скорость деформации, с ростом скорости деформации или при понижении температуры прочность увеличивается, а разрывное удлинение проходит через максимум.

ВОПРОС: Что такое динамическая усталость полимера?

ОТВЕТ: Динамическая усталость или утомление полимера – это снижение его прочности под действием многократных периодических нагрузок или деформации.

ВОПРОС: Какими факторами обусловлено снижение прочности в процессе утомления?

ОТВЕТ: Снижение прочности в процессе утомления обусловлено следующими факторами:

механохимическими реакциями или реакциями деструкции макромолекул, процессами перегруппировки надмолекулярных структур, процессами локальных разрывов под воздействием тепла и саморазогрева.

ВОПРОС: Дайте определение теплоемкости полимера.

ОТВЕТ: Теплоемкость полимера – это количество тепла, необходимое для его нагревания на 1 К. Различают истинную и среднюю теплоемкость.

Истинной теплоемкостью (C) называют отношение бесконечно малого количества тепла dQ , подводимого к 1 моль вещества, к бесконечно малому приращению температуры dT , которое при этом наблюдается:

$$C = dQ/dT.$$

Средней мольной теплоемкостью \bar{C} в интервале от T_2 до T_1 называют отношение:

$$\bar{C} = Q/(T_2 - T_1).$$

ВОПРОС: Что такое теплопроводность?

ОТВЕТ: Теплопроводностью λ (Вт/м·К) называют процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температур:

$$\lambda = -\frac{dQ}{dT}.$$

ВОПРОС: Что такое температуропроводность полимера?

ОТВЕТ: Температуропроводность определяется коэффициентом α (м²/с):

$$\alpha = \lambda/(\rho \cdot C_p),$$

где ρ – плотность полимера, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении.

ВОПРОС: Дайте определение электрической проводимости полимера.

ОТВЕТ: Способность полимера пропускать электрический ток при приложении электрического напряжения.

ВОПРОС: Какими показателями характеризуются электрические свойства полимерных диэлектриков?

ОТВЕТ: Эти показатели следующие:

- удельная электрическая проводимость,
- диэлектрическая проницаемость,
- диэлектрические потери,
- электрическая прочность.

ВОПРОС: Что понимают под термостойкостью полимера?

ОТВЕТ: Термостойкость – это устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах.

ВОПРОС: Что понимают под теплостойкостью полимера?

ОТВЕТ: Под теплостойкостью понимают способность твердых полимерных материалов не размягчаться при повышении температуры.

ВОПРОС: Что такое морозостойкость полимера?

ОТВЕТ: Морозостойкость определяет способность находящегося под нагрузкой полимерного материала сохранять свои термодформационные свойства при низких температурах.

ВОПРОС: Какое трение называют внутренним?

ОТВЕТ: Внутренним трением называют способность твердого тела преобразовывать часть энергии механических колебаний в тепловую энергию. Физической причиной внутреннего трения является перестройка в твердом теле, происходящая под влиянием механических напряжений и протекающая с конечной скоростью.

ЧАСТЬ II

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОПРОС: Назовите основные реакции, приводящие к получению полимеров.

ОТВЕТ: Это реакции полимеризации, поликонденсации и реакции в цепях полимеров.

ВОПРОС: Дайте определение полимеризации.

ОТВЕТ: Полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных веществ, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру. Мономерами являются алкены и циклы.

ВОПРОС: Дайте определение поликонденсации.

ОТВЕТ: Поликонденсация – это процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений, при котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и *n*-мерами (олигомерами), накапливающимися в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур.

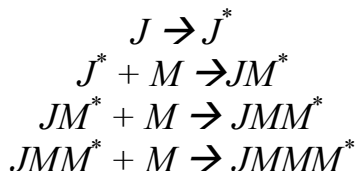
ВОПРОС: Перечислите реакции, протекающие в цепях полимеров.

ОТВЕТ: Это реакции в боковых или основных цепях макромолекул, не приводящие к изменению их длины (полимераналогичные превращения), реакции деструкции и реакции, приводящие к сшиванию макромолекул друг с другом с образованием разветвленной или пространственной структуры трехмерного полимера.

ВОПРОС: Какие реакции называются цепными?

ОТВЕТ: Цепными реакциями называются такие реакции, в

которых образование каких-либо активных центров приводит к тому, что каждый из них вызывает цепь последовательных реакций типа:



ВОПРОС: Какие стадии включает процесс полимеризации?

ОТВЕТ: Процесс полимеризации включает следующие стадии: образование активных центров (иницирование), рост цепи вследствие присоединения молекул мономера к образовавшимся активным центрам, обрыв цепи в результате реакции активного центра с инициатором, другим активным центром, с примесями или специально вводимыми веществами.

ВОПРОС: Какие мономеры способны образовывать полимеры?

ОТВЕТ: Мономерами являются соединения с кратными связями $-\text{HC}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{HC}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, а также циклические соединения, которые способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать линейные цепи.

ВОПРОС: Какими факторами обусловлена способность мономеров к полимеризации?

ОТВЕТ: Способность мономеров к полимеризации обусловлена термодинамическими и кинетическими факторами.

Термодинамические факторы определяются количеством свободной энергии, выделяющейся при полимеризации (вследствие перехода напряженных sp^3 -гибридизованных орбиталей атомов углерода в насыщенные ненапряженные sp^2 -гибридизованные орбитали) и энтропией.

Кинетические факторы определяются природой активных центров и условиями процесса.

ВОПРОС: Какова природа активных центров в полимеризации?

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

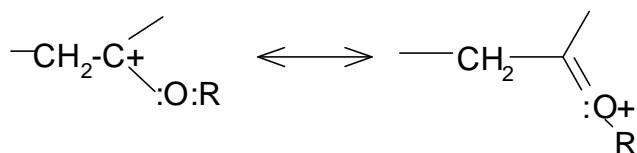
ВОПРОС: В чем причина различного отношения мономеров к активным центрам той или иной природы?

ОТВЕТ: Причина различного отношения мономеров к активным центрам той или иной природы заключается в химическом строении мономеров. Так, индуктивное и резонансное влияние заместителей у двойной связи определяет возможный тип полимеризации алкенов.

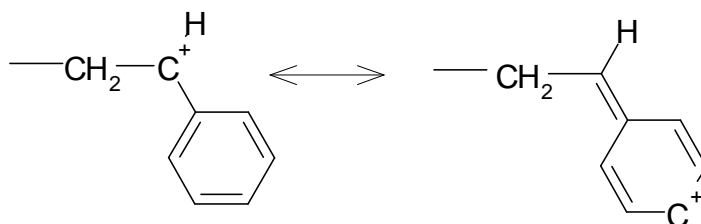
Влияние заместителя X в алкенах $\text{CH}_2=\text{CHX}$ сказывается на изменении электронной плотности двойной связи и способности этого заместителя стабилизировать свободный радикал, анион или катион. В частности, электронодонорные заместители (X – алкил, алкенил, алкокси, фенил) увеличивают электронную плотность двойной связи и облегчают присоединение ее к катионным частицам:



Кроме того, эти заместители стабилизируют растущие макрокатионы вследствие резонансного взаимодействия за счет делокализации положительного заряда по схеме (например, полимеризация простых виниловых эфиров или стирола):



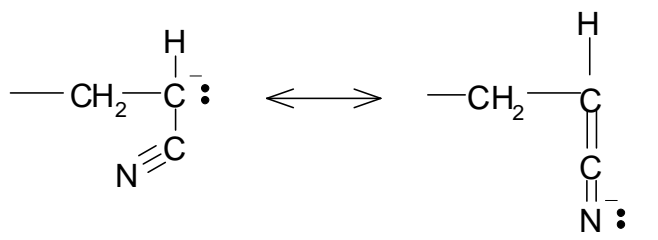
или



В свою очередь электроноакцепторные заместители (X – –CN, –НС=О) в альдегидах, кетонах, ненасыщенных кислотах или их сложных эфирах облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения на ней электронной плотности:



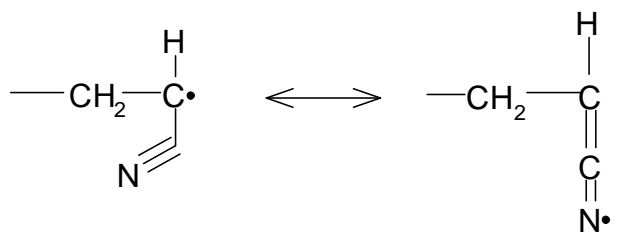
Перечисленные электроноакцепторные заместители также стабилизируют растущие макроанионы вследствие делокализации отрицательного заряда, например, при полимеризации акрилонитрила:



Растущий карбанион стабилизируется в результате делокализации отрицательного заряда между α -углеродом и азотом нитрильной группы.

Алкенильные и фенильные группы также могут стабилизировать растущий анион. Поэтому такие мономеры, как стирол и бутадиен-1,3, полимеризуются по ионному механизму.

Галогены обладают электронодонорным и электроноакцепторным индуктивным эффектами, однако эти оба эффекта выражены настолько слабо, что практически никак не отражаются на способности к полимеризации галогенсодержащих мономеров, например, винилхлорид полимеризуется только по радикальному механизму. Радикальные частицы являются электрически нейтральными, поэтому требование для атаки π -связи и стабилизации растущего радикала не являются такими жесткими как в ионной полимеризации. Тем не менее, растущие радикалы резонансно стабилизированы с большинством заместителей, например:



ВОПРОС: Как получают необходимые для начала полимеризации свободные радикалы?

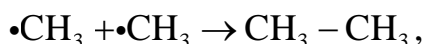
ОТВЕТ: Свободные радикалы получают следующим образом:

- введением в мономер веществ, способных распадаться с образованием свободных радикалов (вещественное инициирование) или способных генерировать радикалы в результате протекания окислительно-восстановительных процессов;
- нагреванием мономера (термическое инициирование);
- облучением мономера ультрафиолетовым светом (фотохимическое инициирование);
- воздействием на мономер гамма- и рентгеновских лучей, ускоренных электронов (радиационное инициирование).

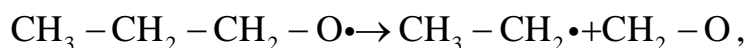
ВОПРОС: Назовите реакции свободных радикалов?

ОТВЕТ: Свободные радикалы способны вступать в следующие реакции:

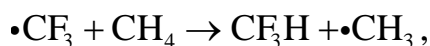
рекомбинация



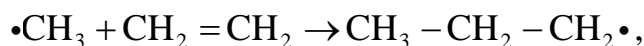
распад на радикалы (фрагментация)



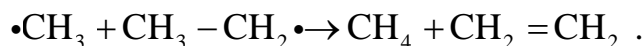
передача цепи



присоединение



диспропорционирование



ВОПРОС: Назовите инициаторы радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: В технологии полимеров наиболее часто используют следующие инициаторы:

- гидропероксид третичного бутила $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$,
- пероксид бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$,
- гидропероксид кумола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$,
- динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}) - \text{N} = \text{N} - (\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$,
- пероксид водорода H_2O_2 ,
- персульфаты калия и аммония $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8, (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,
- полифункциональные инициаторы и др.

ВОПРОС: Как можно обнаружить наличие свободных радикалов в реакционных системах?

ОТВЕТ: Наличие свободных радикалов в системах можно установить с помощью химических и физических методов.

Из химических методов часто используют акцепторы свободных радикалов (йод, нафтолы, ароматические амины и др.), а также применяют долгоживущие радикалы: 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил, феноксильные радикалы, азотоксидные радикалы и др.

Из физических методов следует назвать метод ЭПР, а также масс-спектрометрические, хемилюминисцентные методы и другие.

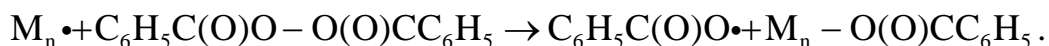
ВОПРОС: Эффективность инициирования.

ОТВЕТ: Под эффективностью инициирования понимают отношение количества радикалов, вступивших во взаимодействие с мономером, к общему числу образовавшихся радикалов.

ВОПРОС: Почему эффективность инициирования меньше единицы?

ОТВЕТ: Можно выделить три причины, не позволяющие достичь в процессе полимеризации полного использования инициатора.

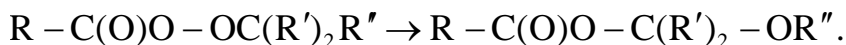
Первая причина заключается в индуцированном разложении инициатора под влиянием растущих радикалов (передача цепи на инициатор, например:



Молекула инициатора разлагается, а увеличения количества превращенного в полимер мономера не происходит.

Вторая причина неэффективного расхода инициатора – это побочные реакции радикалов, образовавшихся на первой стадии процесса инициирования и не вызывающие роста цепи.

Третья причина состоит в способности инициатора разлагаться без образования свободнорадикальных частиц. Например, в случае перэфиров возможна миграция углеводородного радикала от атома углерода к атому кислорода, приводящая к перегруппировке пероксидного соединения:

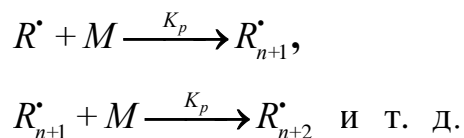


ВОПРОС: Как можно определить эффективность инициирования?

ОТВЕТ: Эффективность инициирования можно определить разными методами. Первый метод основан на сопоставлении количества образовавшихся радикалов и числа полимерных молекул. Необходимо знать при этом как идет обрыв цепи, и определить предварительно среднечисловую молекулярную массу полимера. Другим методом определения эффективности инициирования является анализ полимера на присутствие в нем осколков инициатора. Третий метод основан на использовании некоторых ингибиторов, которые реагируют стехиометрически с радикалами, прекращая их рост. Хорошие результаты дает использование дифенилпикрилгидразила. Для этой цели можно также применять хлорное железо.

