

А. Е. Иваницкий



ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(физико-химические основы)

Конспект лекций

2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Томский государственный педагогический университет»
(ТГПУ)

**ХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**
(физико-химические основы)

Конспект лекций

Учебное пособие

Томск 2016

УДК 678.01:54, 541.6.64
ББК 24.7я73
Х 46

Печатается по решению
учебно-методического совета
Томского государственного
педагогического университета

Х 46 Химия высокомолекулярных соединений (физико-химические основы) : конспект лекций : учебное пособие / сост. А. Е. Иваницкий. – Томск: Издательство Томского государственного педагогического университета, 2016. – 185 с.

ISBN 978-5-89428-809-3

Учебное пособие предназначено для студентов по направлению подготовки 44.03.05 Педагогическое образование. Направленность (профиль) «Биология и Химия», квалификация (степень) – бакалавр по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений», «Химия полимеров». В него включены материалы по учебной дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений», «Химия полимеров», являющиеся дополнением к читаемому курсу. Конспект лекций может быть использован студентами для самостоятельного изучения теоретического материала по химии высокомолекулярных соединений (химии полимеров).

ББК 24.7я73

Автор-составитель: А. Е. Иваницкий

Рецензенты:

канд. хим. наук, ст. научный сотрудник
Института химии нефти СО РАН
С. В. Кудряшов;

канд. хим. наук, ст. научный сотрудник
Института химии нефти СО РАН
А. Ю. Рябов.

ISBN 978-5-89428-809-3

© А. Е. Иваницкий, 2016;
© ФГБОУ ВО «ТГПУ», 2016.

Введение

Дисциплина «Химия высокомолекулярных соединений» / «Химия полимеров» ставит своей целью формирование понятий области основ химической науки о высокомолекулярных соединениях (полимерах) – веществах, значение которых для жизни современного человека, для самых различных отраслей промышленности продолжает оставаться существенными в наступившем 21 веке, в объеме соответствующем обязательному минимуму, изложенному в ФГОС ВО.

Задачами дисциплины являются:

1. Формирование понимания студентами основных закономерностей состава и строения макромолекул, зависимости свойств полимеров от их химического строения и физической структуры.

2. Ознакомление студентов с наиболее распространенными представителями синтетических, искусственных и природных высокомолекулярных соединений.

3. Ознакомление студентов с методами получения и исследования полимеров.

Освоивший дисциплину «Химия высокомолекулярных соединений» / «Химия полимеров» должен

- **знать** современную естественнонаучную картину мира: типы и виды высокомолекулярных соединений, их физико-химические особенности, методы анализа и синтеза ВМС их практическое использование, важнейшие области применения полимеров, биополимеров;

- **владеть** основными методами математической обработки информации и способами ориентации в профессиональных источниках информации, основными понятиями и терминами «Химии высокомолекулярных соединений» / «Химии полимеров», навыками (методиками) синтеза простейших представителей высокомолекулярных соединений, навыками работы с лабораторным оборудованием и химическими реактивами;

- **уметь** использовать методы теоретического и экспериментального исследования в химии ВМС: доказательно обсуждать теоретические и практические проблемы химии ВМС, характеризовать физико-химические свойства ВМС, их структуру, определять свойства ВМС и на их основе объяснять область применения этих соединений, применять полученные знания и навыки при выполнении исследовательских работ и в будущей профессиональной деятельности.

Лекционному курсу сопутствует выполнение студентами лабораторного практикума, который охватывает все основные разделы курса: синтез полимеров, химические превращения, механические свойства, структура полимеров, растворы полимеров. По каждому разделу студент выполняет

лабораторную работу. Таким образом, теоретические знания, полученные студентами при прослушивании лекционного курса, закрепляются приобретением практических навыков работы с высокомолекулярными соединениями.

В конце каждой главы (лекции) представлены вопросы и задания для самопроверки и закрепления теоретического материала, а также список использованной и дополнительной литературы для самостоятельной работы, список интернет ресурсов по рассмотренной тематике.

Список встречающихся сокращений:

ВМС – высокомолекулярные соединения

ПЭ – полиэтилен

ПС – полистирол

ЭГ – этиленгликоль

ПММА – полиметилметакрилат

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПВХ – поливинилхлорид

ПЭТ – полиэтилентерефталат

ДМТ – диметиловый эфир терефталевой кислоты

ДГТ – дигликолевый эфир терефталевой кислоты

ДФФДА – N,N-дифенил-p-фенилендиамин

ДССК-25 – бутадиенстирольный статистический каучук

Лекция 1. Общие сведения о ВМС и их классификация. Номенклатура ВМС. Полимеры, их разнообразие и химические особенности

С незапамятных времен люди использовали для своих нужд природные высокомолекулярные соединения, содержащиеся в различных продуктах. Белки и крахмал пищевых продуктов составляли основу питания людей и домашних животных. Целлюлоза хлопка и льна, белки – фиброин шелка и кератин шерсти – применялись для изготовления тканей, а collagen кожи – для пошива обуви. Из древесины, которая состоит преимущественно из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, сооружались жилища, мосты и т. д. Перечисленные вещества составляют главную часть сухой массы растительных и животных организмов. По расчетам геохимиков, сухая масса всех животных и растительных организмов, обитающих в океане, на суше и в атмосфере, составляет приблизительно 10^{17} т, что в 2,5 раза больше всего запаса в земной коре никеля, хрома, меди, цинка, свинца, серебра и золота, вместе взятых. Таким образом, указанные вещества для жизни и деятельности человека имеют исключительное значение. Но, несмотря на столь тесную связь с жизнью человека, их распространенностью и доступностью, строение и природа этих соединений были выяснены сравнительно недавно. Один из крупнейших химиков XX в. Г. Штаудингер отнес подобные вещества к «миру обойденных молекул».

Длительное время велась научная полемика, в которой было установлено, что белки, целлюлоза, крахмал, лигнин и некоторые другие важные вещества, например каучук и природные смолы, состоят из молекул-гигантов – макромолекул. Впоследствии эти вещества получили общее название высокомолекулярные соединения.

С середины XIX в. началось изготовление резиновых плащей и обуви из натурального каучука (прорезиненные ткани, Англия). В конце XIX в. переработкой природных полимеров начинают получать искусственные высокомолекулярные соединения, в результате которой структура макромолекулы в целом мало изменяется, а происходит всего лишь превращение некоторых функциональных групп. Так, целлюлоза стала первой перерабатываться промышленным способом, из нее получали:

- тринитроцеллюлозу для изготовления бездымного пороха,
- динитроцеллюлозу для получения пластмасс – целлулоида,
- ацетилцеллюлозу для получения ацетатного шелка и пластических масс (пластмасс),
- ксантогенат (регенерация из которого целлюлозы лежит в основе получения вискозного волокна).

Переработка целлюлозы послужила основой создания промышленности искусственных волокон и пластмасс.

В начале XX в. возникает первое производство синтетических высокомолекулярных соединений – синтетические фенолформальдегидные смолы для изготовления пластмасс. Синтетические высокомолекулярные соединения получают синтезом из низкомолекулярных соединений в отличие от искусственных, получаемых путем переработки природных ВМС. В 30-х годах XX столетия под руководством С. В. Лебедева создается впервые масштабное промышленное производство синтетического каучука, а в 40-х годах – производство синтетических волокон: нейлона, капрона и многих др.

В современном мире темпы развития производства синтетических и искусственных высокомолекулярных соединений в несколько раз опережают производство цветных и черных металлов, а также и природных полимерных продуктов.

В результате многочисленных исследований, проведенных химиками, физиками и технологами, установлены не только строение некоторых природных высокомолекулярных соединений, но и пути синтеза их аналогов и заменителей из доступных видов сырья. В первое время синтетические материалы служили заменителями природных материалов. Однако впоследствии были разработаны методы синтеза принципиально новых типов высокомолекулярных соединений не похожих на природные, например соединений, совмещающих в себе свойства органических и неорганических веществ и содержащих наряду с углеродом атомы кремния, алюминия, титана, бора, германия и др. (элементорганические высокомолекулярные соединения), создаются стеклопластики и углеродные волокна, не уступающие по прочности стали, и т. д.

Благодаря успехам химии и физики высокомолекулярных соединений, а также усовершенствованию технологии их производства, появилась принципиальная возможность сочетать в одном веществе любые желаемые свойства. За счет этого синтетические высокомолекулярные соединения постепенно проникли во все области промышленности, где стали незаменимыми конструкционными и антикоррозионными материалами.

В настоящее время установлено, что окислы кремния и алюминия – основные компоненты земной коры – также относятся к классу высокомолекулярных соединений. Многие вещества минерального происхождения (слюда, асбест, глины) состоят, возможно, из макромолекул. Однако неорганические высокомолекулярные соединения значительно менее изучены, чем органические, что связано с трудностью их исследования.

1.1. Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных

Особые свойства высокомолекулярным соединениям придают макромолекулы, которые имеют большую величину и, вследствие этого, определяют все остальные отличия от низкомолекулярных соединений.

С точки зрения химической классификации между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями нет принципиального различия. Существуют высокомолекулярные углеводороды (каучук), галогенопроизводные (поливинилхлорид), углеводы (целлюлоза, крахмал), спирты, кислоты, сложные эфиры и т. д., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие им низкомолекулярные представители этих классов. Наиболее резкое различие между высокомолекулярными и низкомолекулярными соединениями наблюдается в физических свойствах, что дало основание выделить химию высокомолекулярных соединений в самостоятельную область науки. Также различаются и методы исследования высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Хорошо известные способы выделения и очистки химических низкомолекулярных соединений, такие как перегонка и перекристаллизация, неприменимы к высокомолекулярным соединениям, которые разлагаются при перегонке, в том числе, в глубоком вакууме и способны давать четко ограненные кристаллы только в трудноосуществимых условиях. Наряду с тем без предварительного отделения высокомолекулярных соединений от сопутствующих им примесей невозможно приступить к изучению состава и строения макромолекулы. Само понятие «химически чистое» в применении к высоко- и низкомолекулярным соединениям различается.

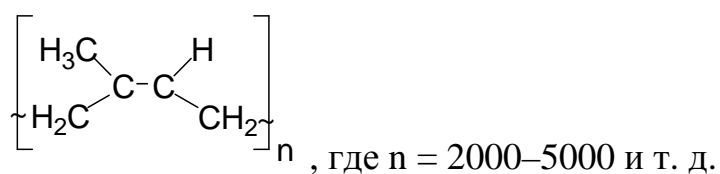
К примеру, даже сильно разбавленные растворы высокомолекулярных соединений обладают очень большой вязкостью, значительно превосходящей вязкость концентрированных растворов низкомолекулярных соединений. Высокомолекулярные соединения растворяются медленнее, чем низкомолекулярные, и их растворению предшествует процесс набухания. Некоторые высокомолекулярные соединения не растворяются ни в каких растворителях. В отличие от растворов низкомолекулярных соединений, где при удалении растворителя образуются кристаллы, из растворов высокомолекулярных веществ образуются пленки, а выдавливая вязкий раствор через мельчайшие отверстия (фильеры), можно получить волокна. Подобные пленки и волокна также могут быть изготовлены из расплавленных высокомолекулярных соединений. Природные волокнистые вещества (целлюлоза, шерсть, лен, шелк и т. д.) – высокомолекулярные соединения, при переводе их предварительно в жидкое состояние могут быть переработаны в пленки или снова в волокно, как например, целлюлоза.

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

Несмотря на то, что у высокомолекулярных соединений встречаются такие же классы химических соединений и функциональные группы, как у низкомолекулярных веществ, в характере течения реакций этих двух типов соединений имеются существенные отличия. Прежде всего, высокомолекулярные соединения нередко реагируют значительно медленнее или значительно быстрее низкомолекулярных веществ аналогичного строения, при этом часто процессы присоединения, замещения и отщепления протекают не до конца. Наряду с основной реакцией идут побочные, изменяющие характер функциональных групп и препятствующие основному процессу. Также важной особенностью высокомолекулярных соединений является способность резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов или изменения условий среды (рН).

1.2. Природные, искусственные и синтетические высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения (другое широко применяемое определение – полимеры) состоят из гигантских молекул, называемых **макромолекулами**, и имеют большую молекулярную массу, выражающуюся в десятках, сотнях тысяч или миллионах у. е. Они содержат большое число однотипных групп атомов, называемых **элементарными звеньями**, которые соединены друг с другом в определенном порядке ковалентными связями. Число звеньев в макромолекуле называется **степенью полимеризации**. Например, у природных высокомолекулярных соединений звеньями являются: у целлюлозы и крахмала – остатки глюкозы $C_6H_{10}O_5$, например целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$, (где n – степень полимеризации, доходит до 10–20 тыс.), у природного или натурального каучука – это остатки изопрена (1,4-цис-изомера):



Натуральный каучук

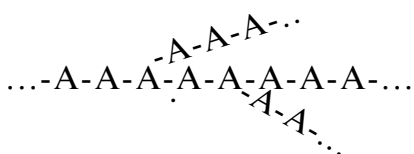
Некоторые высокомолекулярные соединения в макромолекулах имеют различные по составу или структуре звенья, например белки состоят из остатков различных аминокислот.

Входящие в состав высокомолекулярных соединений макромолекулы неодинаковы, так как содержат различное число звеньев, что является характерным отличием высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных. Таким образом, полимеры представляют собой сложнейшие смеси полимергомологов, которые отличаются друг от друга величиной степени полимеризации, но при этом близки по свойствам из-за сходства строения. При этом их молекулярная масса является лишь средней молекулярной массой для всех полимергомологов.