ВОПРОС: Охарактеризуйте реакцию роста цепи.

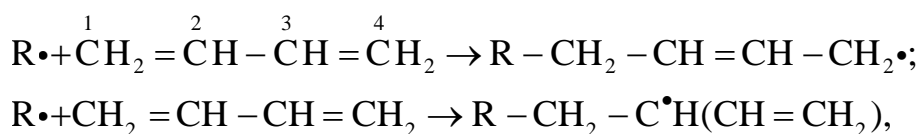
ОТВЕТ: Реакция роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему радикалу:



Скорость роста цепи V_p равна:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = K_p [R_n^{\bullet}] [M].$$

Эта стадия полимеризации определяет строение полимерной цепи и молекулярную массу образующегося полимера. Значения $K_p = 10^2$ - 10^4 л/(моль·с) для большинства винильных соединений. При рассмотрении особенностей роста цепи при полимеризации различных мономеров важным является выяснение места присоединения радикала к двойной связи. Возможны два способа присоединения: к замещенному и незамещенному углеродным атомам алкенов. В результате образуются полимеры различного строения, составные мономерные звенья, в которых соединены по типу «голова к хвосту» или «голова к голове» («хвост к хвосту»). В тех случаях, когда разность энергии двух радикалов, которые могут образоваться в результате присоединения молекул мономера к радикалу мала, молекулы алкена будут входить в состав цепи в различных структурных формах. Так, при присоединении к молекуле бутадиена образуются два типа радикалов:



которые энергетически различаются мало. Поэтому образующийся при полимеризации бутадиена-1,3 полимер содержит звенья как 1,4-присоединения, так и 1,2-присоединения, однако с преобладанием все же первых (до 80 %).

ВОПРОС: Составьте ряд активности мономеров в радикальной

полимеризации по значениям $K_p/K_o^{0,5}$.

ОТВЕТ: Для наиболее изученных мономеров ряд активности в зависимости от отношения $K_p/K_o^{0,5}$ выглядит следующим образом: α -метилстирол < стирол < акрилонитрил < метилметакрилат < vinylацетат < винилхлорид < этилен < винилпирролидон метилакрилат < акриламид.

ВОПРОС: Охарактеризуйте влияние типа заместителя X в мономерах $CH_2=CHX$ на их реакционную способность в радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: Влияние заместителей в алкенах определяется электронными и стерическими эффектами.

Прежде всего следует выделить эффект сопряжения, приводящий к смещению облаков π -электронов двойной связи в сторону заместителя. Такое смещение сопровождается уменьшением и степени взаимного перекрывания облаков π -электронов, при этом снижаются энергетические затраты на поляризацию двойной связи, облегчается ее раскрытие, а, следовательно, возрастает реакционная способность мономера.

Кроме сопряжения для заместителей у двойной связи характерен индукционный эффект, который также способствует возрастанию реакционной способности мономера по отношению к свободным радикалам.

Снижение реакционной способности мономеров может быть вызвано наличием громоздких заместителей у двойной связи.

Все вышеназванные эффекты снижают реакционную способность радикалов. Существует правило антибатности реакционной способности мономеров и радикалов: чем активнее мономер, тем менее активен образующийся из него радикал.

ВОПРОС: Какие типы взаимодействий имеют место при комплексно-радикальной полимеризации?

ОТВЕТ: Известны следующие типы взаимодействий в комплексно-радикальной полимеризации:

- образование донорно-комплексных мономеров и радикалов роста при непосредственном участии π -электронов или неспаренного p -электрона,
- образование комплексов с участием функциональных групп

заместителей в мономере или радикале за счет водородных связей,

- образование комплексов функциональных групп заместителей, содержащих неподеленные электронные пары, с соединениями металлов, обладающих вакантными электронными орбиталями.

ВОПРОС: Что является количественной мерой реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации?

ОТВЕТ: Мерой реакционной способности винильных соединений в радикальной полимеризации является энергия активации. Установлено, что чем выше величина энергии активации процесса, тем более реакционноспособным является мономер. Это связано с тем, что введение заместителей в мономер, вызывающих эффект сопряжения, в большей степени снижает активность радикала, чем повышает реакционную способность мономера. Существует связь между величиной энергии активации полимеризации и значениями энтальпии полимеризации, которую установил Н. Н. Семенов:

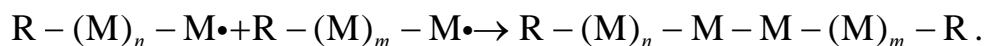
$$E = (11,5 \pm 1,30) - 0,25 \Delta H.$$

Из этого уравнения следует, что чем больше изменение энтальпии полимеризации, тем ниже энергия активации. Кстати, заместители в алкенах, для которых характерен эффект сопряжения, увеличивают энергию активации, а заместители, вызывающие индукционный эффект, ее понижают. Влияние тех и других на величину ΔH одинаково – они ее снижают.

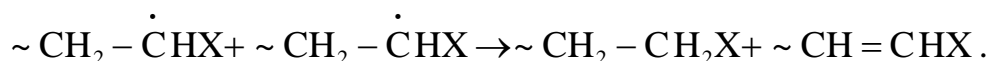
ВОПРОС: Механизм обрыва полимерных цепей.

ОТВЕТ: Обрыв цепи – это заключительная стадия полимеризации алкенов, на которой происходит гибель свободных радикалов с образованием макромолекул различной длины. Обрыв цепи протекает со скоростью значительно превышающей скорость роста цепи. Различают два основных способа осуществления обрыва цепи: рекомбинация и диспропорционирование.

Рекомбинация – это соединение растущих макрорадикалов друг с другом с образованием валентной связи, например:



Диспропорционирование – это превращение макрорадикалов в неактивные полимерные молекулы в результате межмолекулярной перегруппировки, передачи атома Н от одного радикала к другому. В ходе этой реакции из двух макрорадикалов образуются две макромолекулы, одна из которых имеет на конце двойную связь, например:



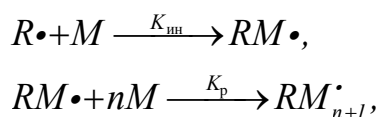
Константа скорости обрыва $K_o = K_{ob} + K_{od}$ обычно на несколько порядков выше K_p и составляет $10^6 - 10^8$ л / (моль·с). От характера обрыва цепи зависит молекулярная масса образующегося полимера, в случае рекомбинации макрорадикалов размер цепей будет в два раза больше.

ВОПРОС: Выведите уравнение скорости радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: Для вывода кинетического уравнения обычно делают предположения, например, что K_p и K_o не зависят от размера радикала. Остальные предположения, будут указаны в ходе вывода уравнения. Скорость, исчезновения мономера определяется уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = V_{ин} + V_p, \quad (1)$$

где $V_{ин}$ и V_p – скорости инициирования и роста соответственно.



где $K_{ин}$, K_p – константы скорости инициирования и скорости роста цепи.

При образовании высокомолекулярного продукта число молекул мономера, участвующих в стадии инициирования, значительно уступает количеству мономера, принимающему участие в стадии роста цепи (второе допущение). Отсюда с большой

степенью точности первым членом в уравнении (1) можно пренебречь, и тогда оно примет вид:

$$-\frac{dM}{dt} = V_p. \quad (2)$$

В ходе полимеризации допускается стационарное состояние, согласно которому концентрация радикалов сначала возрастает, потом очень быстро достигает постоянной величины. В этой связи скорость изменения концентрации радикалов быстро становится равной нулю, а это равносильно положению, что $V_{ин} = V_o$, т. е.

$$V_{ин} = 2K_o [M_n^\bullet]^2,$$

где K_o – константа скорости обрыва цепи.

Концентрацию растущих радикалов находят по уравнению:

$$[M_n^\bullet] = \left(\frac{V_{ин}}{2K_o} \right)^{0,5}$$

и, подставляя ее в уравнение $V_p = K_p [M] [M^\bullet]$, получают соотношение:

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

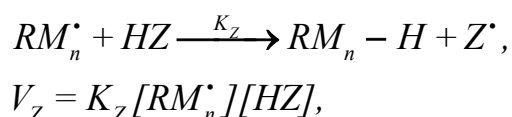
где f – эффективность иницирования, $K_{рас}$ – константа скорости распада инициатора.

ВОПРОС: Как определяют экспериментально скорость полимеризации?

ОТВЕТ: Экспериментально скорость полимеризации можно оценить путем определения изменения какого-либо параметра системы во времени: плотности, вязкости, показателя преломления, светопоглощения, высокочастотных диэлектрических потерь в системе мономер-полимер, количества выделившегося при полимеризации тепла и др.

ВОПРОС: Охарактеризуйте реакции передачи цепи в радикальной полимеризации.

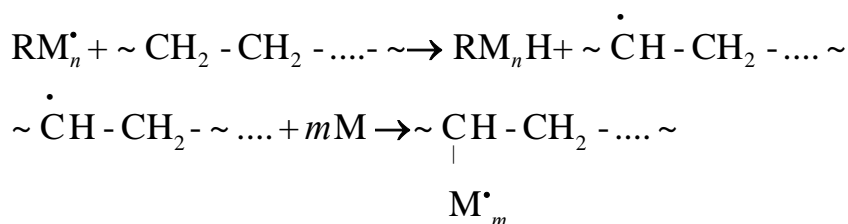
ОТВЕТ: Радикалы, обладая высокой реакционной способностью, могут вступать в реакции передачи цепи неспаренного электрона со всеми веществами, присутствующими в реакционной массе: с мономером, растворителем, инициатором, примесями, специальными добавками, а также с полимером. В общем виде реакцию передачи цепи можно представить схемой:



где K_z – константа скорости передачи цепи.

При передаче цепи растущими радикалами всегда имеет место уменьшение длины полимерной цепи. Для большинства мономеров константа $K_z = 10^{-5} - 10^{-4}$, поэтому самопроизвольная реакция передачи цепи на мономер практически не влияет на молекулярную массу полимера, образующегося при такой полимеризации. Наиболее высокие значения K_z наблюдаются для CCl_4 , CBr_4 и RSH .

При передаче цепи на полимер в нем образуются радикальные центры. В результате последующей полимеризации мономера по этому центру получается разветвленный полимер. Эта реакция оказывает существенное влияние на физические свойства и, следовательно, области применения полимера. Так, разветвление резко снижает кристаллизуемость полимера.



ВОПРОС: Выведите уравнение, связывающее степень полимеризации со скоростями передачи, роста и обрыва цепи.

ОТВЕТ: С учетом реакций обрыва и передачи цепи (на мономер, инициатор, полимер, агент передачи цепи, например, растворитель) величина степени полимеризации (P_n) равна:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + V_{п.м} + V_{п.ин} + V_{п.п} + V_S}$$

Тогда величина, обратная степени полимеризации \bar{P}_n , равна:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{P}_n} &= \frac{V_o}{V_p} + \frac{V_{п.м}}{V_p} + \frac{V_{п.ин}}{V_p} + \frac{V_{п.п}}{V_p} + \frac{V_S}{V_p} = \\ &= \frac{V_o}{V_p} + \frac{K_{п.м}[M^*][M]}{K_p[M^*][M]} + \frac{K_{п.ин}[M^*][In]}{K_p[M^*][M]} + \frac{K_{п.п}[M^*][II]}{K_p[M^*][M]} + \frac{K_S[M^*][S]}{K_p[M^*][M]} \end{aligned}$$

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

$$\frac{1}{(\bar{P}_n)_o} = \frac{V_o}{V_p} = \frac{(2fK_{рас}K_o[In])^{0,5}}{K_p[M]}$$

С учетом констант передачи цепи

$$C_{п.м} = \frac{K_{п.м}}{K_p}; \quad C_{п.ин} = \frac{K_{п.ин}}{K_p}; \quad C_{п.п} = \frac{K_{п.п}}{K_p}; \quad C_S = \frac{K_S}{K_p}$$

величина, обратная степени полимеризации $1/\bar{P}_n$, приобретает вид:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_o} + C_{п.м} + C_{п.ин} \frac{[In]}{[M]} + C_{п.п} \frac{[II]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

ВОПРОС: Выведите зависимость расхода мономера в ходе полимеризации от начальной концентрации инициатора, времени реакции, эффективности инициирования и констант элементарных реакций при условии, что f , K_p , $K_{рас}$ практически неизменны.

ОТВЕТ: Убыль мономера во времени равна:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{K_p}{K_o^{0,5}} [M] (fK_{рас} [In])^{0,5}$$

Убыль содержания в системе инициатора можно записать так:

$$-\frac{d[In]}{dt} = K_{\text{рас}}[In].$$

Разделив первое уравнение на второе, получим:

$$\frac{d[M]}{d[In]} = \frac{K_p[M]f^{0,5}}{K_{\text{рас}}^{0,5}K_o^{0,5}[In]^{0,5}}$$

или

$$\frac{d[M]}{[M]} = \frac{K_p f^{0,5}}{K_{\text{рас}}^{0,5} K_o^{0,5}} \frac{d[In]}{[In]^{0,5}}.$$

Интегрирование левой части этого уравнения в пределах от $[M]_o$ до $[M]$, а правой части от $[In]_o$ до $[In]$ приводит к выражению вида:

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]} = \frac{2K_p f^{0,5}}{K_{\text{рас}}^{0,5} K_o^{0,5}} ([In]_o^{0,5} - [In]^{0,5})$$

или

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{2K_p f^{0,5}}{K_{\text{рас}}^{0,5} K_o^{0,5}} [In] (1 - e^{-0,5K_{\text{рас}}t}),$$

где X – степень превращения, $X = \frac{[M]_o - [M]}{[M]_o}$.