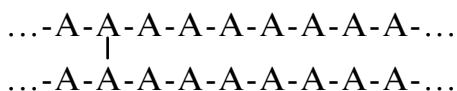
1.3. Структура молекул, важнейшие свойства и классификация синтетических высокомолекулярных соединений



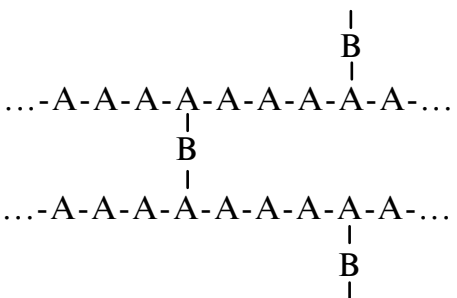
а



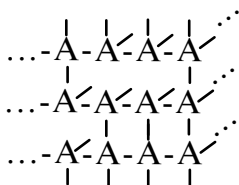
б



в



г



д

Свойства синтетических полимеров зависят не только от величины их молекулярной массы, но и от строения звена. Большинство синтетических полимеров – органические соединения, среди которых различают карбоцепные полимеры (в цепь атомов звена входят только атомы углерода), и гетероцепные полимеры (цепи содержат также атомы кислорода, азота, серы и т. д.). В последнее время находят все большее применение элементоорганические соединения, в частности кремнийорганические полимеры, содержащие в цепи звена атомы кремния и кислорода.

Кроме строения цепи, большое влияние на свойства полимеров оказывают функциональные группы, содержащиеся в звеньях (например, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$).

Наконец, важнейшее значение имеет структура самой макромолекулы полимера. Макромолекулы обладают линейной структурой (рис. 1 а), если все звенья А образуют

Рис. 1. Различные структуры макромолекул полимеров

длинную цепь атомов (цепные), у таких молекул длина значительно больше ширины. Если цепь имеет разветвления, образовавшиеся в процессе получения полимера, то такая структура называется разветвленной (рис. 1 б). Под влиянием тепловых движений макромолекулы с линейной и разветвленной структурой могут изменять свою форму. Эти изменения происходят в результате вращения отдельных частей, или звеньев около простых связей, соединяющих атомы цепи, такие различные формы макромолекулы называются – **конформациями**.

В случае, когда несколько полимерных цепей соединено между собой ковалентными связями непосредственно или посредством групп атомов (В – мостиков), то такую структуру называют сетчатой (рис. 1 в, г). Если цепи связаны между собой большим числом связей во всех трех измерениях, полимер имеет трехмерную структуру (рис. 1 д). С такими сложными структурами само понятие «молекула» утрачивает свой смысл, так как весь кусок полимера представляет собой одну гигантскую молекулу. Чем больше связей между цепями, тем меньше возможностей для изменения взаимного расположения цепей относительно друг друга. При большом числе связей полимеры не плавятся без разложения и не растворяются ни в каких растворителях.

В твердых полимерах с линейной структурой каждая молекула может входить отдельными своими звеньями в состав кристаллитов, т. е. участков, в которых соседние цепи расположены параллельно друг другу, тогда как другие ее звенья могут входить в участки аморфной структуры, где отсутствует такое расположение цепей (рис. 2).



Рис. 2. Расположение кристаллитов и аморфных участков полимеров

Таким образом, доля объема кристаллитов в общем объеме полимера называется **степенью кристалличности** полимера.

Полимеры с линейной структурой и невысокой степенью кристалличности (аморфные) могут находиться в зависимости от температуры в трех агрегатных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязко-текучем (рис. 3).



Рис. 3. Механические свойства аморфных полимеров в различных агрегатных состояниях

Каждое из этих состояний характеризуется определенными механическими свойствами. В стеклообразном состоянии силы притяжения между молекулами велики, поэтому все молекулы занимают и сохраняют определенные положения, а полимер обладает механической прочностью, подобно твердому телу. С понижением температуры возрастает хрупкость. При нагревании полимер переходит в особое – высокоэластическое состояние, существующее только у высокомолекулярных соединений. Важнейшим свойством полимера в этом состоянии является высокая эластичность – способность сильно растягиваться под действием даже небольшой приложенной силы и принимать прежнюю форму после прекращения воздействия. Это является следствием выпрямления изогнутых гибких цепных макромолекул и последующего их возвращения к прежней конформации. При еще более высокой температуре полимеры (высокомолекулярные соединения) переходят в вязкотекучее состояние, которое по характеристикам подобно жидкостям, то есть они обладают текучестью, или пластичностью – способностью к необратимому изменению своей формы под действием сил вследствие перемещения макромолекул относительно друг друга. Однако эти изменения протекают сравнительно медленно благодаря большой вязкости (10^7 и более пуазов). Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние и обратный переход совершаются (вследствие аморфности) постепенно, в определенном *интервале* температур, который называется температурой стеклования, аналогичный интервал температур при переходе из высокоэластического в вязкотекучее состояние называется температурой текучести. Газообразного состояния полимеры не имеют, так как при дальнейшем нагревании они разлагаются.

За последние годы достигнуты значительные успехи в получении стереорегулярных полимеров имеющих определенное расположение в пространстве заместителей в цепи полимера. Такие полимеры делят на:

- изотактические (от греч. слов «*изос*» – одинаковый, «*такс*» – порядок), когда все заместители расположены по одну сторону от плоскости, в которой находятся атомы углерода цепи (рис. 4, А);
- синдиотактические (от греч. слов «*син*» – вместе, «*дио*» – второй), с попеременным правильным расположением заместителей над и под этой плоскостью (рис. 4, Б);
- атактические полимеры (рис. 4, В), имеющие беспорядочное расположение заместителей в пространстве.

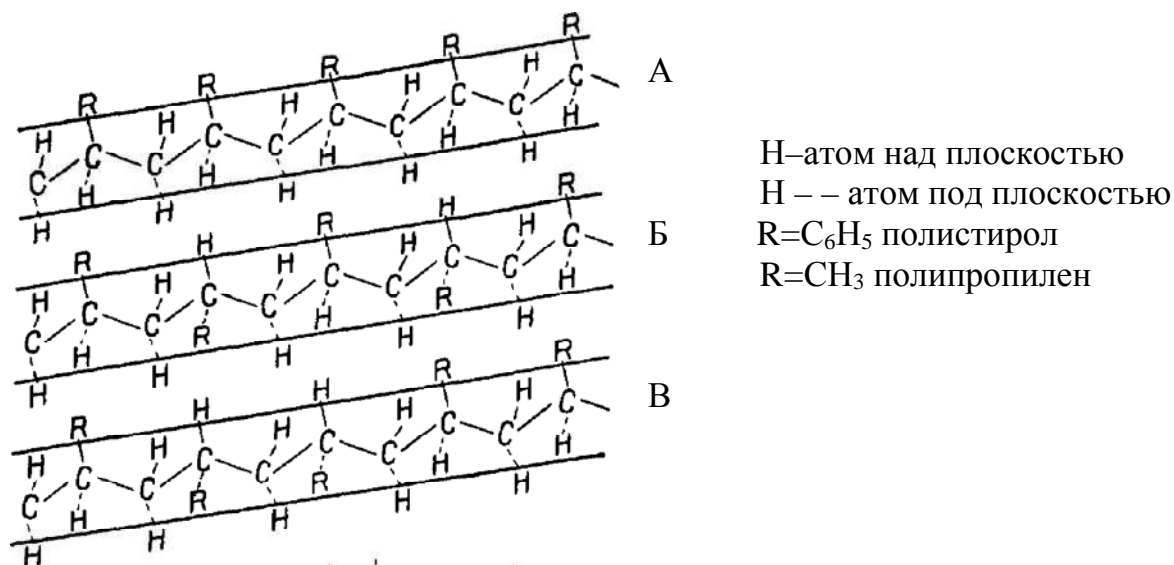
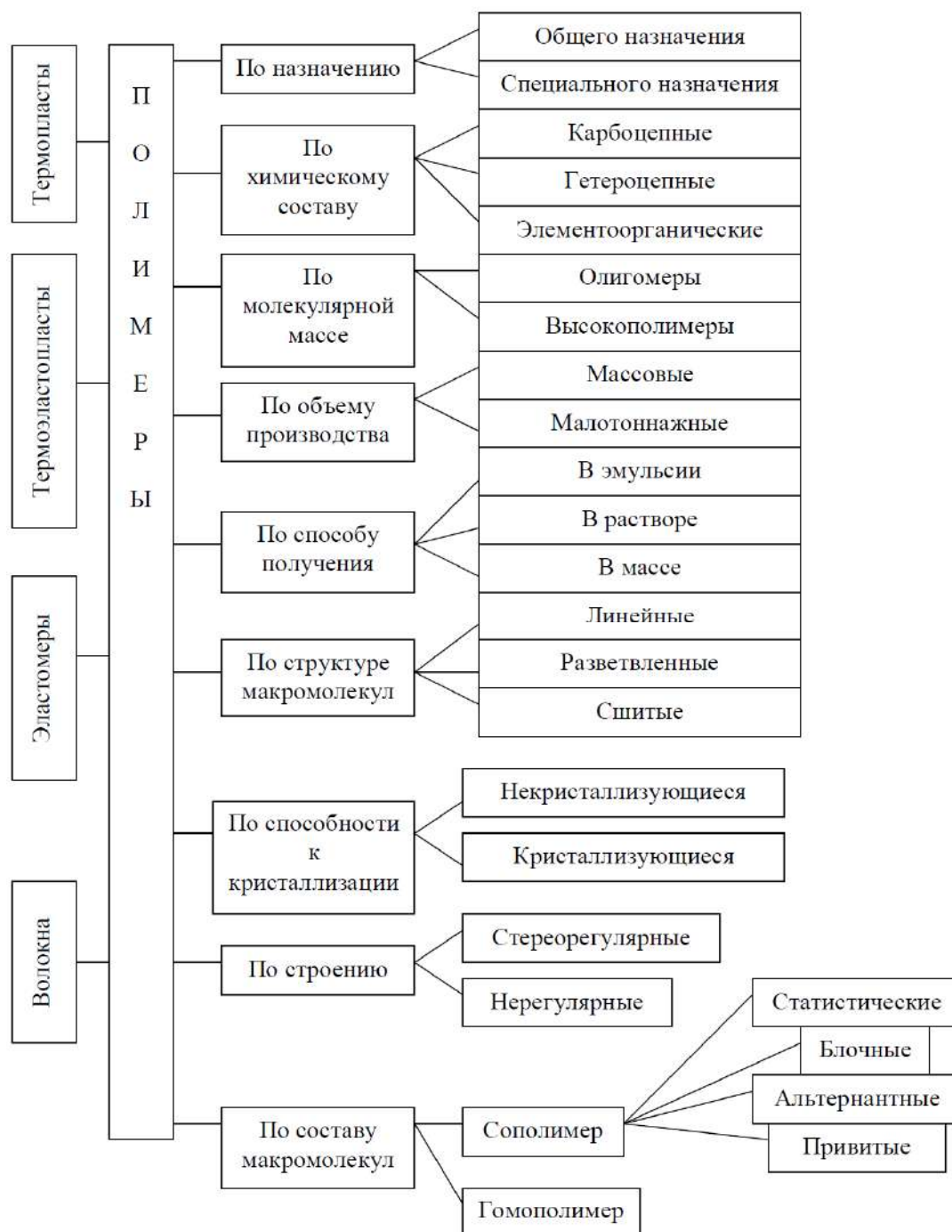


Рис. 4. Стереорегулярные и атактические полимеры: А – изотактический, Б – синдиотактический, В – атактический

У стереорегулярных полимеров (изо- и синдиотактических) степень кристалличности близка к 100%, вследствие возможности плотного прилегания молекул, а у атактических полимеров – она обычно значительно ниже, так как заместители соседних цепей, сближаясь, препятствуют плотной упаковке молекул. Кристаллические стереорегулярные полимеры имеют более высокую температуру плавления (так называется интервал температур, в котором кристаллиты полностью превращаются в аморфную структуру) и механическую прочность, чем атактические полимеры.

1.4. Классификация полимеров

В основе классификации полимеров может лежать как строение и форма макромолекул, так и физические, химические, эксплуатационные свойства и технология переработки полимеров. Разнообразие классификаций полимеров (высокомолекулярных соединений) можно отразить на следующей общей схеме.



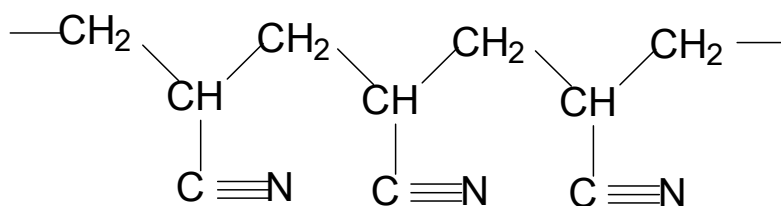
Синтетические высокомолекулярные соединения разделяются по свойствам и основанному на этих свойствах применению на две большие группы. Соединения первой группы – синтетические каучуки, которые находятся при обычных и при низких температурах в высокоэластическом состоянии, применяются для изготовления резиновых изделий. Соединения второй группы – синтетические смолы, или пластики находятся при обычных температурах в стеклообразном или в кристаллическом состоянии. Их используют для изготовления пластических масс и синтетических волокон. Они достигают высокоэластического состояния при

высоких температурах, близких к температуре текучести, которое для них мало характерно.

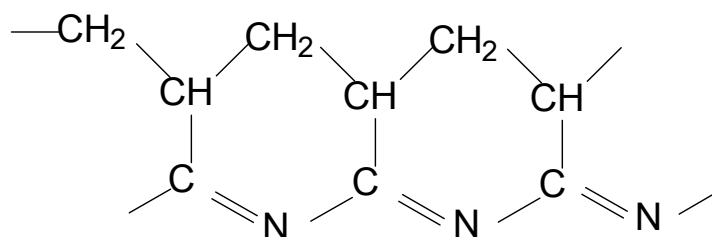
1.4.1. Классификация по форме макромолекул

1. Линейные полимеры. Макромолекулы представляют цепи из последовательно соединенных элементарных (мономерных) звеньев.

2. Лестничные полимеры получают в большинстве случаев в результате двухступенчатых обработок. Например, полиакрилонитрил:



после термической обработки образует структуру такого типа:



3. Разветвленные полимеры. Макромолекулы состоят из химически связанных основной и боковых цепей, различающихся по составу и / или строению мономерных звеньев.