ВОПРОС: Какие факторы влияют на скорость полимеризации?

ОТВЕТ: На скорость полимеризации большое влияние оказывает температура процесса, концентрации мономера и инициатора, давление.

ВОПРОС: Сущность «гель-эффекта» в радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: Особенностью радикальной полимеризации является ее аутоускорение на глубоких стадиях превращения мономера в полимер. Такое поведение получило название «гель-эффект». Обычно это явление проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора. Природу «гель-эффекта» объясняют тем, что по мере протекания полимеризации алкенов вязкость реакционной массы увеличивается, а это приводит к уменьшению константы скорости обрыва цепи. Хотя рост цепи также замедляется, но этот эффект выражен в значительно меньшей степени, так как K_0 ниже K_p примерно на 4–5 порядков. При обрыве цепи реагируют два макрорадикала, тогда как в росте цепи участвуют один макрорадикал и одна молекула мономера. Поэтому, прежде всего высокая вязкость системы оказывает влияние на первый процесс, а не на второй.

В ряде случаев причиной «гель-эффекта» считают пространственную сетку макромолекул, образованную физическими или химическими связями либо их совокупностью. При достижении некоторой длины цепи растущий радикал способен «подвешиваться» к уже сшитой структуре образовавшихся ранее макромолекул, что приводит к резкому падению его подвижности.

Существуют и другие мнения о природе «гель-эффекта», так же основанные на роли структурообразования в процессах радикальной полимеризации.

ВОПРОС: Механизм обрыва цепи, лимитируемый диффузией.

ОТВЕТ: Согласно диффузионному механизму выделяют три основных стадии реакции обрыва цепи:

- поступательная диффузия двух растущих макрорадикалов друг к другу;
- перегруппировка сегментов сблизившихся макрорадикалов, обеспечивающая возможность взаимного контакта активных центров;
- химическое взаимодействие двух концевых радикалов с образованием полимера.

ВОПРОС: Сущность гетерофазных полимеризационных систем.

ОТВЕТ: Некоторые мономеры образуют полимер по причине несовместимости с собственным мономером по ходу полимеризации. Такое поведение характерно для мономеров: винилхлорид, акрилонитрил, этилен, акриловые мономеры. Полимеризационные системы, в которых происходит выделение новой фазы, получили название гетерофазных. Характерной особенностью гетерофазной полимеризации является автоускорение. В период автоускорения гетерофазной полимеризации степень полимеризации с конверсией возрастает, а кривые ММР образующегося полимера имеют мультимодальный характер, обусловленный формированием макромолекул в двух фазах: в выпавшем осадке и набуханием полимера в мономере и в фазе разбавленного раствора полимера в собственном мономере.

Согласно окклюзионной теории по мере образования полимера и выпадения его в осадок происходит захват (окклюзия) макрорадикалов твердой полимерной фазой, что и обуславливает понижение константы скорости обрыва цепи и в итоге увеличение общей скорости процесса.

Согласно другой концепции, определяющим в ускорении гетерофазной полимеризации является возрастание поверхности образующейся полимерной фазы. Легкость передачи цепи на полимер приводит к образованию закрепленных на полимерной фазе макрорадикалов, практически не способных к бимолекулярному обрыву, но участвующих в реакции роста цепи.

ВОПРОС: Охарактеризуйте методы управления и регулирования радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: Для управления и регулирования радикальной полимеризацией можно использовать следующие методы: метод слабого ингибирования, авторегулирования; фотоингибирования и др.

Используя метод слабого ингибирования, можно существенно подавлять «гель-эффект» при полимеризации и проводить процесс в заданном температурном режиме. Примерами слабых ингибиторов, подавляющих «гель-эффект» при радикальной полимеризации некоторых мономеров, являются нитросоединения, ароматические амины, фенолы и др. Суть метода заключается в изменении соотношения между двумя конкурирующими реакциями обрыва цепи. Обычно обрыв цепи в полимеризационном процессе протекает

путем взаимодействия двух свободных радикалов, из которых один является растущим. Когда реакция протекает в вязкой среде, обрыв по диффузионным причинам становится затрудненным, и тогда на первый план выходит реакция слабого ингибирования.

Суть метода авторегулирования глубокой полимеризации состоит в том, что кроме обычного инициатора в систему вводится и другое вещество, продуцирующее при повышенной температуре малоактивные радикалы. Эти малоактивные радикалы играют роль ингибитора полимеризации, участвуя в реакциях обрыва цепи. Процесс полимеризации протекает как бы в саморегулирующемся режиме, скорость реакции независимо от температуры поддерживается постоянной.

Метод фотоингибирования заключается в генерировании ингибитора под действием света. Варьируя частоту включения источника света на стадии «гель-эффекта» можно проводить процесс с более равномерной скоростью, нежели в отсутствие ингибитора.

ВОПРОС: Выведите уравнение молекулярно-массового распределения (ММР).

ОТВЕТ: Все стадии радикальной полимеризации являются вероятностными. Поэтому образующийся при иницировании радикал может либо с определенной вероятностью (q) присоединить к себе молекулу мономера, либо с вероятностью $(1-q)$ прекратить рост с помощью обрыва или передачи цепи. Тогда вероятность f_x появления кинетической цепи длиной (степенью полимеризации) P_n равна:

$$f_x = q^{P-1}(1-q),$$

при этом параметр q связан со скоростями реакций роста цепи, обрыва и передачи цепи соотношением:

$$q = \frac{V_P}{V_o + V_n + V_P}.$$

Для обрыва цепей диспропорционированием среднечисловая и среднемассовая степени полимеризации равны соответственно:

$$\bar{P}_n = \sum_0^p (f_x P) = \frac{1}{1-q}; \quad \bar{P}_w = \frac{1+q}{1-q},$$

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1+q, \text{ а при } q \rightarrow 1 \quad \bar{P}_w / \bar{P}_n = 2.$$

В случае высоких степеней полимеризации $P_n \gg 1$ и $q \rightarrow 1$

$$f_x = (1-q)e^{-(1-q)P}.$$

Это уравнение отражает наиболее вероятное распределение ММР и называется распределением Флори.

В случае рекомбинации макрорадикалов:

$$f'_x = P(1-q)^2 e^{-(1-q)P},$$

$$\bar{P}_n = \frac{2}{1-q}; \quad \bar{P}_w = \frac{2+q}{1-q},$$

$$\bar{P}_w / \bar{P}_n = \frac{2+q}{2}, \text{ а при } q \rightarrow 1 \quad \bar{P}_w / \bar{P}_n = 1,5.$$

ВОПРОС: Выведите зависимость степени полимеризации \bar{P}_n и \bar{P}_w от соотношения между скоростями передачи цепи $V_{пер}$ и роста V_P в условиях, в которых обе эти скорости соизмеримы, а скорость обрыва V_0 очень мала и ею можно пренебречь.

ОТВЕТ:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-P},$$

где $P = \frac{V_P - V_{II}}{V_P}$.

$$\text{Тогда } \bar{P}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{1}{1 - (V_P - V_{II})/V_P} = \frac{V_P}{V_{II}}.$$

$$\bar{P}_w = \frac{1+P}{1-P} \quad \text{или}$$

$$\bar{P}_w = \frac{1 + (V_p - V_{in})/V_p}{1 - (V_p - V_{in})/V_p} = \frac{2V_p - V_{in}}{V_{in}} = 2 \frac{V_p}{V_{in}} - 1.$$

ВОПРОС: Вычислите предельную начальную среднечисловую молекулярную массу полимера, полученного полимеризацией мономера в массе в присутствии инициатора.

ОТВЕТ:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1 + \lambda) V_{ин}}{2 V_p} + C_M$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1 + \lambda) V_{ин}}{2 V_p} + C_M,$$

где λ – доля полимерных радикалов, обрывающих цепь по механизму диспропорционирования.

Из последнего уравнения видно, что чем меньше величина V_p , тем больше \bar{P}_n . Поэтому при $V_p \rightarrow 0$ \bar{P}_n достигает максимально возможного значения при заданной температуре:

$$\lim \bar{P}_n = 1 / C_M.$$

ВОПРОС: Какие имеются корреляционные соотношения для предсказания параметров реакционной способности виниловых мономеров в радикальной полимеризации?

ОТВЕТ: Для мономеров $CH_2=CHX$ установлена корреляция между $\lg K_p$ и E_{in} (кДж/моль) и энергиями локализации мономеров:

$$\lg K_p = 6,93 \Delta L_m - 1,56.$$

Знак Δ означает разность величин энергий локализации L_m для этилена и замещенного этилена.

$$\begin{aligned} E_{in} &= 48,50 L_m + 6,80, \\ E_{in} &= 150,30 - 11,80 H_c, \\ E_p &= 103,00 - 5,10 H_c, \end{aligned}$$

$$E_p = 134,30 - 0,40 \delta_c,$$

где H_c и δ_c – химические сдвиги протона, находящегося в *транс*-положении (м.д.) по отношению к заместителю при двойной связи алкенов и химические сдвиги β -атома углерода в ЯМР-спектрах тех же мономеров соответственно, E_n и E_p – энергии активации полимеризации и роста цепи в радикальной полимеризации.

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

где Δ означает разность величин $\lg K_p$ и λ_{\max} незамещенного и замещенного этилена, а λ_{\max} – длина волны $\lambda_{\pi-\pi^*}$ в УФ-спектрах алкенов.

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

где $(-E_{1/2})$ – потенциал полуволны восстановления в полярографии алкенов.

ВОПРОС: Охарактеризуйте способы проведения радикальной полимеризации.

ОТВЕТ: Полимеризацию мономеров можно проводить в массе, растворе, суспензии, эмульсии.

Полимеры, полученные в массе, отличаются высокой степенью чистоты, отсутствием стадии отделения полимера от полимеризационной среды, отсутствием сточных вод. Главным недостатком полимеризации мономеров в массе является трудность отвода теплоты реакции.

При полимеризации мономеров в растворе устраняется возможность местных перегревов. Полимер загрязнен остатками растворителя, молекулярная масса образующегося полимера ниже, чем блочного из-за протекания реакции передачи цепи на растворитель.

Суспензионную полимеризацию можно рассматривать как блочную полимеризацию в каплях эмульсии мономера в воде. В этом случае необходимо, чтобы инициатор был растворим в мономере. В качестве стабилизаторов обычно используют поливиниловый спирт, желатин и другие. Для предотвращения слипания частиц система интенсивно должна перемешиваться.

В эмульсионной полимеризации образуются высокомолекулярные полимеры, продукты загрязнены компонентами системы, расходуется большое количество воды для промывки массы полимера.

ВОПРОС: Дайте определение ионной полимеризации.

ОТВЕТ: Ионная полимеризация – это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущим цепям происходит гетеролитически. Активными центрами на концах цепей являются ионы, образующие с противоионами ионную пару. Степень разделения компонентов ионной пары может быть различна. Обычно выделяют три характерных случая:

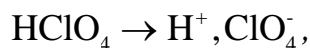
- поляризованная связь $m^{\delta+} - A^{\delta-}$, $m^{\delta-} - K^{\delta+}$;
 - ионная пара $m^+ A^-$, $m^- K^+$;
 - свободные ионы $m^+ + A^-$, $m^- + K^+$;
- где A и K – противоионы.

ВОПРОС: Какие инициаторы используют в катионной полимеризации?

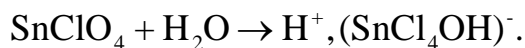
ОТВЕТ: Обычно инициаторами катионной полимеризации служат вещества кислотного характера:

- протонные кислоты (серная, фосфорная и другие),
- комплексы кислот Льюиса с соединениями – донорами электронов: $BF_3 \cdot H_2O$, $SnCl_4 \cdot H_2O$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и др.,
- галогены I_2 , ICl , $I\text{Br}$,
- соли карбония $Ph_3C^+ A^-$, где A^- – $(BF_3 \cdot OH)^-$, $SbCl_6^-$ и др.,
- алкилпроизводные металлов R_3Al , R_2Zn .

В простейших, но довольно редких случаях, карбокатионы получают при диссоциации катализатора, например:

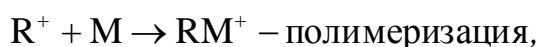
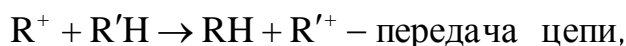


но гораздо чаще – в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора:



ВОПРОС: В каких реакциях, кроме полимеризации мономеров, могут участвовать карбокатионы?

ОТВЕТ: Карбокатионы в растворе могут участвовать в различных реакциях, роль их изменяется в зависимости от строения исходных ионов и под влиянием условий проведения реакции (температура, растворитель):



где R_1H – агент передачи цепи, M – мономер, R_2^+ – изомеризованный ион.

Первое направление определяется присутствием и строением R_1H . Реакция энергетически выгодна, если относительная активность R_1^+ меньше, чем R^+ . Обычно эта реакция протекает при полимеризации в присутствии растворителя, имеющего подвижный атом H.

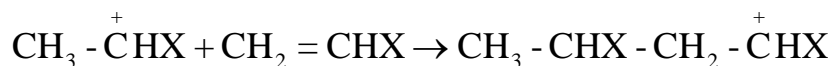
Реакция присоединения карбокатиона R^+ к двойной связи алкена имеет место при полимеризации.

Реакция изомеризации связана с тенденцией к образованию более стабильных ионов вследствие миграции водорода по цепи, что приводит к значительному изменению скорости полимеризации и изменению в структуре цепи полимера. Для карбокатионов установлен следующий ряд активности: $CH_3^+ > C_2H_5^+ > (CH_3)_2CH^+ > (CH_3)_3C^+$.

ВОПРОС: Охарактеризуйте стадию роста цепи в катионной полимеризации.