1.4.2. Классификация по химическому строению основной полимерной цепи

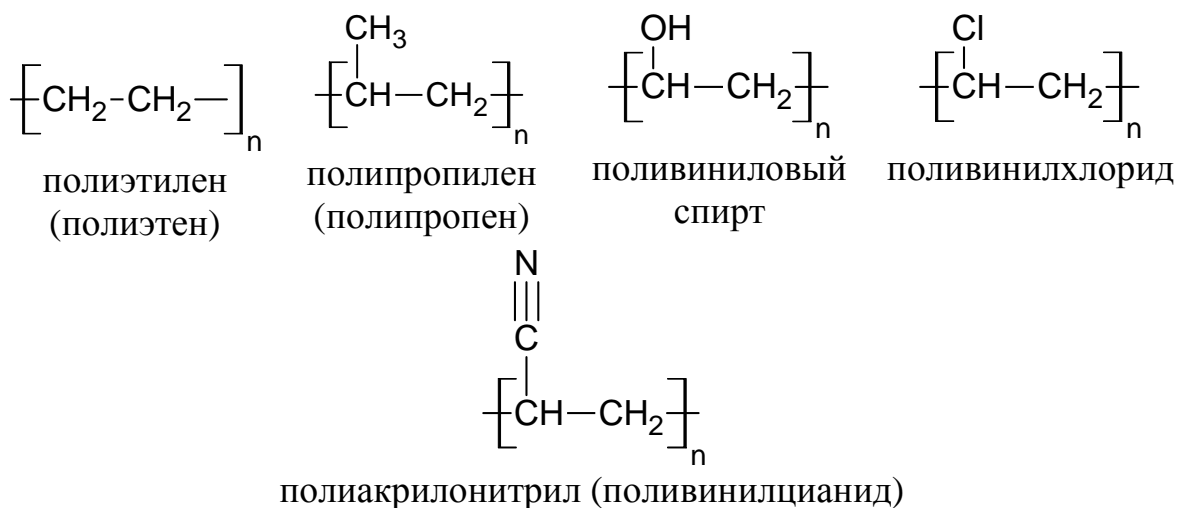
Существуют два основных способа названий полимеров:

1. Название полимера строится по названию исходного мономера с добавлением приставки «*поли*» (полиэтилен, полистирол и т. п.). Этот способ используется обычно для полимеров, полученных путем полимеризации.

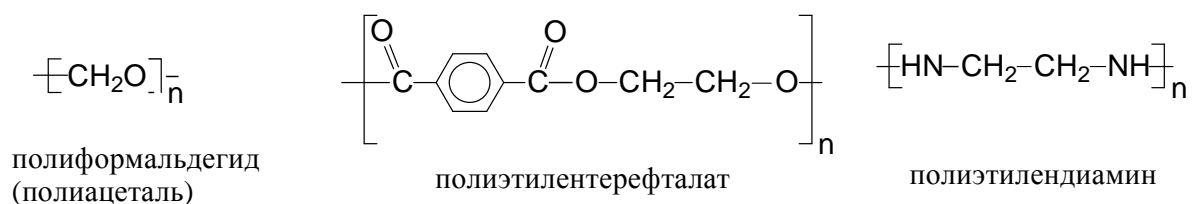
2. Полимеру дается тривиальное название (лавсан, нитрон, нейлон и т. п.), которое не отражает строения макромолекул, но удобно своей краткостью. Данный способ применяют создатели полимерных материалов

(фирмы, научные и производственные коллективы). Так, название **ЛАВ-САН** присвоено полимеру полиэтиленгликольтерефталату, химическая формула которого $[-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-]_n$, как сокращенное название **ЛА**боратории **В**ысокомолекулярных **С**оединений Академии **Н**аук.

Гомоцепные полимеры. Цепи полимеров построены из одинаковых атомов. Среди них основное место занимают карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода:



Гетероцепные полимеры. Цепи полимеров содержат в основной цепи разнородные атомы (например атомы углерода, азота, кремния, фосфора). Гетероцепные полимеры получают поликонденсацией или полимеризацией мономеров, в молекулах которых имеются кратные связи углерод-элемент или мономеров с непрочными гетероциклическими группировками. Гетероцепными полимерами являются полиэферы, полиамиды, мочевиноформальдегидные смолы, белки, некоторые кремнийорганические полимеры.



1.4.3. Классификация по происхождению

1. Натуральные (природные) полимерные материалы – шерсть, натуральный шелк, хлопок, смола, лубяные волокна (лен, кенаф, джут и др.).

2. Искусственные полимерные материалы, получаемые химической переработкой природного сырья (растительного или животного) с выделением и очисткой соответствующего полимера (целлюлозы, белков).

3. Синтетические полимерные материалы, получают путем синтеза полимеров из различных низкомолекулярных соединений (мономеров).

1.5. Свойства ВМС и классификация методов исследования

Комплекс *структурно-механических свойств* полимерных материалов (волокон, пленок и др.) определяется прежде всего:

- средней степенью полимеризации;
- полидисперсностью;
- химическим строением полимеров;
- однородностью химического состава;
- надмолекулярной организацией;
- морфологией полимеров.

Классификацию методов исследования структуры и свойств полимеров можно рассмотреть на основании следующей схемы:

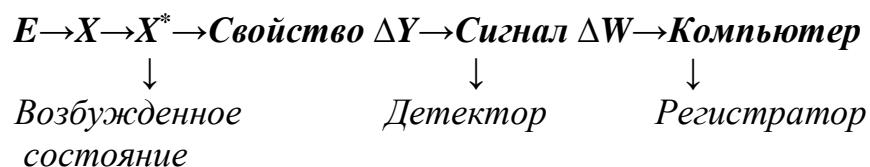


Рассмотрим более подробную расшифровку понятий, входящих в данную классификацию.

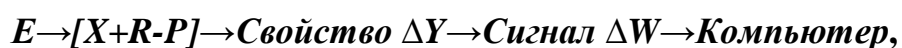
Метод (от греческого *methodos* – путь исследования, теория, учение) – способ достижения какой-либо цели, решения конкретной задачи; совокупность приемов или операций практического или теоретического освоения (познания) действительности. Как следует из определения, методы можно разделить на экспериментальные и теоретические. В свою очередь, методы испытаний полимеров можно подразделить на три группы: научные, служебные и смешанные. Только в первой из указанных групп измеренные характеристики обладают определенным физическим смыслом и обычно получаются с полным учетом внешних параметров. Служебные испытания предназначены для оценки эксплуатационных свойств изделий. Смешанные (промежуточные) испытания не могут иметь научного значения и в лучшем случае могут рассматриваться как предварительные.

Кроме того, все методы делятся на химические, физические и физико-химические. На протяжении многих десятилетий, даже столетий, преобладали чисто химические методы, основанные на определении каких-либо атомов или групп атомов в составе данного вещества с помощью осаждения, взвешивания или титрования. Такие методы могут быть качественными или количественными. Однако параллельно существовали, начиная со знаменитого опыта Архимеда по определению золота в короне, методы, которые мы сейчас называем физическими. «... Все дискуссии по поводу сходства и различия химических и физических методов, – писал академик И. П. Алимарин, – основываются на ортодоксальном понимании этих двух наук и нежелании рассматривать их с единых современных позиций о строении материи и ее свойствах. ... В науках (между науками) нет четких границ...». Также на протяжении ряда десятилетий в развитии химии отчетливо проявляются тенденции к использованию различных физических методов исследования. «... Я полагаю, что в науке нет области с более обещающими открытиями, чем исследование химических явлений на основе физических методов и физических явлений», – говорил известный английский физик Дж. Томсон, открывший в начале XIX века электрон.

Физические и физико-химические методы являются инструментальными и различаются по способу взаимодействия объекта исследования с сообщаемой ему извне энергией. Так, если E – энергия, с которой мы воздействуем на систему X , то в физических методах:



В физико-химических методах исследования:



где R – вещество, с которым реагирует данная система.

Физико-химические методы анализа стали незаменимыми или основными в практике химических лабораторий, заменив традиционные методы аналитической химии. Характерным отличием этих методов является не только резкое сокращение времени, необходимого для установления состава многокомпонентных систем, и увеличение точности и чувствительности анализа, но и возможность получить более подробную информацию о молекулярном строении вещества.

Исследование – процесс выработки новых знаний, один из видов познавательной деятельности. Характеризуется объективностью, воспроизводимостью, доказательностью, точностью и имеет два уровня – эмпирический и теоретический. Наиболее распространенным является деление исследований на фундаментальные и прикладные, количественные и качественные, уникальные и комплексные.

Структура (от латинского *structura* – строение, расположение, порядок) – совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т. е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях. Специфика аналитических задач, обусловленная развитием синтеза и анализа соединений, в том числе и высокомолекулярных, определяется высказыванием А. П. Терентьева, сделанным в 1966 году: «Органический анализ призван решать весьма различные задачи, и первейшая из них – установление строения соединений ... Следующий этап – выяснение формы, в которой данный элемент присутствует в соединении, т. е. надо найти его функциональные группы и их относительное содержание в молекуле. Эти знания, однако, также могут оказаться недостаточными, и поэтому требуется выяснить относительное положение различных функциональных групп. Иначе говоря, исследователь химического строения должен быть грамотным и изощренным аналитиком, владеющим всей совокупностью химических и физических методов исследования».

Важной составной частью работ по синтезу каучуков с необходимым комплексом свойств явились структурные исследования, направленные, с одной стороны, на изучение зависимости молекулярной структуры полимеров различных типов от условий их синтеза, и с другой – на установление закономерностей влияния основных молекулярных параметров на физические, физико-механические и технологические свойства полимеров. Развитие этих исследований в значительной мере опиралось на труды А. П. Александрова, В. А. Каргина, Флори, Трелоара, Штаудингера, Куна и др., в которых были сформулированы фундаментальные принципы строения молекулярных цепей и релаксационной природы механических и вязкоэластических свойств полимеров.

Проведенные исследования позволили установить характер влияния условий полимеризации на молекулярно-массовое распределение (ММР) и содержание разветвленных макромолекул и сшитых структур для

основных типов каучуков и предложить рациональные пути получения полимеров с оптимальными молекулярными параметрами. Были выявлены закономерности связей между важнейшими элементами молекулярной структуры эластомеров и их свойствами в широком интервале температур. Установлены количественные корреляции между температурой стеклования и микроструктурой каучуков данного химического строения, изучен характер влияния ММР на температурный коэффициент эластичности для ряда каучуков, а также исследованы кристаллизационные процессы в эластомерах и пути их регулирования.

Таким образом, к характеристикам, объединяемым общим понятием «*структура полимера*», относится количественный и качественный состав атомов, входящих в макромолекулу, тип и содержание функциональных групп, порядок чередования групп атомов, размеры макромолекул, наличие или отсутствие межмолекулярных связей, надмолекулярные структуры (в том числе и кристаллические). Для высокомолекулярных соединений детали молекулярного строения, такие как, например, способ соединения мономерных звеньев в цепь или пространственное расположение заместителей, являются определяющими в свойствах полимерного материала. Также важна информация о строении макромолекулы как целого, молекулярной массе, виде ММР, форме макромолекул, их гибкости, способности переходить в ориентированное состояние.

Свойство – философская категория, выражающая отношение данной вещи к другим вещам, с которыми она вступает во взаимодействие. Свойство нередко рассматривается как внешнее выражение качества. Следует учитывать, что технологические данные, которые всегда связаны со специфической системой испытаний, полезны для целей контроля качества только в том случае, если между результатами испытаний и показателями процесса может быть найдена корреляция.

Говоря о философских категориях количества и качества, можно процитировать слова Ф. Энгельса: «...Какого бы взгляда ни придерживаться относительно строения материи, не подлежит сомнению то, что она расчленена на ряд больших, хорошо отграниченных групп с относительно различными размерами масс, так что члены каждой отдельной группы находятся со стороны своей массы в определенных конечных отношениях друг к другу, а к членам ближайших к ним групп относятся как к бесконечно большим или бесконечно малым величинам в смысле математики...

Дело не меняется от того, что мы находим промежуточные звенья между отдельными группами... Эти промежуточные звенья доказывают только, что в природе нет скачков именно потому, что она складывается сплошь из скачков».

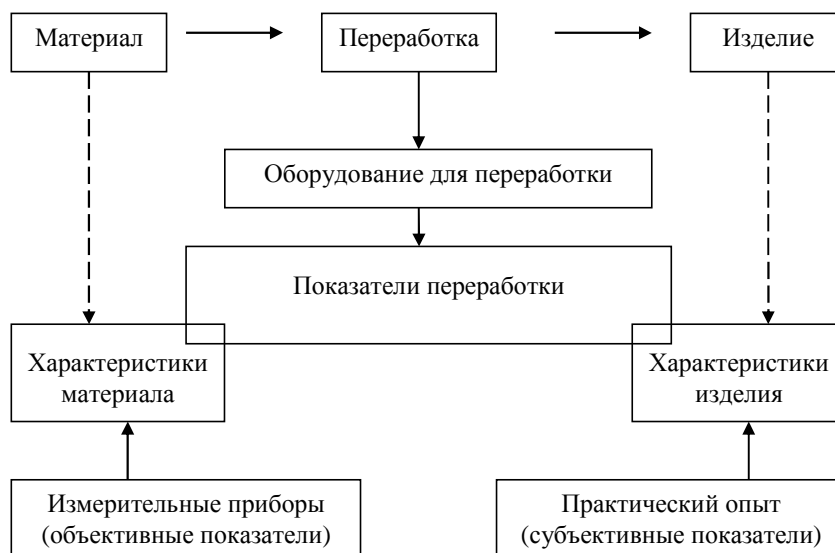
В настоящее время с точки зрения развития науки о полимерах мы можем высказывание Энгельса напрямую отнести к высокомолекулярным соединениям и считать, что первичным носителем единства

количественных и качественных характеристик полимера является макромолекула.

Свойства вещества можно разделить на три разные, и неотделимые друг от друга категории:

- фундаментальные, или характеристические свойства;
- показатели, важные для переработки материала;
- свойства готового продукта или изделия.

Например, можно говорить о проводимости металла (характеристическое свойство) и об электропроводности металлического провода определенного размера (свойство изделия). Фундаментальные характеристики материала связаны с химическим и физическим строением вещества. Если не учитывать возможности деструкции или структурирования, то химическое строение не зависит от условий эксплуатации материала. Физическое строение всегда практически полностью определяется предысторией материала. Взаимосвязь этих категорий показана на следующей схеме:



Качество веществ природного и антропогенного происхождения, их потребительские и экологические свойства, требования к их хранению и обращению с ними, себестоимость и цена сбыта зависят от химического состава этих веществ. Поэтому различные нормативно-технические документы (ГОСТы, ОСТы, технические условия, технологические регламенты, санитарные правила, правила пожарной безопасности и т. п.) обычно регламентируют содержание различных компонентов в веществах в виде предельных (максимальной и/или минимальной) норм. На основе таких норм сырье, полупродукты и продукты промышленного производства, отходы и выбросы производства классифицируют на сорта, марки, категории, виды. За редкими исключениями тонкого синтеза

веществ из материалов точно известного состава о свойствах вещества можно судить лишь на основании результатов аналитического контроля.

Взаимосвязь структуры и свойств полимеров можно проиллюстрировать на примере разработки, так называемой **Insite**-технологии получения эластомеров. Возможности конструирования макромолекул, открывающиеся с использованием новых катализаторов и технологических процессов, позволяют исследователю выбрать такие значения независимых параметров, которые приводят к получению полимеров, наиболее отвечающих предъявляемым требованиям. Так, менеджерами компаний «Dow Plastics» и «Du Pont Dow Elastomers» с помощью нового подхода удалось решительно сократить время прохождения трёх ключевых этапов любой новой разработки (развитие технологии, создание материалов и коммерческая деятельность). В результате новые семейства полимеров были запущены в производство в сроки, примерно вдвое меньшие по сравнению с обычно требуемыми для подобных работ. Ключевыми компонентами такого быстрого успеха явились возможность успешного предсказания активности катализатора и очень хорошо воспроизводимая структура образующихся макромолекул. Контроль молекулярной архитектуры сопряжен с повышением технических и технологических свойств полимеров, что позволило быстро начать их промышленный выпуск, сведя к минимуму исторически сложившийся метод проб и ошибок.

Основным элементом, необходимым для успешной разработки процессов, является возможность установления предсказуемых связей ($\leftarrow o \rightarrow$ рис. 5) между требованиями потребителей, исследованиями материалов и процессами их получения, структурой и свойствами полимера, его стоимостью, параметрами процесса.

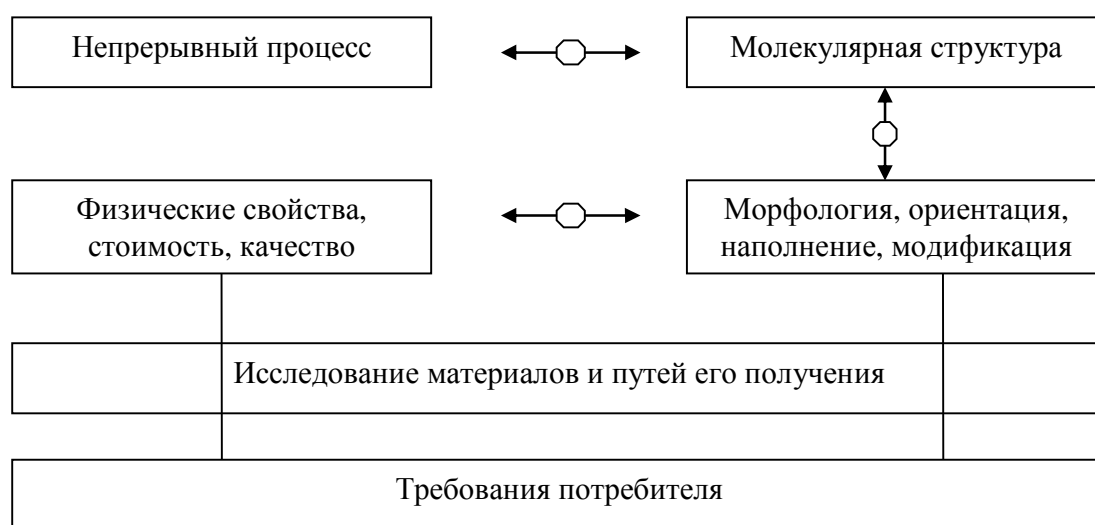


Рис. 5. Схема Insite-технологии

Согласно **Insite**-технологии, если частицы катализатора имеют один реакционный центр с характерными параметрами по отношению к мономерам, то легко рассчитать длину цепи между двумя последовательными звеньями сомономеров в каждой макромолекуле. Появляется возможность предсказать с высокой степенью точности микроструктуру, морфологию, степень кристалличности и даже поведение при плавлении сополимеров, полученных при различных количествах сомономеров.

Такая предсказуемость позволяет выбрать условия синтеза для получения набора требуемых характеристик готового полимера. Соединение кинетического контроля процесса, основанного на традиционных кинетических уравнениях полимеризации и соотношениях, принятых для реакций сополимеризации, с молекулярным дизайном позволяет разработчикам с высокой степенью точности предсказать свойства материала при снижении затрат времени и средств. Значительная часть работы по созданию полимера выполняется с использованием компьютера, а регулирование параметров процесса осуществляется практически непрерывно с помощью специальных программ. Такой подход позволяет учёным-материаловедам проверять новые идеи в отношении связей структура – свойства путём моделирования и на основе этого одновременно отрабатывать требования к кинетике процесса. В конечном результате сокращается цикл разработки производства, и улучшаются потребительские свойства полимеров.

Вопросы для самопроверки

1. Какие химические соединения называют высокомолекулярными?
2. Назовите основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.
3. Какие виды классификации полимеров вам известны?
4. Дайте определение понятию макромолекула. Структура макромолекулы.
5. Свойства и методы исследования вещества.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров : учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.

3. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.

4. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Высокомолекулярные соединения (учебный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=mphyEmEL45Q>

2. Журнал Высокомолекулярные соединения – <http://www.polymsci.ru/>

Лекция 2. Синтез полимеров

Органические полимеры в природе получают в результате биосинтеза под действием ферментов. К ним относятся белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, лигнин, гемицеллюлозы и др. Природные полимеры выполняют различные функции, например белки и углеводы, выполняют функции питательных веществ, а целлюлоза, лигнин, применяются в технических целях. При переработке природных полимеров получают так называемые искусственные полимеры, но их доля в полимерной промышленности невысока в связи с ограниченностью сырьевой базы. Поэтому в настоящее время большую группу представляют полимеры, полученные путем синтеза из низкомолекулярных соединений – синтетические полимеры.

Синтетические полимеры получают в результате реакций цепных или ступенчатых процессов, а именно цепной полимеризации, ступенчатой поликонденсации или полиприсоединения. В последнее время широко используется химическая модификация полимеров – это метод изменения свойств природных и синтетических полимеров путем введения в полимерную макроструктуру фрагментов иной структуры.

2.1. Полимеризация

Полимеризация – цепная реакция, при которой мономеры, содержащие кратные связи или неустойчивые циклы, путем последовательного присоединения к активному центру образуют макромолекулы. Молекулярная масса полученного полимера равна сумме молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию. Процесс полимеризации протекает по механизму цепных реакций (*цепными реакциями* называются такие, в которых активные частицы вызывают цепь последовательных реакций) и включает три основные стадии:

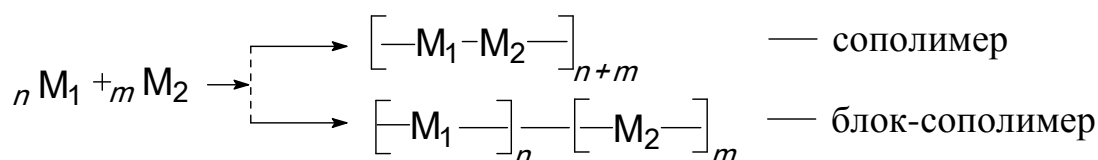
- образование активного центра – инициирование или возбуждение молекул мономера;
- рост цепи;
- обрыв или передача цепи.

Эти стадии цепной полимеризации можно представить следующей схемой:



Образование активных центров происходит в результате инициирования с образованием свободных радикалов (электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона), или ионов (положительно или отрицательно заряженные частицы), или ион-радикалов. Таким образом, различают *радикальную, ионную (анионную или катионную) и ионно-координационную полимеризацию*. Образование активного центра во всех видах полимеризации происходит с затратой энергии и характеризуется намного меньшей скоростью, чем рост цепи, которая обычно сопровождается выделением энергии.

Если в процессе полимеризации участвуют молекулы одного мономера, то ее называют *гомополимеризацией*. Если же в полимеризации участвуют молекулы двух и более мономеров, то процесс называют *сополимеризацией*.



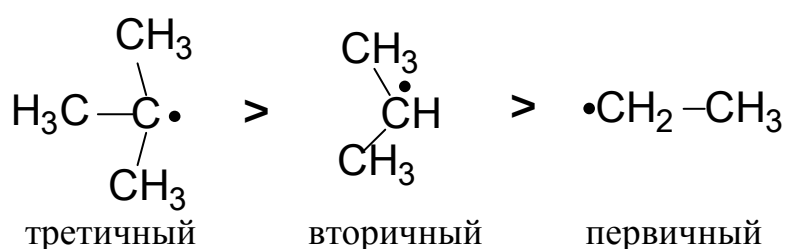
2.1.1. Радикальная полимеризация

Наиболее распространенным методом синтеза полимеров является радикальная полимеризация. Процесс образования макромолекулы включает следующие реакции:

- инициирование – возникновение свободного радикала;
- последовательное присоединение к нему молекулы мономера с сохранением в концевом звене свободной валентности (макрорадикал);
- прекращение роста макрорадикала.

При инициировании в результате гомолитического разрыва химической связи возникает свободный радикал, который представляет собой

атом или группу атомов, содержащих неспаренный электрон. Вследствие наличия неспаренных электронов радикалы обладают электрофильными свойствами, способностью атаковать электронные пары π - или σ -связи мономеров, превращая их в свободные радикалы. Как известно из курса органической химии, устойчивость радикала зависит от природы заместителя у атома углерода содержащего неспаренный электрон. При этом соблюдается принцип: чем меньше энергии требуется для образования свободного радикала, тем он более устойчив и наоборот. По устойчивости свободные радикалы располагают в следующий ряд:

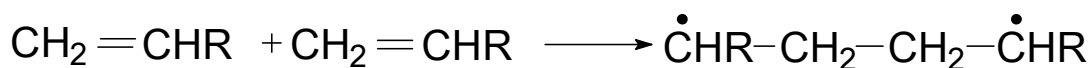


Если в молекуле образуется вместо одного два активных центра, то такой радикал называется *бирадикалом*. Подтверждением радикально-цепного механизма полимеризации является то, что она ускоряется веществами, образующими высокоактивные свободные радикалы, и тормозится соединениями (ингибиторами), быстро реагирующими с радикалами, обрывающими кинетическую цепь.

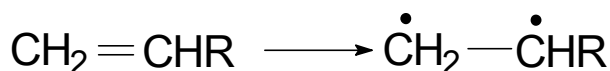
Рассмотрим подробнее механизм радикальной полимеризации. Процесс инициирования сопровождается образованием первичного активного свободного радикала из молекулы мономера. На их образование влияет действие различных факторов: тепла – *термическое инициирование*, света – *фотоинициирование*, частиц с высокой энергией – *радиационное инициирование*, специальных химических веществ (инициаторов) – *химическое инициирование*.

Термическое инициирование применяется крайне редко, т. к. вызывает протекание большого количества побочных процессов (разветвление, деструкцию, сшивание цепей и др.). На практике чаще всего используется химическое или смешанное термохимическое инициирование.

Свободные радикалы при термическом инициировании возникают в результате столкновении молекул мономера между собой, так как вследствие нагревания увеличивается их подвижность:

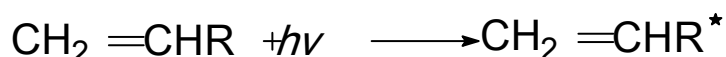


или

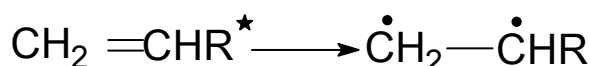


Далее к образовавшемуся бирадикалу присоединяется молекула мономера и активный центр передается на конец растущего макрорадикала. Термическая полимеризация протекает крайне медленно и требует больших затрат энергии. На увеличении скорости процесса сказывается повышение температуры реакции. Энергия активации такого процесса – 80...120 кДж/моль. Некоторые мономеры при нагревании не обладают способностью полимеризоваться, а вот, например, стирол полимеризуется хорошо.

Фотоиницирование основано на поглощении молекулой мономера кванта световой энергии и перехода в результате этого в возбужденное состояние:

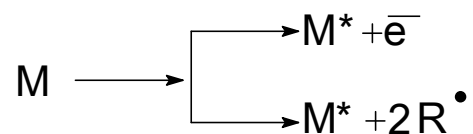


Затем возбужденная молекула подвергается мономолекулярному распаду с образованием бирадикала:



Скорость фотополимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры. На практике такой процесс часто проводят в присутствии специальных веществ сенсибилизаторов, которые при облучении намного легче, чем мономер, распадаются на свободные радикалы и являются, таким образом, дополнительными донорами радикалов. Энергия активации процесса фотополимеризации составляет 16...28 кДж/моль.

Радиационное инициирование происходит при облучении мономеров α -, β -, γ - или рентгеновскими лучами, быстрыми электронами и другими частицами с высокой энергией. Такое воздействие на любое органическое вещество сопровождается (как и в случае фотополимеризации) либо отрывом электрона и превращением молекулы в ионы, либо перемещением электрона на более высокий энергетический уровень и переходом молекулы в возбужденное состояние:



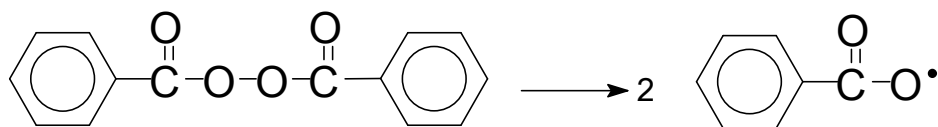
Возбужденная молекула легко подвергается гомолитическому расщеплению на свободные радикалы. Энергия активации радиационной полимеризации близка к нулю, и поэтому процесс инициирования может осуществляться даже при очень низких температурах. Эффективность расщепления молекул облучаемого вещества оценивается количеством

радикалов (G_R), возникающих при поглощении этим веществом 100 эВ. Например, при облучении γ -лучами различных органических соединений G_R составляет: стирол – 1,6; бензол – 1,8; акрилонитрил – 2,7; метилметакрилат – 27,3; винилацетат – 33,0; хлороформ – 59,5; четыреххлористый углерод – 70,0.