ОТВЕТ: Независимо от типа инициатора, после первого акта взаимодействия его с алкеном активным центром, осуществляющим рост цепи, становится ион карбония, который последовательно присоединяет молекулы мономера. В результате гетеролитического разрыва двойной связи в молекуле мономера каждый акт присоединения сопровождается генерированием карбокатиона на

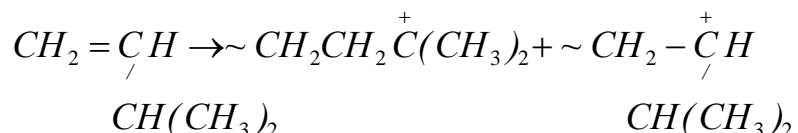
конце цепи:



и т. д.

В этом случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту». Скорость роста цепи в катионной полимеризации зависит от степени разделенности ионов в ионной паре. Наиболее активными являются свободные ионы. Поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации (вследствие увеличения степени диссоциации ионной пары). Кроме того, растворитель, способный к комплексообразованию с мономером (сольватация), может изменить активность его. Характерной особенностью катионной полимеризации является наличие отрицательных значений энергии активации. Это явление также связано с диссоциацией ионной пары, поскольку эта реакция обычно экзотермическая.

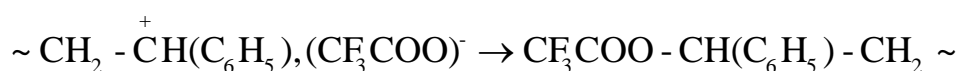
Рост цепи в катионной полимеризации в некоторых случаях может осложняться процессами внутримолекулярной перегруппировки, например:



ВОПРОС: Охарактеризуйте реакции обрыва цепи в катионной полимеризации.

ОТВЕТ: Вес реакции обрыва цепи в катионной полимеризации связаны либо с захватом аниона растущей цепью, либо с отщеплением от нее протона.

Обрыв цепи в результате комбинации растущего иона карбония с противоионом происходит в том случае, когда последний достаточно нуклеофилен, так что происходит образование ковалентной связи, как, например, при полимеризации стирола, инициированной трифторуксусной кислотой:



Для обрыва цепи путем комбинирования характерно то, что он приводит к уменьшению концентрации комплекса катализатор-сокатализатор.

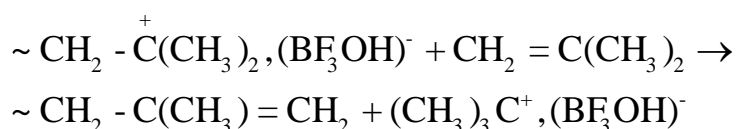
Обрыв цепи может также происходить путем перестройки растущей ионной пары. Этот тип обрыва часто называется самопроизвольным обрывом или передачей цепи на противоион.



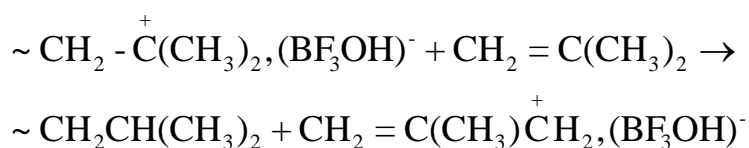
В этом случае кинетическая цепь не обрывается, и каждая частица катализаторного комплекса способствует образованию большого числа полимерных молекул.

ВОПРОС: Охарактеризуйте реакции передачи цепи в катионной полимеризации.

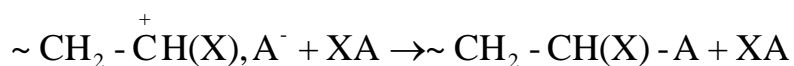
ОТВЕТ: В катионной полимеризации протекают реакции передачи цепи: на мономер, растворитель, полимер и другие вещества. Так, передача цепи на мономер играет исключительную роль, так как она определяет предельные значения молекулярной массы полимеров. Эта реакция заключается в переходе комплекса катализатор-сокатализатор к молекуле мономера, сопровождающемся образованием концевой ненасыщенной группы в макромолекуле полимера.



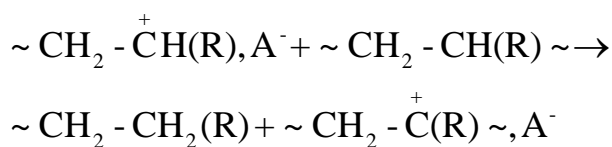
Другим достаточно важным типом реакции передачи цепи на мономер является реакция отрыва гидрид-иона от мономера растущей частицей.



Помимо передачи цепи на мономер в различных частных случаях возможны реакции передачи цепи на растворитель, примеси или специально вводимые вещества. Эти вещества обрывают растущую полимерную цепь путем переноса и образования ковалентной связи с отрицательным фрагментом A^-

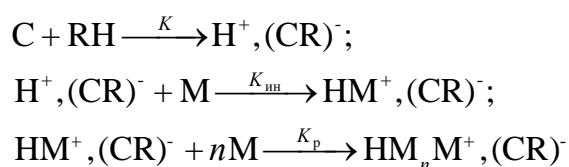


Передачей цепи на полимер, вероятно, объясняется образование только низкомолекулярных полимеров на основе пропилена, например:

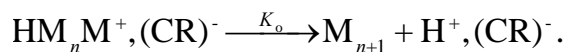


ВОПРОС: Выведите уравнение скорости катионной полимеризации.

ОТВЕТ: Кинетическая схема иницирования, роста и обрыва цепи включает следующие реакции:



Рассмотрим случай мономолекулярного обрыва цепи в результате перегруппировки ионной пары.



Тогда уравнения скоростей реакций следующие:

Инициирование: $V_{ин} = KK_{ин}[C][RH][M]$,

Рост цепи: $V_p = K_p[HM^+(CR)^-][M]$,

Обрыв цепи: $V_o = K_o[HM^+(CR)^-]$,

где $[HM^+(CR)^-]$ – представляет собой общую концентрацию всех растущих ионных пар, K – константа равновесия, $[C]$ – концентрация инициатора, $[M]$ – концентрация мономера, $[RH]$ – концентрация сокатализатора.

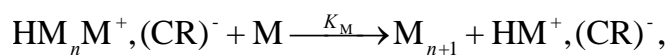
В стационарных условиях при установившейся постоянной скорости полимеризации $V_{ин} = V_o$ или $KK_{ин}[C][RH][M] = K_o[HM^+(CR)^-]$. Следовательно, концентрация активных макрорадикалов равна:

$$[HM^+(CR)^-] = KK_{ин}[C][RH][M]/K_o.$$

Подставляя в уравнение скорости роста значение концентрации карбокатионов, выражаем скорость катионной полимеризации как функцию концентрации катализатора, сокатализатора и мономера:

$$V_p = \frac{KK_{ин}K_p[C][RH][M]^2}{K_o} = K_{общ}[C][RH][M]^2.$$

Если же обрыв цепи происходит путем передачи цепи на мономер:



то концентрация растущих частиц (ионных пар) выражается соотношением вида:

$$[HM^+(CR)^-] = KK_{ин}[C][RH]/K_M$$

и скорость равна:

$$V_p = \frac{KK_{ин}K_p[C][RH][M]}{K_M}.$$

Для случая, когда преобладает передача цепи на растворитель S, скорость роста цепи равна:

$$V_p = \frac{K K_{ин} K_p [C][RH][M]^2}{K_s}$$

ВОПРОС: Выведите уравнение степени катионной полимеризации.

ОТВЕТ: Уравнение степени полимеризации имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \frac{V_p}{V_o + V_{п}} = \frac{K_p [M_n^+] [M]}{K_o [M_n^+] + K_M [M_n^+] [M] + K_s [M_n^+] [M]} = \\ &= \frac{K_p [M]}{K_o + K_M [M] + K_s [M]}, \end{aligned}$$

тогда

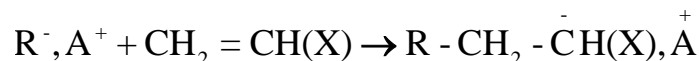
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{K_o}{K_p [M]} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

где $C_M = K_M / K_p$; $C_s = K_s / K_p$.

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

ВОПРОС: Дайте определение анионной полимеризации.

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



где R^- – анион с противоионом A^+ , начинающий полимеризацию.

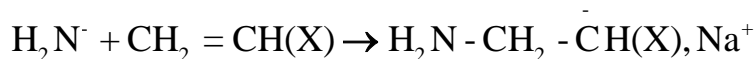
ВОПРОС: Какие мономеры полимеризуются по анионному механизму?

ОТВЕТ: Способность к анионной полимеризации типична для мономеров типа $\text{CH}_2 = \text{CHX}$, содержащих заместители электроноакцепторные заместители X, понижающие электронную плотность у двойной связи, например, NO_2 , CN, COOR, $-\text{CH} = \text{CH}_2$, $-\text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH} = \text{C}(\text{NO}_2)_2$.

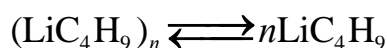
К анионной полимеризации также склонны многие из карбонилсодержащих соединений и гетероциклов (оксиды, лактоны, лактамы, силоксаны). α -олефины не полимеризуются.

ВОПРОС: Какие известны инициаторы анионной полимеризации?

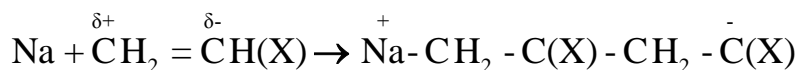
ОТВЕТ: Инициаторами являются вещества основного характера, металлоорганические соединения и металлы, легко превращающиеся в положительно заряженные ионы. Типичными инициаторами являются амид натрия NaNH_2 , щелочные металлы, их алкилы (LiC_4H_9 бутиллитий), комплексы щелочных металлов с ароматическими углеводородами ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Na}$ натрий нафталин) и др. Например,



или



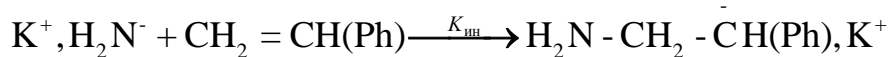
или



ВОПРОС: Выведите уравнение скорости полимеризации стирола под действием амида калия.

ОТВЕТ: Иницирование стирола происходит путем диссоциации амида калия и присоединения образующегося амидного иона к

мономеру:

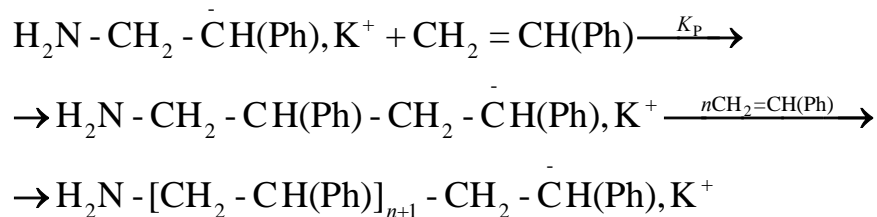


Скорость иницирования будет равна:

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

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

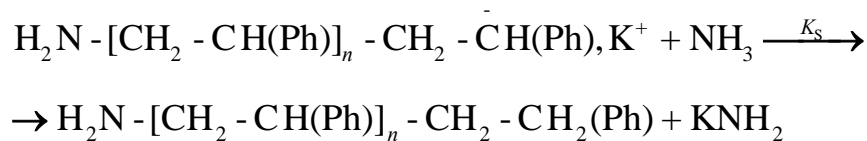
Рост цепи осуществляется в соответствии со схемой:



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 (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

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

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

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

Для случая, когда $[NH_2^-] = [K^+]$, скорости иницирования и роста цепи даются иными выражениями:

$$V_{ин} = K_{ин} K^{1/2} [KNH_2]^{1/2} [M].$$

$$V_p = \frac{K_p K^{1/2} K_{ин} [KNH_2]^{1/2}}{K_s [NH_3]} [M]^2.$$

Степень полимеризации при этом равна:

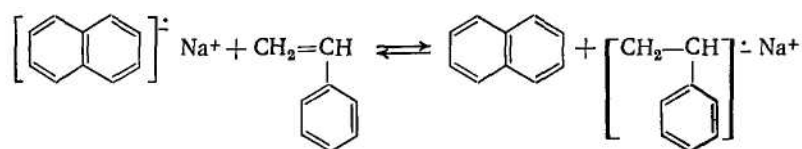
$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{V_o + V_{ин}} = \frac{K_p [M]}{K_s [NH_3]} = \frac{[M]}{C_s [NH_3]}.$$

ВОПРОС: Рассмотрите механизм полимеризации стирола, иницированной натрийнафталином.

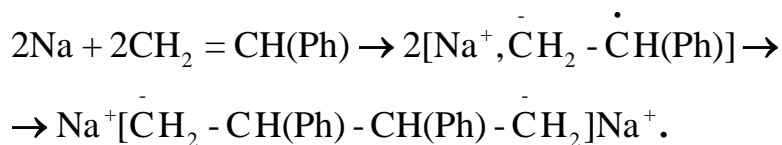
ОТВЕТ: Инициатором служит анион-радикал нафталина.



Реакция заключается в переходе электрона от натрия к нафталину. Затем нафталиновый анион-радикал переносит электрон к мономеру (стиролу) с образованием стирильного анион-радикала:



В обычных условиях анион-радикалы подвергаются димеризации с образованием дианионов:



Образовавшиеся таким образом стирильные дианионы окрашены в красный цвет и участвуют в реакции роста цепи с обоих концов.

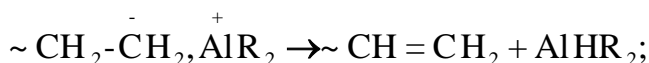
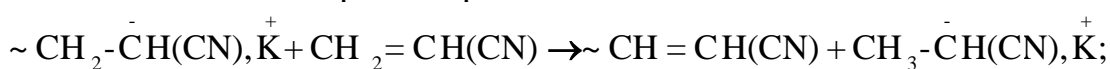
ВОПРОС: Что такое «живущие» полимеры?