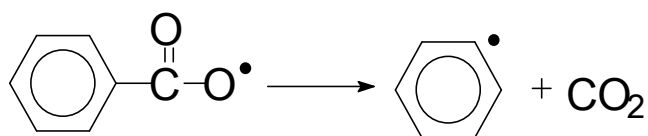
Таким образом, наличие в молекуле органического соединения π -связей не является решающим фактором возникновения свободных радикалов и некоторые насыщенные соединения могут оказаться более активными генераторами свободных радикалов. Этим объясняется часто наблюдаемая интенсификация радиационной полимеризации мономеров в среде некоторых растворителей.

Химическое инициирование осуществляется под воздействием специальных веществ (*инициаторов*), легко распадающихся на свободные радикалы при нагревании, фотохимическом действии и т. д. К таким веществам относятся различные пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, а также окислительно-восстановительные системы.

Наибольшее применение в промышленности нашел пероксид бензоила, который при температуре 300...330 К в результате гомолитического распада по наиболее слабой связи O–O (энергия связей O–O – 146, C–C – 345, C–O – 357 кДж/моль) образует два радикала:

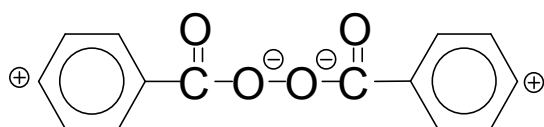


Образующиеся бензоильные радикалы могут распадаться дальше с образованием фенильного радикала:

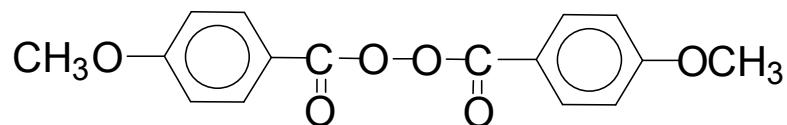


Скорость распада пероксида бензоила увеличивается при повышении температуры, облучении и снижается в присутствии кислорода.

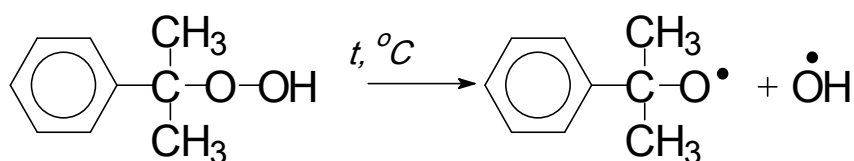
Активность пероксидного соединения во многом зависит от его строения и типа заместителей в нем. Так, при введении в молекулу пероксида бензоила нуклеофильных (электронодонорных) заместителей в результате перераспределения электронной плотности бензольного ядра понижается устойчивость пероксидного соединения:



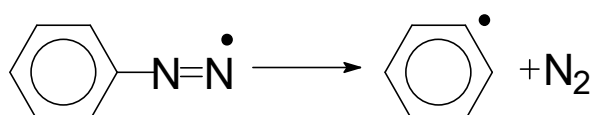
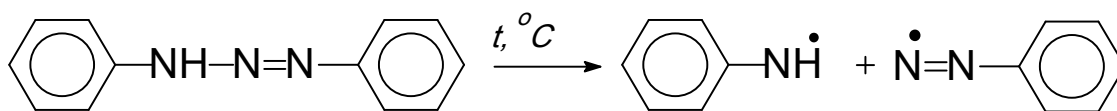
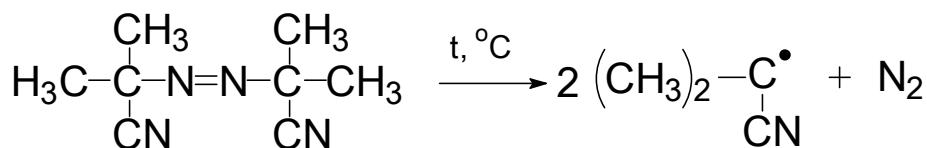
К высокоактивным пероксидным соединениям относятся, например, *p,p'*-диметоксипероксид бензоила:



Наоборот, электрофильные (электроноакцепторные) группы (NO_2 , NO и др.) снижают электронную плотность бензольного кольца, а значит увеличивают устойчивость пероксидного соединения, особенно, если эти группы находятся в пара-положении. Широко используемый гидропероксид изопропилбензоила на свободные радикалы распадается также по связи $\text{O}-\text{O}$:



Из азо- и диазосоединений наиболее часто применяют динитрил азои-зомасляной кислоты (азо-бис-изобутиронитрил) и диазоаминобензол:



Энергию активации распада пероксидов и гидропероксидов можно существенно снизить (до 40...60 кДж/моль, против 120...150 кДж/моль), если для инициирования полимеризации применять катализаторы – про-моторы, вступающие в окислительно-восстановительную реакцию с ини-циатором.

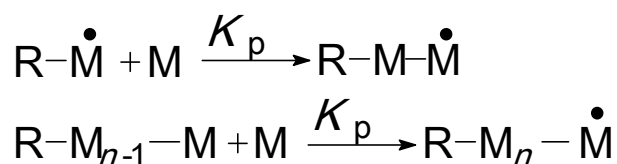
Рост макрорадикалов начинается с момента присоединения молеку-лы мономера к первичному свободному радикалу и продолжается до тех пор, пока растущая цепь сохраняет свойства свободного радикала. На этой стадии неспаренный электрон переходит от атома углерода (или другого атома) радикала к концевому атому углерода последней присое-диняющейся молекулы мономера, превращая растущую цепь в *макрора-дикал*. Каждый акт присоединения ненасыщенных молекул мономера

к радикалу сопровождается разрывом π -связей мономера и образованием σ -связи с неспаренным электроном свободного радикала. Второй электрон π -связи при этом остается неспаренным, и строение активного центра сохраняется, но молекула мономера к свободному радикалу присоединяется лишь в том случае, если изменение свободной энергии системы (ΔF) меньше нуля:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S < 0$$

При полимеризации олефинов присоединение молекулы мономера к радикалу сопровождается разрывом двойной связи и образованием двух ординарных связей. Следовательно каждый такой акт должен сопровождаться понижением внутренней энергии связи (ΔU) на величину, равную разности энергий двойной связи (480 кДж/моль) и энергии двух σ -связей (около 400 кДж/моль), то есть примерно 80 кДж/моль. Одновременно вследствие увеличения размера частиц понижается энтропия системы ΔS , соответственно, понижающего степень свободы колебательных и вращательных движений молекул.

Рост каждого макрорадикала на ранних стадиях процесса длится доли секунды, константа скорости роста (K_p) здесь остается постоянной и процесс можно выразить схемой:



Если допустить, что активность растущих полимерных макрорадикалов не изменяется с изменением их размеров, то скорость реакции роста цепи можно выразить уравнением:

$$V_p = K_p [R-\dot{M}] [M],$$

где $[RM]$ и $[M]$ – соответственно суммарные концентрации макрорадикалов и мономера.

Реакция роста цепи протекает с очень высокой скоростью, намного превышающей скорость инициирования. Скорость реакции, прежде всего, зависит от реакционной способности мономера, активности растущего макрорадикала и состояния реакционной среды и по мере возрастания вязкости реакционной среды скорость полимеризации значительно падает. В частности K_p макрорадикалов винилацетата после 57% превращения мономера в полимер в три раза меньше, чем в начальный период реакции и в 22 раза меньше, когда прореагировало 65% мономера. Энергия активации реакции роста цепи для винильных мономеров обычно составляет 18...40 кДж/моль.

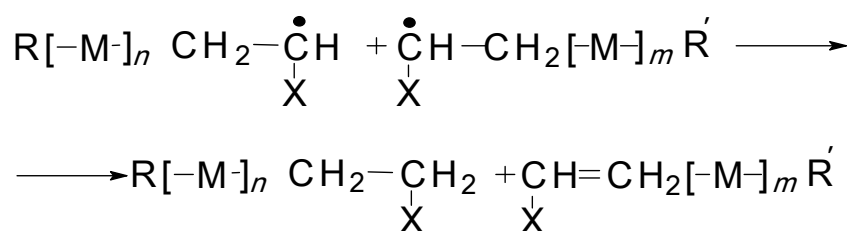
Время жизни растущих макрорадикалов крайне мало (до нескольких секунд) и возрастает с понижением температуры. Повышение стабильности макрорадикалов, а также увеличение вязкости системы приводит к ускорению процесса на поздних стадиях полимеризации, к так называемому *гель-эффекту*, что сопряжено с увеличением концентрации макрорадикалов.

Обрыв цепи приводит к образованию нейтральной макромолекулы. Это процесс, в результате которого происходит насыщение конечного звена макрорадикала без образования новых радикалов. Часто обрыв происходит в результате соединения двух макрорадикалов между собой с образованием макромолекул, содержащих на обоих концах остатки молекул инициатора:



Такой процесс называется *рекомбинацией* макрорадикалов.

Взаимодействие двух макрорадикалов может происходить вследствие отщепления атома водорода или галогена от конечного звена одного макрорадикала и передачи его другому макрорадикалу с насыщением его свободной валентности:



Такой процесс называется *диспропорционированием* макрорадикалов. Эти реакции протекают на протяжении всего процесса полимеризации, но в наибольшей степени – в начальный период, когда вязкость среды небольшая. В результате обрыва цепи образуются макромолекулы различной длины. Скорость обрыва цепи намного превышает скорость роста цепи. Энергия активации реакции обрыва цепи невелика, а иногда приближается к нулю.

Суммарная энергия активации всего процесса радикальной полимеризации равна:

$$E = 0,5E_{\text{иниц}} + (E_{\text{роста}} - 0,5E_{\text{обрыва}})$$

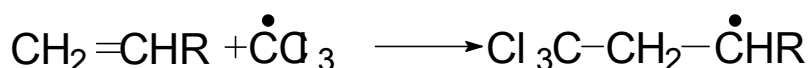
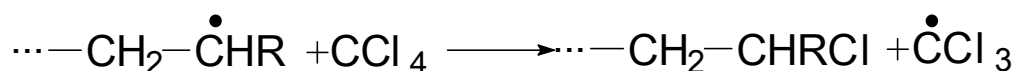
где $E_{\text{иниц}}$, $E_{\text{роста}}$ и $E_{\text{обрыва}}$ – энергия активации реакций иницирования, роста и обрыва цепи.

Скорость обрыва цепи $V_{\text{обр}}$ выражают уравнением:

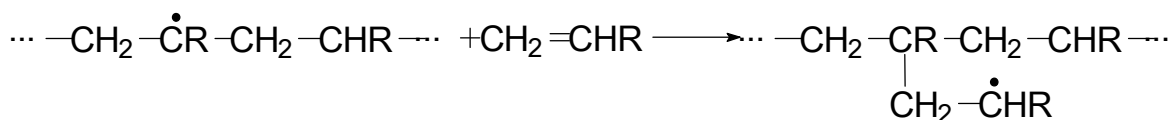
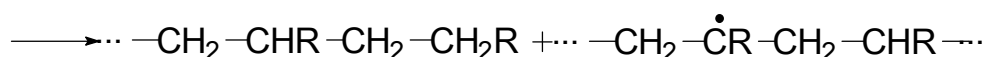
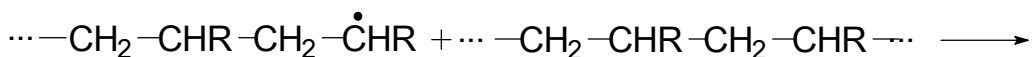
$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} [\dot{M}]^2,$$

где $K_{\text{обр}}$ – константа скорости реакции обрыва цепи; $[M]$ – концентрация макрорадикалов.

При радикальной полимеризации очень трудно получить полимеры с регулярным расположением звеньев, кроме того трудно регулировать и молекулярную массу. Частично молекулярную массу образуемого полимера можно регулировать путем использования реакции передачи цепи, которая заключается в том, что в систему вводят специальное вещество – регулятор, которое обрывает растущую цепь, но при этом само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации. В данном случае обрывается материальная цепь, а кинетическая продолжается. В обычной же реакции обрыва цепи происходит обрыв и кинетической, и материальной цепи. Роль агентов передачи цепи выполняют вещества, легко дающие свободные радикалы, и часто растворители, содержащие в молекуле атомы галогена (CCl_4 , CHCl_3 и др.), а также меркаптаны:



Передача цепи может произойти и на молекулу полимера с образованием разветвлений:



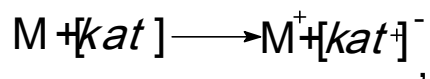
Скорость реакции передачи цепи зависит от природы и строения агента передачи цепи и макрорадикала. Обрыв цепи может происходить и в результате взаимодействия свободных радикалов с низкомолекулярными соединениями (*ингибиторами*). К таким веществам относятся ароматические амины, нитросоединения, хиноны, некоторые спирты и др. Ингибиторы применяют для предотвращения самопроизвольной полимеризации при хранении и транспортировке мономеров и олигомеров. Если ингибиторы применяют для снижения скорости полимеризации,

то их называют *замедлителями*. Эффективность ингибиторов характеризуют соотношением начальных скоростей полимеризации в отсутствие и в присутствии ингибиторов при одинаковых условиях реакции.

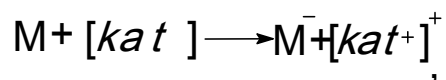
Регулирование кинетических закономерностей реакции радикальной полимеризации можно осуществить изменением времени до начала полимеризации (ингибированием или замедлением). Замедлитель выполняет двоякую роль: снижает концентрацию радикалов и уменьшает время их жизни, что приводит к снижению длины полимерной цепи. Также на кинетику радикальной полимеризации большое влияние оказывает температура процесса. Обычно скорость полимеризации возрастает в 2–3 раза при повышении температуры на 10°. Увеличение температуры увеличивает скорость полимеризации, так как облегчает распад на радикалы инициаторов и их реакцию с молекулами мономера. Вследствие большей подвижности малых радикалов с повышением температуры увеличивается вероятность их столкновения друг с другом (обрыв цепи путем диспропорционирования, рекомбинации) или с низкомолекулярными примесями. В результате молекулярная масса полимера в целом уменьшается (средняя степень полимеризации уменьшается с ростом температуры), а также увеличивается доля низкомолекулярных фракций в полимере.