ОТВЕТ: Таким термином называют полимерные анионы. Анионные центры остаются неизменными, потому что перенос протона от растворителя не имеет места.

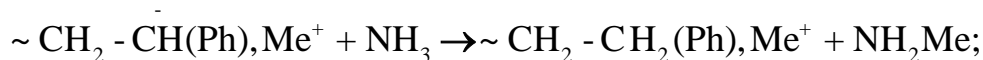
ВОПРОС: Примеры дезактивации активных центров в анионной полимеризации.

ОТВЕТ: При анионной полимеризации описаны несколько примеров дезактивации активных центров:

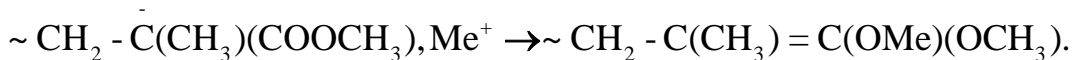
- Перенос гидрид-иона H^- или другого аниона с конца растущей цепи на мономер или противоионы:



- Отрыв протона растущей цепью от растворителя или мономера



- Реакции изомеризации



ВОПРОС: Как влияет полярность среды и температура полимеризации на скорость роста цепи?

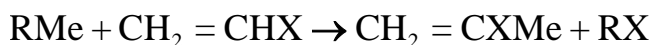
ОТВЕТ: Установлено, что при полимеризации стирола при одинаковой температуре и природе противоиона K^+ скорость роста цепи возрастает с ростом полярности среды. При высокой полярности растворителя, а, следовательно, и высокой сольватирующей способности происходит разделение ионных пар и образование свободных карбанионов, которые в сотни раз активнее ионных пар в реакциях роста цепи.

При снижении температуры скорость полимеризации уменьшается.

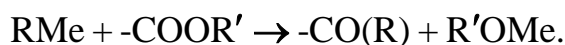
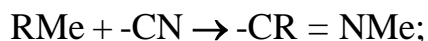
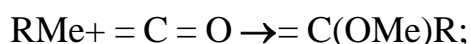
Большое влияние на скорость полимеризации оказывает природа иона щелочного металла, обычно скорость роста цепи возрастает с увеличением радиуса катиона, что связано с уменьшением его сольватирующей способности.

ВОПРОС: Что является специфической особенностью анионной полимеризации полярных мономеров?

ОТВЕТ: Специфической особенностью анионной полимеризации полярных мономеров является возможность протекания побочных реакций с участием инициатора и мономера. Для металлорганических соединений это могут быть реакции металлирования



или замещения

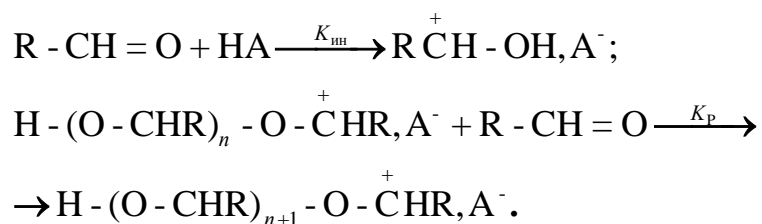


Примером реакции металлирования является взаимодействие 4-бутиллития с акрилонитрилом: в гексане при 30 °С с выходом 14 % образуется *n*-бутан, а в тетрагидрофуране – с выходом 78 %.

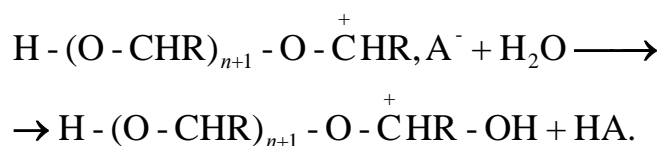
ВОПРОС: Механизм полимеризации альдегида в присутствии кислотных инициаторов.

ОТВЕТ: Инициирование полимеризации альдегида вызывают протонные кислоты и кислоты Льюиса.

Схему полимеризации можно представить следующим образом:



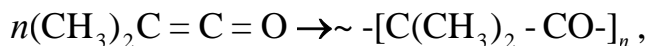
Реакция обрыва – это передача цепи на воду или какую-нибудь другую частицу системы.



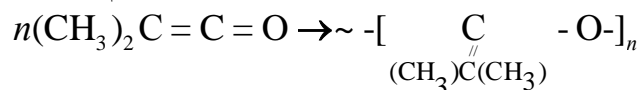
ВОПРОС: Напишите реакции полимеризации диметилкетена под влиянием анионных инициаторов.

ОТВЕТ: Полимеризация диметилкетена под влиянием анионных инициаторов может протекать в трех направлениях:

- диметилкетен полимеризуется под влиянием анионных инициаторов по связи C=C:



- а также полимеризуется по карбонильной связи с образованием ненасыщенного ацетала:

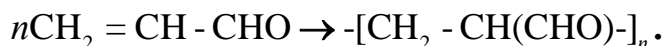


- или протекает полимеризация обеих групп с образованием ненасыщенного полиэфира:

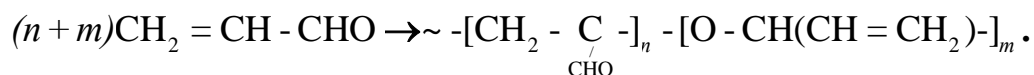


ВОПРОС: Напишите реакции полимеризации акролеина по радикальному и катионному механизмам.

ОТВЕТ: Радикальная полимеризация протекает исключительно по двойной связи с образованием полиальдегида:

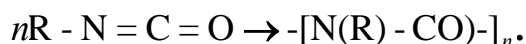


При катионной полимеризации акролеина под влиянием катализаторов таких, как BF_3 , H_2SO_4 образуются полимеры, содержащие повторяющиеся единицы двух типов:

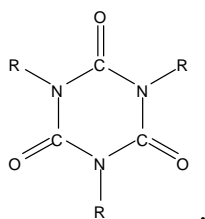


ВОПРОС: Напишите реакции ионной полимеризации изоцианатов.

ОТВЕТ: Изоцианаты под влиянием анионных инициаторов (металлоорганические соединения и др.) полимеризуются по двойным связям $\text{C}=\text{N}$:

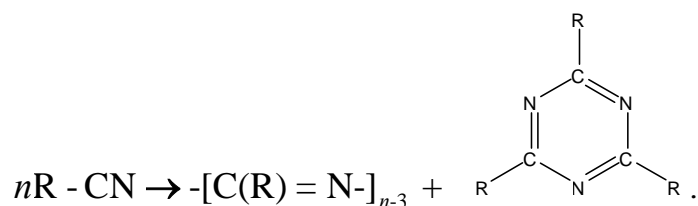


Вследствие низкой предельной температуры некоторые изоцианаты образуют в условиях анионного инициирования преимущественно циклический тример следующей структуры:



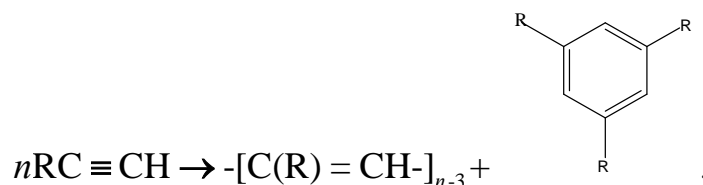
ВОПРОС: Напишите реакции полимеризации нитрилов в присутствии кислот Льюиса.

ОТВЕТ: Нитрилы под влиянием кислот Льюиса дают следующие линейные и циклические структуры:



ВОПРОС: Под действием каких катализаторов полимеризуются этинильные соединения?

ОТВЕТ: Этинильные соединения полимеризуются под действием комплексных фосфорорганических соединений, дициклопентадиенилкобальта и других.



ВОПРОС: Дайте определение анионно-координационной полимеризации.

ОТВЕТ: Анионно-координационной полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и активным центром.

ВОПРОС: Какие катализаторы используют в анионно-координационной полимеризации.

ОТВЕТ: В качестве катализаторов используют комплексные соединения обычно трех видов: двух и трехкомпонентные комплексы галогенидов переходных металлов с алкилпроизводными алюминия и других металлов (катализаторы Циглера-Натта), π-аллильные комплексы переходных металлов, оксиднохромовые катализаторы.

ВОПРОС: Какие стадии протекают при осуществлении анионно-координационной полимеризации α -олефинов.

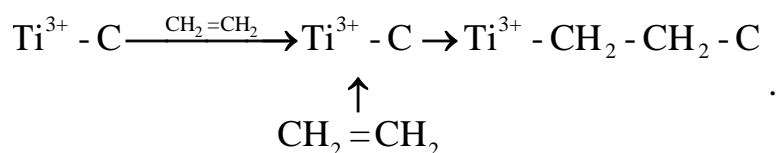
ОТВЕТ: Основные стадии в таком процессе следующие:

- диффузия молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр,
- адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование комплекса),
- соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено, отделение от катализатора полимеризованных звеньев.

ВОПРОС: Приведите механизм полимеризации олефинов на катализаторах Циглера-Натта.

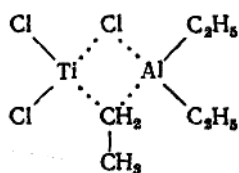
ОТВЕТ: В настоящее время установлено, что на первой стадии процесса происходит алкилирование хлорида титана триэтилалюминием и далее присоединение мономера идет по лабильной связи Ti-C.

Существуют две точки зрения на механизм процесса. Согласно первой из них на поверхности кристаллического $TiCl_3$ образуется активный центр, содержащий Ti^{3+} , на котором мономер координируется, а затем внедряется по связи Ti-C:

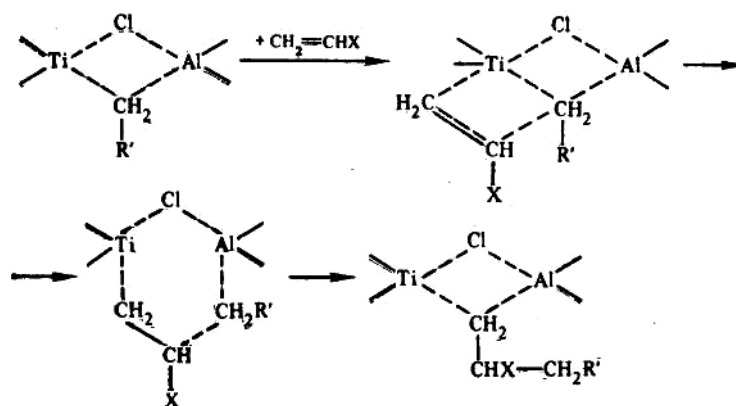


Координация способствует ослаблению связи Ti-C, а также обеспечивает присоединение мономера в определенном пространственном положении.

Согласно второй точке зрения механизм взаимодействия предусматривает участие R_3Al в активном центре, представляющем собой координационный комплекс, в котором атом титана образует трехцентровую электронную связь с алкильной группой, а атом алюминия – двухцентровую координационную связь с атомом хлора хлорида титана (мостиковые связи).



В реакции инициирования мономер координируется на положительно поляризованном атоме титана, образуя π -комплекс, который затем переходит в σ -комплекс. В результате этих превращений мономер внедряется по связи Ti–C и структура активного центра последовательно воспроизводится.



Последующие акты роста протекают аналогично. Из схемы видно, что на активном конце цепи находится отрицательный заряд, поэтому полимеризацию на катализаторах Циглера относят к анионно-координационной.

ВОПРОС: Выведите уравнение скорости анионно-координационной полимеризации.

ОТВЕТ: При выводе такого уравнения необходимо сделать ряд допущений:

- рост полимерных цепей происходит на поверхности твердого катализатора;
- общее число активных центров постоянно и равно сумме центров инициирования (n_i) и роста цепи (n_p): $n = n_i + n_p$;
- 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);

- 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 $V_O = K_O n_P + K'_O n_P [K] + \sum K''_O n_P [X]$.

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:

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

ВОПРОС: Назовите области применения катализаторов Циглера-Натта.

ОТВЕТ: Установлено, что многие мономеры, в том числе этилен, α -олефины (пропилен, бутен-1, 4-метилпентен-1, винилциклогексан) и стирол полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера-

Натта. 1,1-дизамещенные этилены (изобутилен) полимеризуются под действием названных катализаторов, но только по некоординационному механизму. Ряд ацетиленов были заполимеризованы на указанных катализаторах. Многие полярные мономеры такие, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты полимеризуются под действием катализаторов Циглера-Натта, но реакция идет в их присутствии по некоординационному механизму (радикальному или ионному). Мономеры, содержащие электронодонорные атомы, как азот, кислород, не полимеризуются в присутствии этих катализаторов. Такие мономеры дезактивируют катализатор, образуя с ним прочные комплексы или реагируя необратимо с одним из его компонентов.

ВОПРОС: Типы сополимеров.

ОТВЕТ: Известны следующие типы сополимеров: статистические, чередующиеся, а также блок- и привитые сополимеры.