2.1.2. Ионная полимеризация

Отличием ионной от радикальной полимеризации является гетеролитический характер разрыва химических связей в мономере. Вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по ионному механизму, называют *катализаторами*, которые реагируя с молекулой мономера, превращают ее в ион. Ионная полимеризация также протекает по механизму цепных реакций. Если каталитическое инициирование приводит к росту цепи под действием положительно заряженного иона (карбокатиона):



то имеет место катионная полимеризация, которая протекает под действием протонодонорных катализаторов. Если же рост цепи вызывается отрицательно заряженным углеродным ионом (карбанионом):



то происходит анионная полимеризация, которая осуществляется под влиянием соединений легко отдающих электрон основной природы – комплексов металлов, оксидов металлов, щелочных металлов и др.

К ионным типам полимеризации относят реакции роста цепи, происходящие путем координации мономера на поверхности катализатора. При этом твердая поверхность катализатора играет роль матрицы, которая обеспечивает пространственное регулирование звеньев в полимерной цепи.

В случае ионной полимеризации реакционная система часто является гетерогенной (неорганический или органический твердый катализатор и жидкий или газообразный мономер). Ионные процессы полимеризации протекают с высокой скоростью, в отличие от радикальных, и приводят к получению полимеров высокой молекулярной массы. Так как энергия активации ионной полимеризации ниже, чем радикальной, то и процесс протекает с большой скоростью при низких температурах.

В отличие от радикальной полимеризации, когда инициатор остается в полимере, при ионной полимеризации катализатор не расходуется и не входит в состав макромолекулы полимера – он регенерируется.

Ионная полимеризация, как любая цепная реакция, протекает также в три стадии:

- инициирование – образование ионов или ионных пар;
- рост макроионов;
- прекращение роста макроионов.

Активные центры при ионной полимеризации состоят из растущего иона (R^+ или R^-) и противоиона (A^+ или A^-). Ионная полимеризация приводит к получению полимеров, не имеющих или имеющих очень мало боковых ответвлений, с высокой средней молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением полимера. Это объясняется невозможностью обрыва цепи соударением двух растущих частиц, имеющих одинаковый по знаку заряд. Обрыв цепи в ионных процессах происходит обычно за счет передачи реакционной цепи на мономер или растворитель, или какие-то добавки и примеси.

Таким образом, ионная полимеризация обеспечивает получение полимеров более регулярной и правильной стабильной структуры с определенным комплексом свойств, но технологическое оформление процессов ионной полимеризации намного сложнее, чем радикальной, поэтому в промышленном производстве используется меньше, чем последняя.

Катионная полимеризация протекает в присутствии сильно электроноакцепторных веществ – кислот и катализаторов Фриделя – Крафтса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3 , $SnCl_4$ и др.). Эти катализаторы проявляют активность в присутствии небольших количеств сокатализаторов (промоторов) с которыми образуют гидрид-ионы, например, H_2O , HCl и др. Электроноакцепторные свойства катализаторов реализуются при полимеризации мономеров, имеющих электронодонорные заместители у α -углеродного атома при двойной связи (изобутилен, стирол, α -метилстирол), а также мономеров, содержащих гетероатомы (формальдегид, пропиленоксид, эпихлоргидрин и др.).

Энергия активации катионной полимеризации обычно не превышает 65 кДж/моль, скорость очень высокая, а температурный коэффициент отрицательный (скорость повышается с понижением температуры).

При анионной полимеризации из молекулы мономера возникает карбанион. По анионному механизму полимеризуются многие мономеры, но наиболее легко те, которые содержат электроноакцепторные заместители ($-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и др.). Катализаторами являются вещества, легко отдающие электроны: щелочные металлы (Li , Na , K и др.), их алкилы, гидриды, алкоголяты, амиды, а также щелочи, оксиды металлов и другие вещества.

Если между мономерами и активным центром возникает координационный комплекс, то происходит ионно-координационная полимеризация. Структура мономера и тип катализатора оказывают решающее действие как на процесс комплексообразования, так и на стереорегулярность полимера. В качестве катализаторов, как правило, применяют комплексные соединения (катализаторы Циглера – Натта), которые образуются из алкилов металлов переменной валентности и галогенидов металлов. Катализаторами могут являться также π -аллильные комплексы переходных металлов и оксидно-металлические катализаторы. Из катализаторов Циглера – Натта в производстве обычно используют комплексы алюминий-алкилов и галогенпроизводные титана и ванадия. Такие катализаторы используются для полимеризации неполярных алкенов (этилен, пропилен и др.) и диенов (бутадиен, изопрен и их производные).

На рис. 6 представлена схема механизма действия комплексного катализатора – трихлорида титана с триэтилалюминием при полимеризации алкенов в среде инертного углеводорода в отсутствие кислорода, так как он отравляет катализатор и снижает его активность. Трихлорид титана и триэтилалюминий образуют комплекс (а). При добавлении катализатора в полимеризационную систему молекула мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ координируется у атома титана с образованием π -комплекса и соответственно поляризуется. После разделения зарядов одна из связей в комплексе разрушается, в структуру каталитического комплекса входит молекула мономера и образуется шестичленный цикл (б). Последний регенерируется в четырехчленный цикл (в), в котором атом углерода мономера соединен с атомами титана и алюминия, а исходная этильная группа удаляется из цикла вместе с другим атомом углерода алкена. При добавлении следующих молекул мономера процесс идет аналогично и происходит вытеснение образующейся полимерной матрицы вместе с этильной группой катализатора, находящейся на конце полимерной цепи.

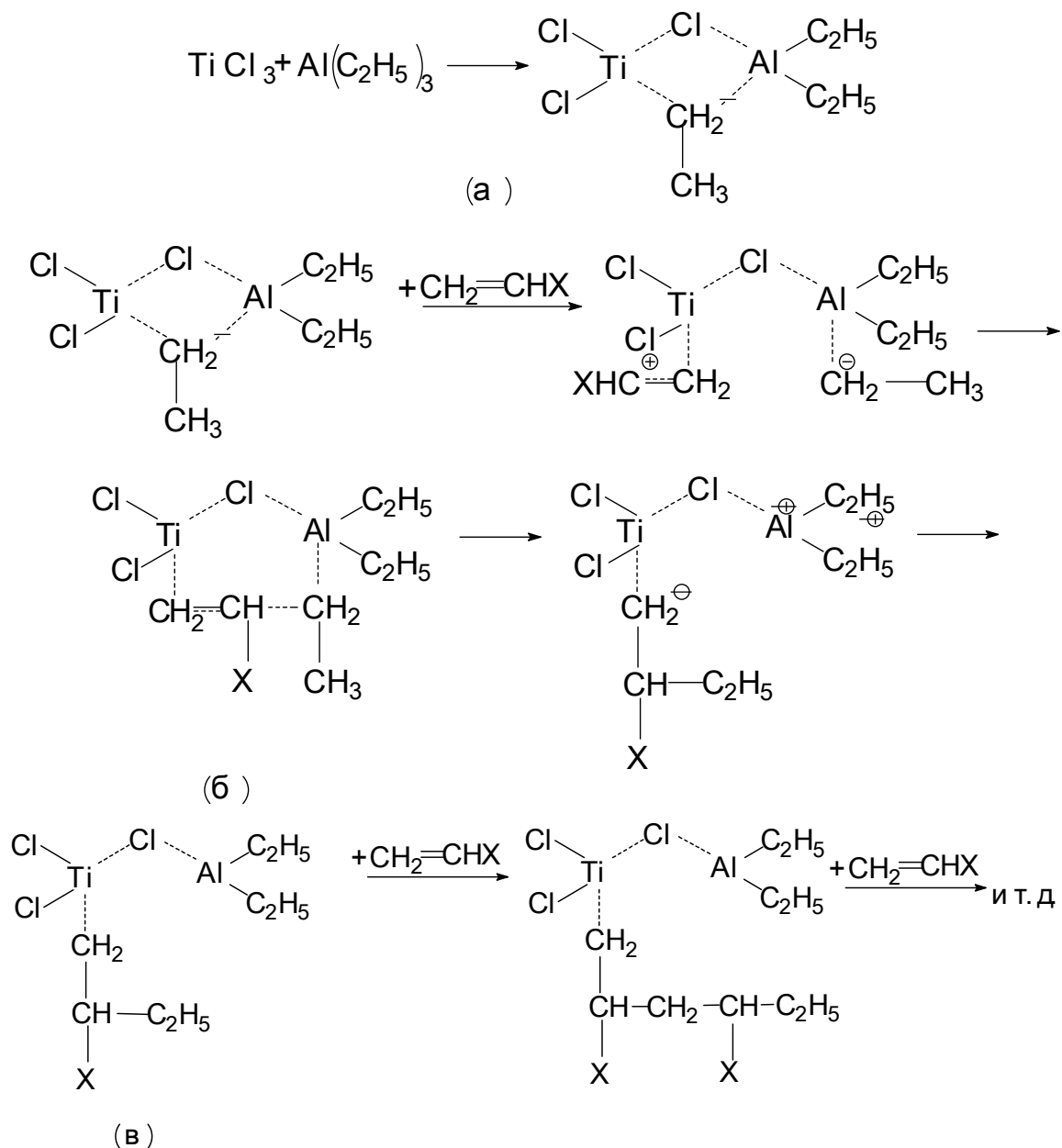


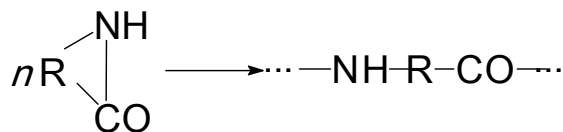
Рис. 6. Схема механизма ионно-координационной полимеризации алкенов

Таким образом, при координационной полимеризации обеспечивается строгий стереоспецифический катализ, и, соответственно, получают полимер регулярного строения.

2.1.3. Полимеризация циклических мономеров

Полимеризация циклических мономеров может протекать по ионному и ионно-координационному механизмам. Этот метод часто используется на практике (полимеризация ϵ -капролактама, окисей этилена и пропилена, пиридина, хинолина и др.). Характерной особенностью такой

полимеризации является то, что она протекает без возникновения новых типов химических связей:



и общее число химических связей не меняется, а это означает, что полимеризация мономеров с ненапряженными циклами должна протекать с нулевым тепловым эффектом без изменения теплосодержания системы ($\Delta H=0$). Поэтому, чтобы такая полимеризация стала возможной термодинамически, необходимо, чтобы приращение свободной энергии системы (ΔF) было меньше нуля. Но тогда процесс должен сопровождаться возрастанием энтропии (S):

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \dots < 0$$

Полимеризация соединений с напряженными циклами протекает с заметным тепловым эффектом. При полимеризации мономеров с трехчленными циклами решающее влияние на процесс оказывает изменение теплосодержания системы. В случае мономеров с пятичленными и шестичленными циклами полимеризация затруднена, так как напряженность цикла мала, а вероятность их циклизации велика.

2.1.4. Способы проведения полимеризации

В зависимости от требований, предъявляемых к полимеру, дальнейшей переработки и условий его практического применения, а также природы мономера и механизма процесса полимеризации выбирается определенный способ получения. На практике обычно используют четыре способа полимеризации: в блоке (массе, среде мономера), эмульсии, суспензии, в растворе.

Полимеризация в массе бывает газофазная и жидкофазная. Первая применяется на практике очень редко, в основном для полимеризации этилена при высоком давлении. Такая полимеризация сопровождается осаждением твердых частиц полимера, в которых имеется некоторое количество макрорадикалов. Поэтому процесс полимеризации при таком способе продолжается в твердой фазе, и скорость его определяется скоростью диффузии радикалов.

В большинстве же случаев полимеризацию в среде мономера проводят в условиях, когда мономер находится в жидком состоянии. Полимеризация при этом может быть осуществлена в гомогенной или гетерогенной средах. В первом случае полимер растворим в мономере, и полимеризация

сопровождается нарастанием вязкости среды. Во втором – полимер не растворим в мономере и выпадает из него. Процесс полимеризации в блоке заключается в выдержке в форме определенное время при заданной температуре мономера с растворенным в нем инициатором. Процесс сопровождается нарастанием вязкости реакционной среды, в результате чего затруднен теплоотвод, причем каждый слой мономера полимеризуется как бы в различных условиях, а это приводит к неоднородности полимера по молекулярной массе. Кроме того, пары мономера, находящегося в глубине блока, создают избыточное давление, и, соответственно, внутренние напряжения в полимере, что приводит к неоднородности его по физико-механическим свойствам, а иногда к вздутиям и трещинам. При блочной полимеризации имеет место значительная усадка образца из-за большей плотности полимера по сравнению с мономером. Поэтому блочную полимеризацию обычно проводят при небольших скоростях и умеренных температурах.

Эмульсионная и суспензионная полимеризации являются наиболее широко используемыми в промышленности способами синтеза полимеров. В качестве дисперсионной среды при полимеризации в эмульсии и суспензии используют воду. Для улучшения эмульгирования и стабилизации эмульсии или суспензии применяют эмульгаторы (сульфонаты, олеаты, пальмитаты и другие соли высших жирных кислот) или стабилизаторы (поливиниловый спирт, глина, оксид алюминия).

При эмульсионной полимеризации применяют инициаторы, растворимые в воде (персульфаты калия, натрия, аммония, пероксид водорода, соли надугольной кислоты), а при суспензионной – инициатор должен быть растворим в мономере (пероксид бензоила, динитрил *азо-бис-изомасляной* кислоты). Реакция полимеризации может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера – вода, в капле мономера, на поверхности и внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере. Эмульсионная, или латексная, полимеризация протекает с большой скоростью при невысоких температурах. Образующийся полимер имеет высокую молекулярную массу и малую степень полидисперсности. К недостаткам способа следует отнести загрязнение полимеров остатками эмульгатора и стабилизатора, ухудшающее их диэлектрические и другие свойства.

Полимеризацию в растворе ведут двумя способами – лаковым и гетерофазным. В первом случае мономер и полимер растворимы в растворителе, во втором – мономер растворим в растворителе, а образующийся полимер выпадает из раствора в виде осадка. Преимуществом полимеризации в растворе перед блочной полимеризацией является более легкий отвод тепла при этом полимер имеет небольшую полидисперсность. К недостаткам этого способа следует отнести получение полимеров невысокой

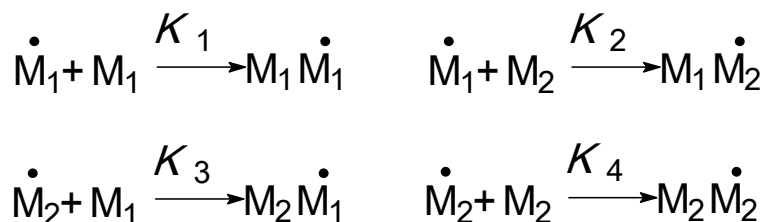
молекулярной массы вследствие обрыва макромолекулярной цепи путем передачи на растворитель и уменьшения концентрации мономера в растворе.

Твердофазная полимеризация – полимеризация мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии. Дальний порядок и фиксированное расположение молекул в кристаллическом мономере обуславливают ряд кинетических и структурных особенностей твердофазной полимеризации. Наиболее распространенным способом инициирования такой полимеризации является радиационный (γ -лучи, быстрые электроны, рентгеновские лучи); возможно также термическое, химическое и фотохимическое инициирование. Природа активных центров растущих цепей при твердофазной полимеризации определяется природой мономера и способом инициирования (радикалы, катионы и анионы).

2.2. Сополимеризация

Если подвергать полимеризации смесь двух или более мономеров, то в структуре макромолекул будут содержаться звенья всех мономеров. Такой процесс называют *сополимеризацией* (совместной полимеризацией), а образуемый полимер – *сополимером*. Так как все мономеры имеют различную реакционную способность, процесс сополимеризации намного сложнее, чем гомополимеризации. Тем не менее, в настоящее время разработаны научные концепции и установлены закономерности процессов сополимеризации не только двух, но трех и более мономеров. Этим методом удалось получить многие соединения, которые индивидуально не полимеризуются, например, малеиновый ангидрид обычно не гомополимеризуется, но прекрасно сополимеризуется со стиролом, хлористым винилом и др.

Давайте рассмотрим процесс сополимеризации на простом примере, когда в реакции участвуют только два мономера M_1 и M_2 . Уже для первой стадии процесса можно представить следующие четыре типа соединения звеньев:



Каждая из этих стадий роста цепи характеризуется своей константой скорости. Из приведенной схемы видно, что сополимеры, а не гомополимеры из мономеров M_1 и M_2 образуются, когда реакции протекают преимущественно с константами K_2 и K_3 . Отношения констант K_1/K_2

и K_3/K_4 называются константами сополимеризации. Их количественные значения являются важнейшими характеристиками сополимеризации и определяют состав и структуру получаемого сополимера.

Сополимеризация называется идеальной, если активные частицы обоих мономеров обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к молекулам обоих мономеров. В этом случае звенья мономеров *статистически* (т. е. без определенного порядка в чередовании) распределены в макромолекулах, а среднее их соотношение равно соотношению мономеров в смеси.

Если активная частица каждого мономера реагирует преимущественно с молекулой другого мономера, то сополимеризация называется *альтернантной* (чередующейся). Звенья мономеров в этом случае регулярно чередуются вдоль цепи макромолекулы независимо от соотношения мономеров в смеси ($\sim M_1M_2M_1M_2M_1M_2\sim$). Наиболее часто на практике наблюдаются отклонения от идеальных случаев, звенья мономеров в макромолекулах располагаются беспорядочно и состав сополимера отличается от состава смеси мономеров. Такой сополимер называется *статистическим*. Бывает и такой случай, когда активная частица данного мономера склонна к реакции с тем же мономером, тогда вместо сополимера образуется смесь двух гомополимеров, и процесс не будет являться сополимеризацией.

В зависимости от значений констант сополимеризации, т. е. реакционной способности активных частиц мономеров, будет меняться и состав сополимера. Для случая, когда активные частицы M_1 и M_2 предпочтительнее реагируют с чужими мономерами, наблюдается близкое соответствие состава сополимера и состава исходной смеси. Полное соответствие состава сополимера составу исходной смеси наблюдается тогда, когда реакционная способность обеих частиц к обоим мономерам одинакова (частица M_1 одинаково реагирует с M_1 и M_2). На практике состав сополимера может заметно отличаться от состава исходной смеси мономеров, что учитывается при осуществлении синтеза сополимеров.

Реакции сополимеризации, как и полимеризации, могут протекать по радикальному и ионному механизмам. Тип процесса сополимеризации существенно влияет на состав, структуру и свойства сополимера. В случае свободнорадикальной сополимеризации значения констант сополимеризации определяются реакционной способностью мономеров и не зависят от иницилирующей системы. При ионной сополимеризации на значения констант сополимеризации оказывают влияние природа каталитической системы и полярность среды. На рис. 7 представлена зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации стирола с метилметакрилатом различными способами. Таким образом, из одного и того же состава исходной смеси мономеров, но используя различные способы сополимеризации, можно получить сополимеры разного состава с набором разных свойств.

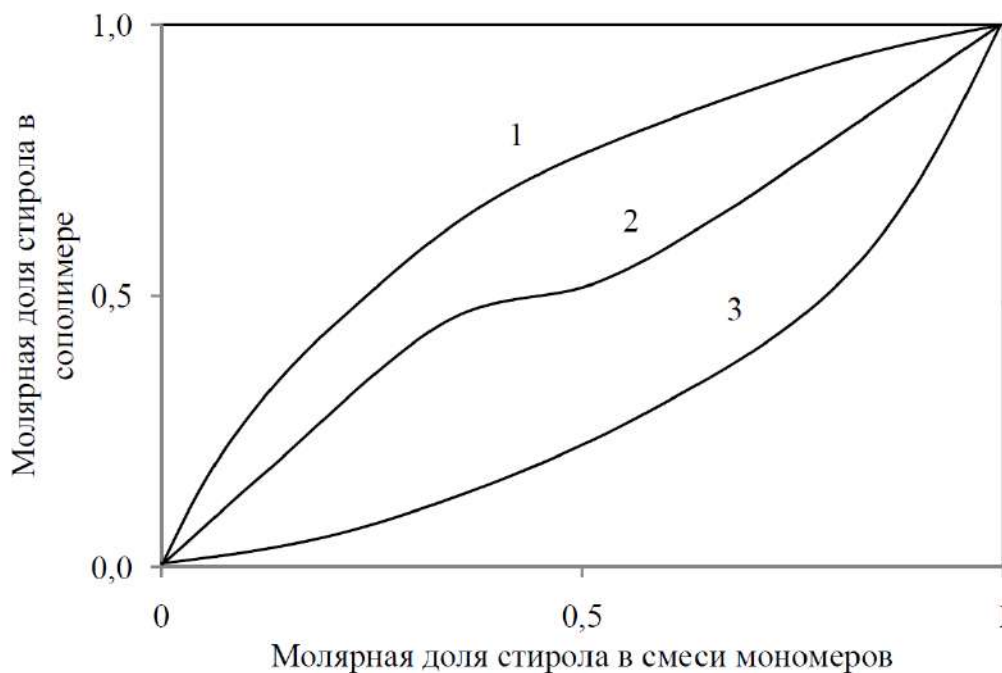


Рис. 7. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации: 1 – катионной; 2 – свободнорадикальной; 3 – анионной

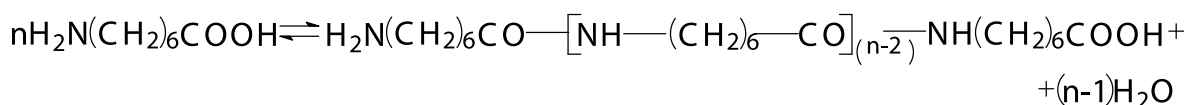
Часто получают так называемые блок-сополимеры, которые содержат участки полимеров из одного и другого мономеров ($\sim M_1M_1M_1M_2M_2M_2M_2M_1M_1M_2M_2M_2\sim$). Один из методов получения таких сополимеров является синтез «живущих» полимеров при анионном процессе с последующим добавлением второго мономера. Например таким методом получают блок-сополимеры бутадиена со стиролом. Сначала полимеризуют часть стирола с образованием макроаниона, затем к нему добавляют бутадиен, который сополимеризуется с макроанионом стирола, при этом анион перемещается на конец растущей макроцепи. При добавлении новой порции стирола образуется третий блок в пределах одной макромолекулы. Этот процесс продолжают до израсходования мономеров. Блок-сополимеры нашли широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря наличию многих ценных свойств (высокая прочность, эластичность, ударопрочность и пр.).

2.3. Поликонденсация

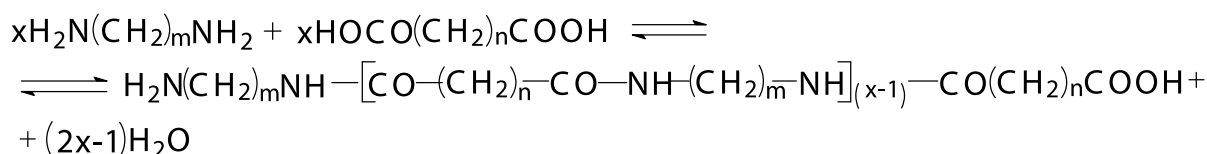
Поликонденсацией называется ступенчатый процесс получения полимеров из полифункциональных мономеров, в котором рост макромолекул происходит путем взаимодействия мономеров друг с другом или с образовавшимися полимергомологами, а также молекул полимергомологов между собой. Процесс поликонденсации сопровождается исчезновением у реагирующих частиц функциональных групп с выделением

(или без выделения) низкомолекулярных побочных продуктов, образуемых при реагировании функциональных групп. Молекулярная масса образуемого полимера либо равна сумме молекулярных масс, либо меньше (на суммарную массу побочных продуктов) мономеров, вступивших в реакцию.

Отличительной особенностью полимеров, получаемых по реакции поликонденсации, является наличие на концах макромолекул свободных функциональных групп. Поликонденсация возможна лишь в том случае, когда вещество, участвующее в реакции, содержит минимум две функциональные группы, способные в выбранных условиях реагировать между собой, например



или когда в реакции участвуют два или более веществ, каждое из которых должно иметь не менее двух одинаковых функциональных групп:



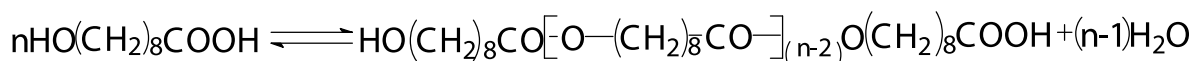
Полученные в результате поликонденсации промежуточные и конечные молекулы устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции на любой стадии процесса, что является одной из главных отличительных особенностей ступенчатых процессов от цепных реакций.

В промышленном производстве широко применяется свойство ступенчатых процессов при получении олигомеров, которые на последующих стадиях превращают в полимеры.

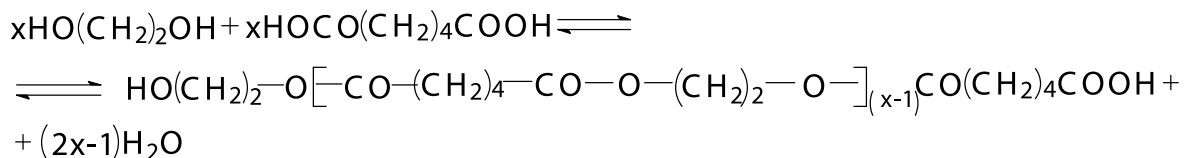
2.3.1. Типы реакций поликонденсации

Различают реакции *гомополиконденсации* и *гетерополиконденсации*.

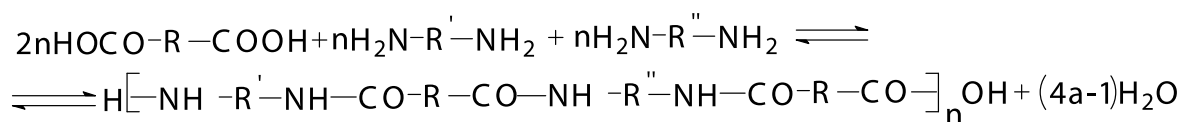
При гомополиконденсации полимер образуется из мономера одного типа, который содержит две (или более) разные функциональные группы. Например, получение полиэфиров из гидроксикислот:



Гетерополиконденсацией называют процессы получения полимеров из мономеров двух разных типов, каждый из которых содержит две (или более) одинаковые функциональные группы, способные реагировать с реакционноспособными группами другого мономера:



Реакция, в которой помимо мономеров, необходимых для протекания гомо- или гетерополиконденсации, участвуют другие мономеры, называется сополиконденсацией (совместной поликонденсацией). Например, сополиконденсацией получают смешанные полиамиды, используя для этого смесь двух и более диаминов и дикарбоновой кислоты:



В зависимости от пространственного строения получаемых полимеров различают: линейную, разветвленную и трехмерную поликонденсацию. Поликонденсация, в которой участвуют только бифункциональные мономеры, приводит к образованию макромолекул линейной структуры, и полимер называют линейным. Процесс поликонденсации, в котором участвуют мономеры, из которых хотя бы один имеет функциональность более двух, приводит к образованию макромолекул разветвленной или трехмерной (сшитой) структуры. Такую поликонденсацию называют трехмерной. При определенной степени завершенности такой поликонденсации может образоваться нерастворимый и неплавкий полимер (гель). Возможность образования геля является характерной особенностью трехмерной поликонденсации. Такой процесс заканчивают незавершенным на стадии образования реакционноспособных продуктов (олигомеров), которые в дальнейшем в материалах и изделиях при отверждении переходят в сетчатые полимеры. Примером такой поликонденсации может являться получение полиэфиров из глицерина, пентаэритрита и дикарбоновых кислот или их ангидридов, а также карбамидоформальдегидных, фенолоформальдегидных и других полимеров.