Когда структурные звенья двух мономеров распределены вдоль полимерной цепи беспорядочно, то соединение с таким типом структуры называют статистическим сополимером:



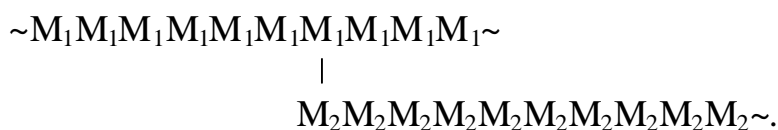
Если сополимер содержит звенья обоих мономеров в эквимольных количествах и с правильным чередованием их вдоль цепи, то это регулярно чередующийся сополимер:



Блок-сополимер представляет собой линейный полимер с длинными последовательностями – блоками одинаковых звеньев, разделенных блоками других звеньев:

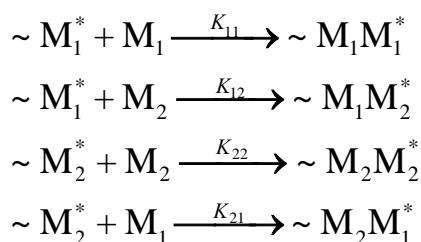


Привитой сополимер представляет собой разветвленный продукт, у которого основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней присоединяется одна или больше боковых цепей, построенных из звеньев другого мономера:



ВОПРОС: Выведите уравнение состава сополимера.

ОТВЕТ: 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 $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$, где звездочка означает радикал, ион карбония или карбанион в зависимости от механизма инициирования. Если предположить, что реакционная способность растущей частицы зависит только от концевого звена, то возможны четыре реакции роста цепи:



Здесь первая цифра в индексе константы 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:

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

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

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:

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

где r_1 и r_2 – константы сополимеризации или относительные активности мономеров, равные отношению констант скоростей присоединения к активным частицам роста своего и чужого мономеров.

Уравнение (6) называют дифференциальным уравнением состава сополимера Майо–Льюиса.

ВОПРОС: Как называют параметры r_1 и r_2 в уравнении сополимеризации?

ОТВЕТ: Параметры r_1 и r_2 называют константами сополимеризации. В общем случае параметр r – это отношение константы скорости присоединения растущей частицей мономера молекулы такого же типа к константе скорости присоединения растущей частицей другого мономера.

ВОПРОС: Какими величинами выражается склонность двух мономеров к сополимеризации?

ОТВЕТ: Склонность двух мономеров к сополимеризации выражается величинами r_1 и r_2 . Значение $r_1 > 1$ соответствует тому, что M_1^* предпочтительно присоединяет M_1 , тогда как значение $r_2 < 1$ указывает на то, что M_1^* предпочтительно присоединяет M_2 . Значение $r_1 = 0$ означает, что M_1 не способен к гомополимеризации.

ВОПРОС: Выразите уравнение сополимеризации через мольные доли.

ОТВЕТ: Обозначим f_1 и f_2 – мольные доли M_1 и M_2 в исходной смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли M_1 и M_2 в сополимере, тогда:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_2] + [M_1]},$$
$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_2] + d[M_1]}.$$

Комбинируя эти уравнения с уравнением состава сополимеризации, получаем:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}.$$

ВОПРОС: От каких факторов не зависит состав сополимера?

ОТВЕТ: Состав сополимера не зависит от конкретного выбора инициатора при условии, что механизм иницирования остается тем же. Кроме того, состав сополимеров не зависит от различий в скоростях иницирования и обрыва цепи, а также от отсутствия или наличия ингибиторов и веществ, способных к передаче цепи. Единственным условием этого общего положения является то, что сополимер должен иметь высокую молекулярную массу.

ВОПРОС: Перечислите типы сополимеризации в зависимости от значений констант сополимеризации r_1 и r_2 .

ОТВЕТ: Для первого типа сополимеризации $r_1 \cdot r_2 = 1$. Такой тип сополимеризации называется идеальной, когда обе растущие частицы $\sim M_1^*$ и $\sim M_2^*$ обладают одинаковой способностью присоединять оба мономера. Для этого случая уравнение сополимеризации имеет вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \quad \text{или}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad \left(r_2 = \frac{1}{r_1} \right).$$

Такой тип сополимеризации наиболее часто встречается при ионной сополимеризации. В том случае, когда $r_1 = r_2 = 1$, оба мономера имеют одинаковую активность по отношению к обеим растущим частицам. Состав сополимера остается тем же самым, что и состав исходной смеси мономеров, причем распределение мономерных звеньев вдоль цепи сополимера носит статистический характер. Если $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ или $r_1 < 1$; $r_2 > 1$, то один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обеим растущим молекулам. Соплимер в этом случае содержит больше звеньев более активного мономера, расположенных в цепи опять-таки статистически.

Для второго типа $r_1 \cdot r_2 > 1$. Это означает, что наблюдается тенденция к образованию блок-сополимера.

Для третьего типа $r_1 \cdot r_2 = 0$, при условии $r_1 = r_2 = 0$, оба мономера входят в состав сополимера в эквимольных количествах, при этом звенья располагаются упорядоченно, чередуясь вдоль полимерной цепи. Соплимеры этого типа называются регулярно чередующимися. Для них $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$ или $F_1 = 0,5$. Реакция

радикальной сополимеризации во многих случаях имеет тенденцию к протеканию по этому типу.

ВОПРОС: Методы определения констант сополимеризации.

ОТВЕТ: Для определения r_1 и r_2 чаще всего используют графический метод в двух модификациях: пересечение прямых и приведение уравнения к линейному виду. Очень полезный метод основан на использовании уравнения вида:

$$\frac{f_1(1-2F)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1.$$

Зависимость левой части этого уравнения от коэффициента при r_1 дает графически прямую линию, тангенс угла наклона которой соответствует r_1 , а пересечение с осью ординат дает величину r_2 . Часто используют метод Файнемена и Росса. Обозначив $m_1/m_2 = f$ и $[M_1]/[M_2] = F$, получим уравнение вида:

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

Из других методов определения констант сополимеризации следует назвать метод Медведева и Гиндина, Келена и Тюдеша, Езриелева, Брохина и Роскина и др.

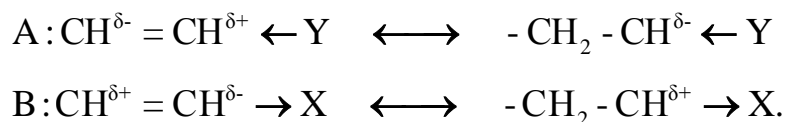
ВОПРОС: Какие факторы влияют на скорость взаимодействия полимерный радикал-мономер.

ОТВЕТ: Выделяют три основных фактора: сопряжение в мономере или в радикале на его основе (резонансный эффект), стерические затруднения и полярный эффект.

ВОПРОС: Сущность полярного эффекта.

ОТВЕТ: Полярный эффект, при сополимеризации проявляется в специфическом взаимодействии радикала с мономером, обусловленном донорно-акцепторными свойствами реагентов. Чем больше различие в полярности двух мономеров, тем легче протекает сополимеризация, больше тенденция к чередованию звеньев в сополимере.

Если предположить, что заместитель, влияющий, на полярность двойной связи аналогично влияет и на полярность образующегося свободного радикала, то у мономера типа (А) неспаренный электрон будет находиться на относительно отрицательном атоме углерода, а у мономера типа (В) – на относительно положительном:



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.

ВОПРОС: Схема $Q - e$ Алфрея и Прайса.

ОТВЕТ: Схема $Q - e$ является попыткой полуколичественно объяснить наблюдаемые эффекты влияния резонансной стабилизации и полярности на относительную селективность взаимодействия различных мономеров с разными свободными радикалами. Большой интерес константы Q и e представляют в связи с тем, что они закономерно зависят от строения мономера. Очевидно, величина реакционной способности мономеров Q определяется суммарным влиянием заместителя (сопряжение, полярный и стерический эффекты). Знак и величина фактора e характеризует степень донорно-акцепторного влияния заместителя при двойной связи:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)], \\
 r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)], \\
 \ln r_1 r_2 &= -(e_1 - e_2)^2.
 \end{aligned}$$

Чем больше разница величин e у мономеров, тем меньше величина $r_1 \cdot r_2$, и, следовательно, тем выше способность, мономеров к взаимному чередованию при сополимеризации. Величины Q и e вычисляются из опытных данных. Для стирола принято $Q = 1$ и $e = -0,8$. Значения Q и e для других мономеров могут быть вычислены из опытных значений r_1 и r_2 на основании приведенных уравнений.

ВОПРОС: Модифицированные схемы $Q - e$.

ОТВЕТ: Шван и Прайс вместо $Q - e$ использовали параметры q и ε , где q – энергия резонанса стабилизации, ε – заряд, индуцированный заместителем на атомах углерода, образующих новую связь C–C, и предложили следующие уравнения:

$$r_1 = \exp\left[\frac{q_1 - q_2}{RT}\right] \exp\left[-\frac{7,33 \cdot 10^{20} \varepsilon_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{RT}\right],$$

$$r_2 = \exp\left[\frac{q_2 - q_1}{RT}\right] \exp\left[-\frac{7,33 \cdot 10^{20} \varepsilon_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{RT}\right],$$

$$r_1 r_2 = \exp\left[-\frac{7,33 \cdot 10^{20} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{RT}\right].$$

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

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

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

В уравнениях Уолла фигурирует величина e^* , которую необходимо выбирать для стандартного мономера. Естественно, что это снижает ценность этой схемы.

Спирин ввел новый параметр Q' в схему $Q - e$, допускающий более правильное по сравнению с Q разделение полярного и резонансного влияния заместителя на реагирующую пару мономеров. Между величиной Q' и Q с учетом калибровки имеется связь:

$$Q'_1 = Q \cdot \exp[e + 0,8].$$

Бэмфорд и Дженкинс предложили следующие соотношения для расчета r_1 и r_2 :

$$\ln r_1 = -(1,04\alpha_1 + 0,84)(\alpha_1 - \alpha_2) + 2,303(\beta_1 - \beta_2),$$

$$\ln r_2 = +(1,04\alpha_2 + 0,84)(\alpha_1 - \alpha_2) - 2,303(\beta_1 - \beta_2),$$

где $\alpha = -1,55e - 1,25$; $\beta = \log Q + \text{const.}$

Спасский и Карас предложили схему, в которой для характеристики поведения мономеров в сополимеризации рекомендуют использовать коэффициенты активности и полярности α , β , ε . Так коэффициент активности α отражает влияние полярности π -связей на активность мономера. Коэффициент β описывает явления, влияющие на активность мономера, вызываемые его строением (стерические препятствия, способность к перераспределению электронной плотности в ходе реакции и др.). Коэффициент ε является фактором полярности и подобен параметру e в схеме $Q - e$.

Уравнение Спасского и Караса имеет вид:

$$r_1 = \frac{\alpha_1\beta_1}{\alpha_2\beta_2} - \exp[-\varepsilon_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)],$$

$$r_2 = \frac{\alpha_2\beta_2}{\alpha_1\beta_1} - \exp[-\varepsilon_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)].$$

Голанд предложил новую полуэмпирическую схему для расчета значений r_1 и r_2 , которая основана на модели полярных эффектов:

$$\lg r_1 = L_2 - L_1 + [X_{R_1} - X_{M_1}] - [X_{R_2} - X_{M_2}],$$

$$\lg r_2 = L_1 - L_2 + [X_{R_2} - X_{M_2}] - [X_{R_1} - X_{M_1}],$$

где L – относительная энергия локализации мономера, X_R – электроотрицательность радикала, X_M – электроотрицательность мономера.

Козлов и Спасский провели анализ корреляции $Q - e$ с параметрами уравнения Тафта:

$$\lg r = R\sigma_R + J\sigma_j,$$

где σ_R , σ_j – резонансная и индукционная константы заместителей

при двойной связи мономера; R, J – коэффициенты.

Сутягин установил корреляцию между величинами $1/r_1$ ряда винильных мономеров и потенциалами полуволны их восстановления:

$$1/r_1 = 1,71E_{1/2} + 5,00.$$

ВОПРОС: Эмпирические соотношения для расчета параметров r_1 и r_2 в схеме $Q - e$.

ОТВЕТ: Шван и Прайс предложили следующее соотношение:

$$Q = \exp\left(-\frac{q}{RT}\right),$$

$$e = \frac{\varepsilon}{rDRT},$$

где q – энергия резонанса стабилизации, ε – заряд на атоме углерода, r – расстояние, разделяющее эти заряды в состоянии перехода, D – диэлектрическая проницаемость.

Хабаси и другие, применив метод молекулярных орбиталей, предложили уравнение вида:

$$Q = \exp\left\{\frac{K(C_R - C_M)}{RT}\right\},$$

где C_R и C_M – энергии стабилизации мономера и его радикала в единицах интеграла β .

Ито, Слоту и другие показали, что между Q и λ_{max} в УФ-спектрах алкенов имеется линейная зависимость:

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

Фурукава установил корреляцию между e и σ_i :

$$e = 2,25\sigma_i - 0,40;$$

где σ_i – параметр в уравнении Гамета.

Окамура и другие показали, что между величиной P и Q в

схеме $Q - e$ – это связь, которая дается уравнением:

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

где P – мера общей активности радикала.

Семчиков с сотр. предложили уравнение для априорного предсказания величины e :

$$e = (0,00021 \mp 0,00001)v_{\text{кпз}} - (5,64 \mp 0,36);$$

где $v_{\text{кпз}}$ – частота переноса заряда в УФ-спектрах комплексов с переносом заряда мономеров с тетрацианоэтиленом.

Борхард предложил уравнения для расчета e и Q , используя химические сдвиги α и β – атомов углерода двойной связи алкенов (м.д.):

$$e = 5,63 - 2,052(a - b)^{0,5} - 5,894(a/b)^{0,5} + 5,995/b - 2,231(a^2 + b^2);$$
$$Q = 3,973(a - b) + 5,003(a - b)^{0,5} - 3,165(a/b)^{0,5} - 4,525(a^2 - b^2) +$$
$$+ 2,728b^2 + 2,581/b;$$

где a и b – химические сдвиги α - и β -атомов углерода ^{13}C в ЯМР-спектрах алкенов.

Воронов установил корреляционное соотношение вида:

$$-E_{1/2} = 2,201 - 0,255e - 0,168\lg Q,$$

где $E_{1/2}$ – потенциал полуволны восстановления алкенов в полярографии.

ВОПРОС: Основные отличия ионной сополимеризации от радикальной.

ОТВЕТ: Установлены следующие отличия ионной сополимеризации от радикальной:

- ионная сополимеризация более селективна: число пар мономеров, способных сополимеризоваться по ионному механизму, относительно мало,
- константы ионной сополимеризации зависят от природы

инициатора, полярности среды и температуры,

- у способных к ионной сополимеризации пар сомономеров наблюдается тенденция к сополимеризации по идеальному типу.

ВОПРОС: Как рассчитать вероятности присоединения к мономерному фрагменту А или В как мономера А, так и мономера В?

ОТВЕТ: Соответствующие вероятности для кинетических цепей с концевым звеном А равны:

$$P_{AA} = \frac{r_A[A]}{r_A[A] + [B]}; \quad P_{AB} = \frac{[B]}{r_A[A] + [B]} = 1 - P_{AA}.$$

Для кинетических цепей с концевым звеном В соответствующие вероятности равны:

$$P_{BB} = \frac{r_B[B]}{r_B[B] + [A]}; \quad P_{BA} = \frac{[A]}{r_B[B] + [A]} = 1 - P_{BB}.$$

Вероятность реализации последовательности n звеньев А равна:

$$P_{A_n} = P_{AA}^{n-1} P_{AB}.$$

ВОПРОС: Что такое параметр Харвуда?

ОТВЕТ: Для оценки микрогетерогенности сополимера Харвуд ввел параметр R – число блоков, приходящихся на 100 мономерных фрагментов. Этот параметр связан с константами сополимеризации следующим соотношением:

$$R = \frac{200}{2 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}}.$$

ВОПРОС: Назовите два типа неоднородности по составу сополимеров.

ОТВЕТ: Неоднородности по составу может быть двух типов:

- набор макромолекул, различающихся «индивидуальным» средним составом,
- набор макромолекул с одинаковым средним составом, но разным способом чередования мономерных звеньев вдоль цепи.

ВОПРОС: Назовите две составляющих неоднородности по составу.

ОТВЕТ: Неоднородность по составу (НС) является следствием двух различных процессов.

Одна составляющая НС, «мгновенная» (статистическая), связана с вероятностным характером самого процесса сополимеризации.

Вторая составляющая НС, конверсионная, есть результат изменения макроскопических характеристик реакционной среды по мере развития процесса, т. е. увеличения конверсии.

ВОПРОС: В каком случае процесс бинарной статистической сополимеризации будет классическим?

ОТВЕТ: Первый отличительный признак классических систем – для всех составов исходной мономерной смеси существует однозначная связь между составом образующихся макромолекул и константами сополимеризации. Это, в частности, непосредственно следует из соотношения Майо и Льюиса:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]},$$

при переходе к массовым долям:

$$\frac{q\alpha_A(1-\beta_A)^2}{\beta_A^2(1-\alpha_A)} r_2 - r_1 = \frac{1-\beta_A}{\beta_A} \left(q - \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A} \right),$$

где q – отношение молекулярных масс мономеров А и В, α_A – содержание мономера А в сополимере, β_A – содержание мономера А в исходной смеси, компоненты выражены в массовых долях.

Второй отличительный признак для каждой классической системы – для любых составов исходной мономерной смеси можно не только предсказать направление развития процесса сополимеризации, но и найти количественную корреляцию между α_A и β_A (α_A – состав сополимера).

Третий отличительный признак для неосложненных систем – в координатах $\frac{\beta_A}{1-\beta_A}(q - \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A})$ от $\frac{\beta_A^2(1-\alpha_A)}{q\alpha_A(1-\beta_A)^2}$ получается прямая линия.

Существуют еще 11 отличительных признаков классических систем, но реализовать их не совсем просто.

ВОПРОС: Что называют реакционным центром в мономере для поликонденсации?

ОТВЕТ: Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь.

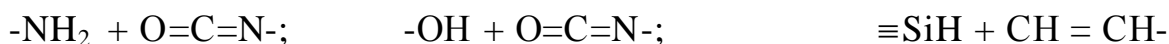
ВОПРОС: Что называют функциональной группой в молекуле мономера?

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

ВОПРОС: Приведите примеры функциональных групп в мономерах.

ОТВЕТ: Мономеры для поликонденсации могут содержать следующие функциональные группы:

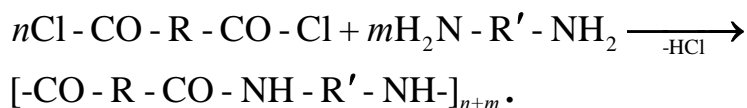
$-\text{OH} + \text{HOOC}-;$ $-\text{OH} + \text{ROOC}-;$ $-\text{OH} + \text{HO}-;$
 $-\text{OH} + \text{Cl}-,$ $-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-;$ $-\text{NH}_2 + \text{Cl-CO}-;$



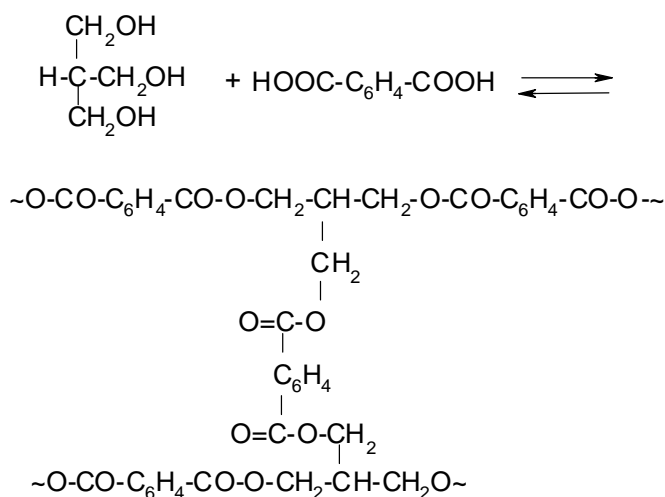
и другие.

ВОПРОС: Почему функциональность является важной характеристикой мономеров?

ОТВЕТ: Функциональность – это 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:



В случае использования мономера с тремя функциональными группами, возможно образование трехмерного пространственного полимера, например:



ВОПРОС: Как рассчитать функциональность системы?

ОТВЕТ: Средняя функциональность ($f_{\text{ср}}$) может быть вычислена как частное от деления суммы функциональностей исходных молекул на количество молекул, участвующих в акте конденсации:

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

где f_A, f_B – количество функциональных групп типа A и типа B в молекулах исходных мономеров; N_A, N_B – число мономеров с функциональностью типа A и типа B , участвующих в акте конденсации. Например, при реакции диола $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$ и дикарбоновой кислоты $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ образуется полимер линейного строения. Величина $f_{\text{cp}} = (1 \cdot 2 + 1 \cdot 2)/(1 + 1) = 2$. При конденсации глицерина ($f_A=3$), фталевого ангидрида ($f_B=2$) и монокарбоновой кислоты ($f_C=1$) образуются только линейные полимеры, поскольку $f_{\text{cp}} = (1 \cdot 3 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1)/(1 + 1 + 1) = 2$.

ВОПРОС: Уравнение Карозерса.

ОТВЕТ: Карозерс предложил уравнение, связывающее степень завершенности поликонденсации в момент начала гелеобразования (P_r) с функциональностью при эквивалентном соотношении функциональных групп:

$$P_r = 2/f.$$

В случае бифункционального мономера $f = 2$ и $P_r = 1$, что означает образование линейного полимера.

ВОПРОС: Почему правило Карозерса соблюдается не всегда?

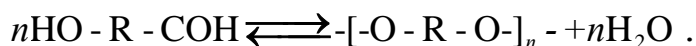
ОТВЕТ: Причины этого следующие:

- различие в реакционной способности функциональных групп, вследствие чего они вступают в реакцию в различных условиях, что может для полифункционального мономера привести к образованию не трехмерного, а линейного полимера;
- взаимное расположение функциональных групп в молекуле мономера, которое может благоприятствовать образованию циклов в цепи вместо трехмерного полимера.

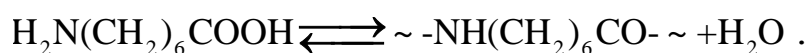
ВОПРОС: Как классифицируют поликонденсацию в зависимости от природы мономера?

ОТВЕТ: В зависимости от природы мономера поликонденсация подразделяется на гомофункциональную и гетерофункциональную.

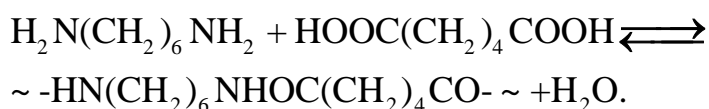
В первом случае мономер содержит одинаковые функциональные группы, способные к взаимодействию (как, например, при получении полигликолей):



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 диаминов и двухосновных кислот), то процесс называется гетерополиконденсацией.



ВОПРОС: Причины нарушения принципа Флори.

ОТВЕТ: Принцип Флори предусматривает независимость реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны. Однако имеются случаи нарушения принципа Флори. Активность концевых групп олигомера может отклоняться, как в сторону уменьшения, так и повышения их активности. Причины таких отклонений могут быть разными:

- конфигурационные эффекты – изменение реакционной способности концевой группы макромолекулы под влиянием соседних звеньев;

- конформационные эффекты – изменение активности концевой группы за счет изменения формы макромолекул (например, ее свертывание в плохом растворителе);
- ассоциации макромолекул в растворе, экранирующие концевые группы и уменьшающие их подвижность;
- изменение диэлектрической проницаемости среды за счет исчезновения одного типа групп и появления других и т. п.

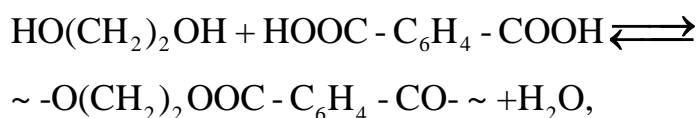
ВОПРОС: Чем характеризуется равновесная поликонденсация?

ОТВЕТ: В общем случае считается, что реакция обратима, когда $K_{\text{равн}} = 10-10^2$ и необратима, когда $K_{\text{равн}} > 10^3$.

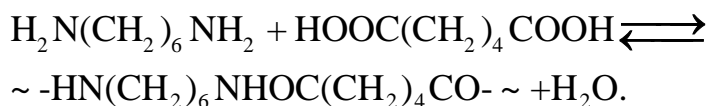
Равновесная поликонденсация характеризуется возможностью взаимодействия полимера и низкомолекулярного соединения, выделяющегося при протекании реакции, которое приводит к разрушению связей между фрагментами исходных веществ, составляющих полимерную цепь, и образованию функциональных групп, характерных для исходных мономеров.

К равновесной поликонденсации относятся нижеследующие реакции:

- поликонденсация дикарбоновых кислот с гликолями с образованием полиэфиров:



- поликонденсация дикарбоновых кислот с диаминами с образованием полиамидов:



ВОПРОС: Из каких основных стадий складывается процесс образования макромолекул по ступенчатому механизму?

ОТВЕТ: Ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основные стадии:

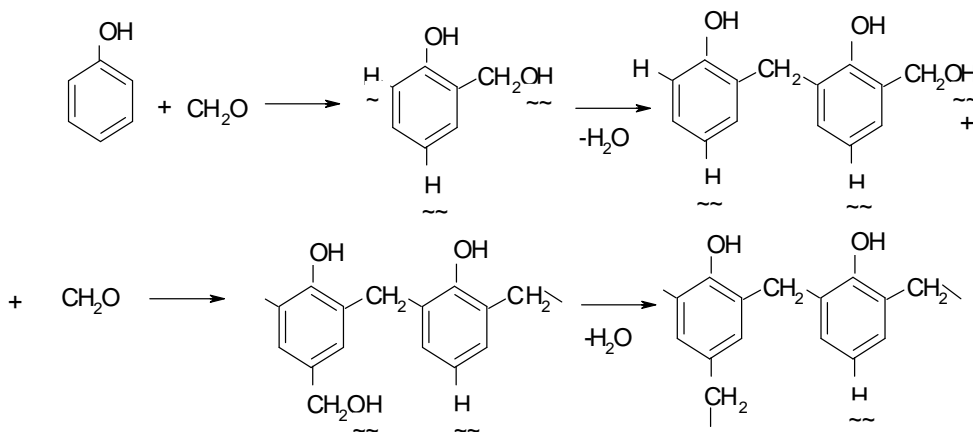
- образование реакционных центров;

- ступенчатый рост цепей (образование макромолекул);
- прекращение роста цепи.

ВОПРОС: Образование реакционных центров.

ОТВЕТ: Стадия образования реакционных центров – создание в молекуле мономера активных функциональных групп, способных взаимодействовать между собой. При использовании многих мономеров с OH- , COOH- , ROCO- , -NH_2 и другими функциональными группами реакционные центры уже имеются в составе указанных функциональных групп (например, H в OH- , -COOH и $\text{H}_2\text{N-}$ группах) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями: температурой, наличием катализаторов и др.

Во многих случаях образование функциональных групп может происходить в поликонденсационной системе одновременно с образованием макромолекулы. Примером этого может служить синтез фенолоформальдегидных смол. Так, фенол и формальдегид монофункциональны, однако при их взаимодействии образуются би- и трифункциональные соединения (образующиеся функциональные группы подчеркнуты волнистой линией):



ВОПРОС: Характеристика стадии образования макромолекул.

ОТВЕТ: В начале процесса молекулы бифункционального мономера взаимодействуют друг с другом и с другими *n*-мерами, образуя все более и более высокомолекулярные продукты.

Отличительной особенностью реакций на стадии роста

является их бимолекулярность, т. е. второй порядок по реакционным центрам. Это означает, что образование межзвенных связей протекает путем взаимодействия любых двух реакционных центров.

Важной особенностью поликонденсации является «поблочный» характер образования макромолекул. По отношению ко всему множеству реакций, составляющих процесс поликонденсации, доля реакции типа (n -мер + мономер) мала, особенно на глубоких стадиях процесса, когда количество мономера в реакционной системе становится малым. Поэтому можно считать, что при поликонденсации макромолекулы наращиваются не постепенно, за счет многократного присоединения молекул мономера, а как бы из кусков «блоков», размер которых по мере протекания процесса увеличивается.

Третьей особенностью поликонденсации является увеличение молекулярной массы полимера за счет уменьшения числа молекул в системе.

ВОПРОС: Выведите уравнение зависимости степени поликонденсации (n) от глубины превращения.

ОТВЕТ: Для любого процесса образования полимера справедливо следующее соотношение:

$$n = \frac{M_o}{\frac{N_o(1-X)}{2}}$$

Поскольку для бифункциональных мономеров $N_o = 2 M_o$, то

$$n = \frac{1}{1-X},$$

где X – глубина процесса по реакционным центрам, N_o – исходное количество реакционных центров, M_o – исходное количество молекул мономера.

Используют и другую форму этого уравнения, являющуюся более удобной и рациональной:

$$\frac{1}{n} = 1 - X.$$

В координатах $1/n$ от X получается прямая линия.

ВОПРОС: Выведите уравнение поликонденсации на примере реакции дикарбоновой кислоты с диолом.

ОТВЕТ: В отсутствие катализаторов реакция дикарбоновой кислоты с диолом считается самокатализируемой, причем роль катализатора выполняет исходная дикарбоновая кислота. Скорость реакции определяется по скорости исчезновения, карбоксильных групп и тогда уравнение будет иметь вид:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{d\tau} = K_p [\text{COOH}][\text{OH}][\text{COOH}],$$

где $[\text{COOH}]$ и $[\text{OH}]$ – концентрации карбоксильных и гидроксильных групп соответственно, K_p – константа скорости реакции поликонденсации. При эквимольном соотношении исходных веществ концентрации $[\text{COOH}]$ и $[\text{OH}]$ равны между собой и равны $[C]$, тогда после подстановки в вышеприведенное уравнение 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 τ , то

$$\frac{1}{[C]^2} - \frac{1}{[C_0]^2} = 2K_p \tau.$$

Если реакция проводится в присутствии катализатора (сильной кислоты), то уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{d[C]}{d\tau} = K_p [C]^2 [\text{Kat}] .$$

Допустим, что ко времени τ степень завершенности реакции равна P , т.е. прореагировала определенная доля функциональных групп, тогда концентрация функциональных групп $[C]$ в данный момент времени τ равна $[C]=C_0(1-P)$. После подстановки полученного значения в уравнение имеем:

$$\frac{1}{1-P} - 1 = K_p[C]_0 \tau [\text{Kat}].$$

Отношение $1/(1-P)$ является линейной функцией времени.

Степень завершенности реакции поликонденсации определяется уравнением Карозерса, которое связывает степень завершенности реакции (P), степень полимеризации (\bar{X}) и среднюю функциональность системы (f_{cp}):

$$P = \frac{2}{f_{\text{cp}}} - \frac{2}{\bar{X}f_{\text{cp}}}, \quad \text{где} \quad \bar{X} = \frac{N_0}{N}.$$

ВОПРОС: Охарактеризуйте стадию прекращения образования макромолекул при поликонденсации.

ОТВЕТ: Различают два типа процессов, составляющих стадию прекращения, образования макромолекулы:

- реакции химической дезактивации концевых реакционных центров растущей цепи макромолекулы, образуемая при этом макромолекула «мертва», т.е. не способна к дальнейшему наращиванию цепи,
- реакции, приводящие к образованию макромолекулы, неспособной к дальнейшему наращиванию цепи, но сохраняющей химическую активность концевых реакционных центров, в этом случае макромолекулы способны вновь наращивать цепи при изменении условий синтеза полимеров или прекращения образования макромолекул.

Прекращение образования макромолекул может происходить не только вследствие взаимодействия с монофункциональным соединением. Так, возможен обрыв в результате циклизации или изомеризации конца полимерной цепи, например:

- в твердой фазе.

ВОПРОС: Зависимость свойств полимеров от способа и условий поликонденсации.

ОТВЕТ: Способ и условия поликонденсации могут оказывать влияние на свойства получаемых полимеров. Естественно, что основные свойства определяются химической природой данного полимера, обусловленной строением исходных мономеров. Однако некоторые особенности химического и физического строения цепи макромолекул могут зависеть от способа и условий проведения реакции. Обычно особенности строения влияют не очень существенно лишь в пределах сравнительно небольших отклонений от основного уровня свойств. Но в ряде случаев таких отклонений бывает достаточно для того, чтобы полимер, получаемый одним способом, в одних условиях, был пригоден для практического использования, а получаемый в других условиях – не пригоден.

Существует два основных фактора, влияющие на изменение свойств полимеров в результате изменения условий синтеза:

- изменение химического строения цепи,
- изменение физической структуры полимера.

К элементам химического строения, которые могут изменяться при изменении условий синтеза гомополимеров, относятся молекулярная масса полимера, его ММР, количество и состав концевых групп, разветвленность макромолекул.

Способ и условия синтеза оказывают существенное влияние на физическую структуру образующегося полимера (аморфная или кристаллическая и т. д.).

ВОПРОС: Влияние основных факторов на поликонденсацию в расплаве.

ОТВЕТ: На поликонденсацию в расплаве влияют следующие факторы:

- температура,
- соотношение мономеров,
- продолжительность реакции,
- наличие катализатора.

ВОПРОС: Какие используют приемы для ускорения поликонденсации в расплаве?

ОТВЕТ: Обычно для ускорения поликонденсации в расплаве используют следующие приемы:

- удаление (или связывание) побочного низкомолекулярного вещества,
- проведение начальных стадий при повышенных температурах,
- применение катализаторов, не влияющих на положение поликонденсационного равновесия, но ускоряющих его достижение.

ВОПРОС: Влияние основных факторов на поликонденсацию в растворе.

ОТВЕТ: Важными факторами в этой реакции являются:

- оптимальная концентрация мономеров,
- температура,
- применение бинарных растворителей.

ВОПРОС: Влияние основных факторов на процесс эмульсионной поликонденсации.

ОТВЕТ: Следующие факторы влияют на процесс эмульсионной поликонденсации:

- продолжительность процесса,
- соотношение мономеров,
- наличие примесей монофункциональных соединений,
- температура,
- перемешивание,
- активаторы,
- природа органической фазы и др.

ВОПРОС: Чем определяется способность полимеров к химическим превращениям?

ОТВЕТ: Способность полимеров к химическим превращениям определяется природой связей, образующих основную и боковые цепи макромолекул, а также наличием в их составе тех или иных функциональных групп.

ВОПРОС: Практическая важность химических реакций полимеров.

ОТВЕТ: Практическая важность химических реакций полимеров обусловлена тремя причинами:

- возможностью синтеза одного полимера из другого путем химического превращения (например, поливиниловый спирт получают в промышленности из поливинилацетата) и возможностью химической модификации полимеров введением в их состав различных атомов или групп (хлорирование или сульфохлорирование полиэтилена или полипропилена);
- возможностью осуществления химических превращений в процессе переработки полимеров в изделия (вулканизация, каучуков, отверждение полимерных покрытий и т. п.);
- возможностью выявления возможных условий использования полимеров и материалов на их основе, т. е. необходимостью изучения устойчивости полимеров к воздействию окисления, влажности, излучений, а также прогнозирование срока их эксплуатации и продления его направленными воздействиями (введением стабилизаторов, модифицирующих добавок).

ВОПРОС: Основные типы реакций в химических превращениях полимеров.

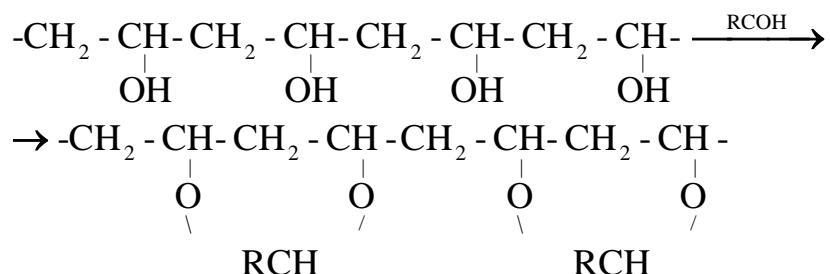
ОТВЕТ: Химические превращения полимеров условно подразделяются на следующие реакции:

- реакции в боковых или основных цепях макромолекул, не приводящие к изменению их длины (это так называемые полимераналогичные превращения),
- реакции деструкции, сопровождающиеся разрывом макромолекул под действием различных факторов (нагревание, облучение и т. п. или химических агентов),
- реакции, приводящие к соединению (сшиванию макромолекул друг с другом с образованием разветвленных или пространственных структур трехмерных полимеров).

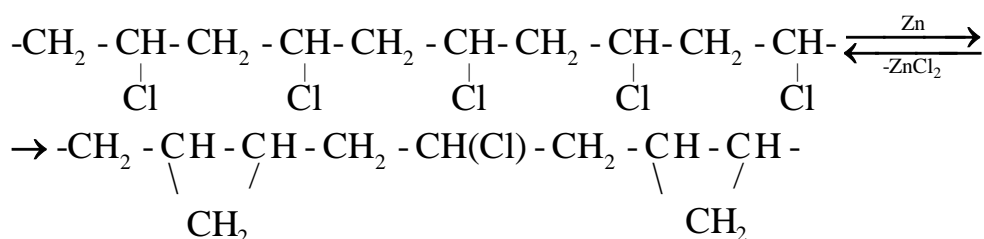
ВОПРОС: Чем обусловлено неполное превращение в макромолекулярных реакциях?

ОТВЕТ: Неполное превращение в указанных реакциях может

быть следствием стерических затруднений, а в некоторых случаях (когда в реакции участвуют две соседние группы) обуславливается и статистическими причинами: образованием изолированных функциональных групп, например, при ацетилировании поливинилового спирта:



или при отщеплении хлора от поливинилхлорида в присутствии цинка:



ВОПРОС: Почему скорость процесса и степень превращения ниже для реакций высокомолекулярных соединений по сравнению со своими низкомолекулярными аналогами?

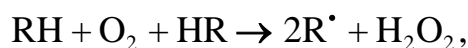
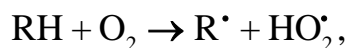
ОТВЕТ: Это связано со следующими основными причинами:

- меньшая доступность функциональных групп в высокомолекулярных соединениях,
- влияние соседних групп,
- конфигурационный и конформационный эффекты,
- электростатический эффект,
- надмолекулярный или морфологический эффект,
- эффект неомогенной активности,
- влияние длины цепей и концентрации.

ВОПРОС: Из каких стадий состоит процесс окисления полимеров?

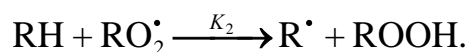
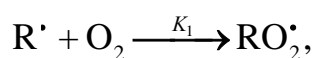
ОТВЕТ: Окисление полимеров происходит по радикальному механизму, и оно может быть представлено реакциями.

Зарождение цепи:

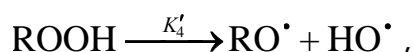


где RH – макромолекулы, содержащие связи С-Н с повышенной активностью;

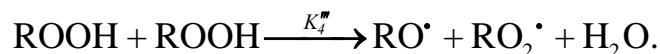
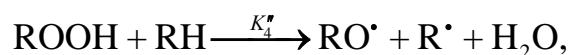
Продолжение цепи включает две основные реакции:



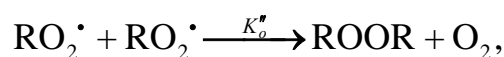
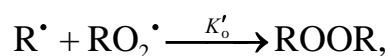
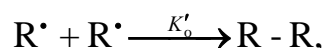
Вырожденное разветвление цепи происходит либо при мономолекулярном распаде образовавшихся гидроперекисей:



либо в бимолекулярных превращениях этих же групп:



Обрыв цепи:



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
2. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
4. Сутягин В. М., Бондалетова Л. И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
5. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса, А. Ледвис. – М.: Мир, 1977. – 645 с.
6. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1985. – 280 с.
7. Савада Х. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 312 с.
8. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 254 с.
9. Ерусалимский В. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. – М.: Химия, 1974. – 256 с.
10. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
11. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Физика и химия полимеров. – М.: Высш. шк., 1988. – 313 с.
12. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 288 с.
13. Жидкокристаллические полимеры. / Под ред. Н. А. Платэ. – Л.: Химия, 1988.
14. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
15. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
16. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
17. Хэм Д. Сополимеризация / Под ред. В. А. Кабанова. – М.: Химия, 1971. – 616 с.
18. Чирков Н. Л., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. – М.: Химия, 1976. – 416 с.

19. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
20. Шварц М. Анионная полимеризация. – М.: Мир, 1971. – 670 с.
21. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
22. 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.
23. Марикин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия, 1977. – 238 с.
24. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т.1, 1977. – Т.2, 1978. – Т.3.
25. Химические реакции полимеров. – М.: Мир, 1967. – Т.1, 2.
26. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1984. – 224 с.

Владимир Михайлович Сутягин
Людмила Ивановна Бондалетова

**ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ
В ВОПРОСАХ И ОТВЕТАХ**

Учебное пособие

Научный редактор,
доктор химических наук,
профессор

В. М. Сутягин

Редактор

Е. О. Фукалова

Подписано к печати 25.02.2007. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».


Печать RISO. Усл.печ.л. 7,09. Уч.-изд.л. 6,42.

Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



Издательство  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.