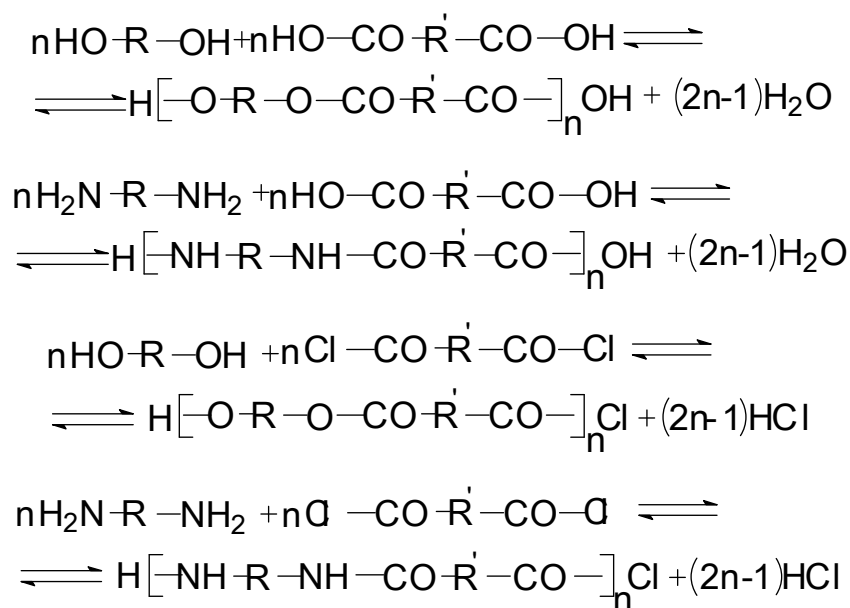
Процесс поликонденсации может проходить в две стадии, когда на первом этапе образуется линейный, как правило, растворимый и плавкий продукт, который на второй стадии подвергается внутримолекулярной циклизации. Такой процесс называют *полициклизацией*. Процесс полициклизации широко применяется для синтеза сравнительно новых классов полимеров с рядом специфических свойств: высокой термостойкостью, биологической активностью, полупроводниковыми свойствами, фотоактивностью и пр. Полициклизацией получают лестничные полимеры, полиимиды, полибензоксазолы, полихинолины и пр.

Основные закономерности поликонденсации как ступенчатой реакции определяются наличием термодинамического равновесия между начальными и конечными продуктами реакции. Здесь различают равновесную

(обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию. Отличительным признаком обратимых процессов от необратимых является возможность протекания обратных реакций полимера в определенных условиях, например, с низкомолекулярным продуктом реакции, приводящим к распаду полимерных цепей.

Поликонденсация называется равновесной, если в условиях процесса степень завершенности поликонденсации и средняя длина макромолекул лимитируются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, что обычно характеризуется небольшой константой скорости реакции ($K \equiv 10 \dots 10^2$). Если же константа скорости достаточно велика ($K > 10^3$), то степень завершенности поликонденсации и средняя молекулярная масса полимера лимитируются не термодинамическими, а кинетическими факторами, и такую поликонденсацию называют *неравновесной*.

При необратимых процессах взаимодействия низкомолекулярных продуктов реакции с полимером не происходит. Примерами обратимой поликонденсации могут служить реакции гликолей или диаминов с дикарбоновыми кислотами, а необратимых – соответственно с дихлорангидридами кислот:



В необратимых поликонденсационных процессах газообразные побочные продукты легко удаляются и не могут далее участвовать в обратных реакциях.

К необратимым поликонденсационным процессам относятся такие процессы при которых полимер образуется не из исходных веществ, а из продуктов их взаимодействия на начальных этапах реакции, например карбамидо-, феноло-, и меламинаформальдегидных олигомеров.

2.3.2. Закономерности реакций поликонденсации

Первым делом для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера при равновесных процессах необходимо удалить низкомолекулярный продукт реакции из реакционной среды.

Реакцию поликонденсации можно остановить на любой стадии и выделить промежуточный продукт, например, охлаждением реакционной массы. Чтобы достичь максимального превращения исходных мономеров в полимер при равновесных процессах, необходимо равновесие сдвинуть в сторону образования полимера. На практике это достигается за счет удаления из реакционной среды низкомолекулярного продукта реакции. Как правило, такие реакции проводят в токе инертного газа, постоянно пропускаемого через реакционную массу, или под вакуумом. Также возможно химически связать низкомолекулярный продукт реакции, что будет препятствовать его взаимодействию с полимером.

При проведении реакции поликонденсации требуется учитывать то, что она не всегда может быть осуществима, так как взаимодействие функциональных групп может приводить не только к образованию линейных полимеров, но и устойчивых циклов. В реакциях равновесной поликонденсации скорость и полнота удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта определяют среднюю молекулярную массу полимера. Если предположить, что константа равновесия K не зависит от средней степени поликонденсации (P), то зависимость K от концентрации реагентов можно выразить следующим уравнением:

$$K = \frac{[M_n][H_2O]}{[M_{n-1}][M]},$$

где $[M_n]$ – концентрация макромолекул со степенью поликонденсации P ; $[M_{n-1}]$ – концентрация макромолекул со степенью поликонденсации $P-1$; $[H_2O]$ – концентрация низкомолекулярного побочного продукта реакции; $[M]$ – концентрация мономера.

Из этого уравнения следует, что

$$M_n = [M] \left[\frac{[M]K}{[H_2O]} \right]^{n-1},$$

т. е. концентрация макромолекул со степенью поликонденсации P прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна концентрации низкомолекулярного продукта реакции.

На ранних стадиях процесса в условиях равновесия число функциональных групп, участвующих в реакции, остается неизменным, и тогда

средняя степень поликонденсации прямо пропорциональна корню квадратному из константы равновесия и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации низкомолекулярного продукта реакции:

$$P = \sqrt{\frac{K}{[H_2O]}}$$

При поликонденсации наряду с ростом цепи протекают реакции, приводящие к прекращению роста цепей. Молекулярная масса образуемого полимера зависит от конкуренции реакций роста и остановки роста полимерной цепи. Это конкурирующее условие зависит не только от химической природы побочных реакций, но и от относительной их скорости, обусловленной различными факторами: агрегатным и фазовым состояниями системы, гидродинамическими параметрами (скоростью перемешивания), химическим составом системы (концентрацией мономеров, природой растворителей и катализаторов, наличием примесей), технологическими параметрами (температурой, давлением).

Процесс осложняется тем, что исходные вещества могут участвовать не только в реакциях поликонденсации (межмолекулярно), но и с образованием циклических продуктов (внутримолекулярно).

Реакция циклизации является нежелательной, она протекает внутримолекулярно, т. е. является реакцией первого порядка и ее константа скорости K_1 описывается уравнением:

$$K_1 = 1/\tau_1 \ln a/(a - \chi_1),$$

где a – начальная концентрация вещества; χ_1 ~ убыль концентрации вещества (в долях от a) при циклизации. Время, за которое прореагирует χ_1 вещества, будет равно:

$$\tau_1 = 1/K_1 \ln a/(a - \chi_1),$$

Из этого уравнения видно, что время τ_1 , не зависит от исходной концентрации вещества и определяется только глубиной превращения.

Предотвращение реакций образования циклов достигается подбором концентрации исходных веществ и температуры, при которой энергия активации процесса циклизации должна быть больше энергии активации поликонденсации.

Поликонденсация является межмолекулярной реакцией второго порядка. Константа скорости (K_2) этого процесса описывается уравнением:

$$K_2 = 1/\tau_2 \chi_2/a(a - \chi_2)$$

Время, за которое концентрация вещества уменьшается на χ_2 (в долях от a) в результате поликонденсации, будет равно:

$$\tau_2 = 1 / K_2 \chi_2 / a (a - \chi_2)$$

Таким образом, время поликонденсации пропорционально исходной концентрации вещества. При уменьшении концентрации исходного вещества (исходных веществ) относительная скорость поликонденсации будет снижаться, а на скорость циклизации концентрация вещества не оказывает влияния, т. е. доля последней реакции с разбавлением будет возрастать. Поэтому процесс поликонденсации проводят обычно при максимально возможных концентрациях реагирующих веществ или в расплаве.

К прекращению роста макромолекулярной цепи также приводит наличие в реакционной системе монофункциональных соединений. Это свойство используется на практике для регулирования молекулярной массы полимера.

На величину молекулярной массы полимера при равновесной поликонденсации большое влияние оказывает соотношение исходных компонентов, взятых в реакцию (рис. 8). При этом вступает в силу правило неэквивалентности функциональных групп, которое называют *правилом Коршака*. Это правило заключается в том, что степень поликонденсации определяется молекулярным избытком одного из мономеров или соотношением бифункционального и монофункционального соединений

$$P = 100/g ,$$

где g – избыток одного из мономеров, % мольные, или

$$P = n/m,$$

где n и m – число молей бифункционального и монофункционального соединений.

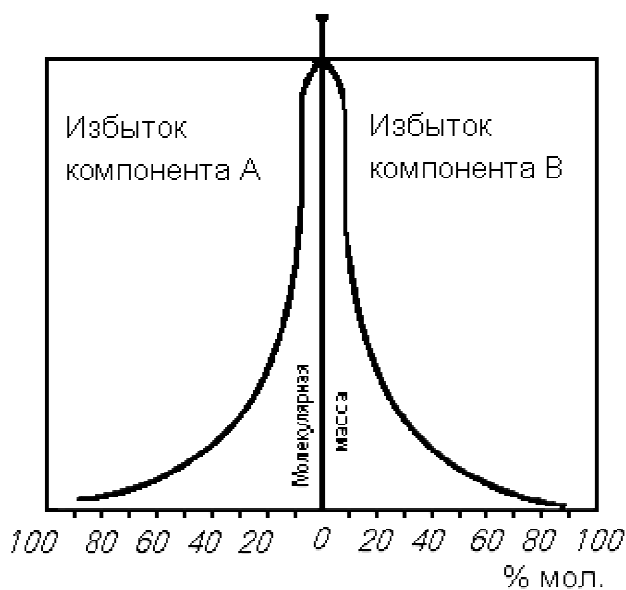


Рис. 8. Влияние соотношения исходных мономеров на молекулярную массу получаемого полимера

Скорость поликонденсации увеличивается с повышением температуры (аналогично обычным химическим реакциям). Тепловые эффекты процессов поликонденсации обычно невелики (33...42 кДж/моль), поэтому температура реакции мало влияет на молекулярную массу полимеров.

Для сокращения времени поликонденсации и повышения молекулярной массы процесс желательно проводить в два этапа: сначала при более высокой температуре (повышенные скорости), а затем температуру понижают, приводя систему в равновесное состояние, при котором происходит увеличение молекулярной массы (рис. 9).

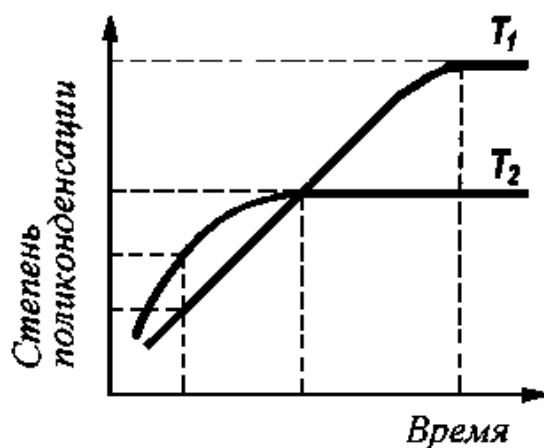


Рис. 9. Зависимость степени поликонденсации полимера от температуры процесса

При выборе температуры процесса на практике учитываются индивидуальные свойства исходных мономеров, с целью предотвращения их химического изменения (декарбоксилирования, дегидратации, циклизации и т. д.), приводящих к нарушению эквивалентности функциональных групп.

2.3.3. Способы проведения поликонденсации

В настоящее время используются четыре способа проведения процессов поликонденсации: в расплаве, в растворе, межфазная, в твердой фазе.

Поликонденсация в расплаве. Это наиболее распространенный промышленный способ получения различных полимеров. При этом способе получения важно, чтобы исходные вещества (мономеры) и синтезируемый полимер обладали устойчивостью к разложению при температуре плавления и могли выдерживать длительное нагревание в расплавленном состоянии. Такая поликонденсация используется для получения полимеров со сравнительно невысокой температурой плавления (до 300 °С). Достоинствами процесса поликонденсации в расплаве являются высокое

качество полимера и отсутствие необходимости удалять из полимера растворитель и его регенерировать. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций (например, окисления) процесс проводят в атмосфере инертного газа (азота, двуокиси углерода). Заканчивают поликонденсацию в вакууме для более полной отгонки низкомолекулярного продукта.

Реакцию в расплаве чаще всего используют для проведения равновесной поликонденсации. Однако этим способом возможно осуществление и неравновесных процессов поликонденсации. Большим недостатком в этом случае является значительное тепловыделение, происходящее за сравнительно короткое время, что объясняется довольно большими скоростями процесса и высокими концентрациями исходных веществ. Поэтому для снижения тепловыделения и облегчения управления процессом исходные мономеры вводят в реакционную систему постепенно.

Поликонденсация в растворе. Этот способ дает возможность проведения реакции при более низкой температуре. Он востребован, когда исходные компоненты или полимер неустойчивы при температуре плавления. Реакцию проводят с применением растворителей, в которых растворимы исходные вещества и образующийся полимер. Можно применять растворитель, в котором хорошо растворяются только исходные вещества, а полимер плохо растворим или совсем нерастворим. Однако молекулярная масса получаемого при этом полимера будет невысокой.

Реакция в растворе при нагревании протекает с довольно высокой скоростью и может быть доведена до глубоких стадий превращения, так как в присутствии растворителя уменьшается вязкость системы, улучшается отвод выделяющегося тепла и обеспечиваются более мягкие условия протекания реакции.

Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации. Она проводится в более мягких температурных условиях, позволяет исключить местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена, не требует применения вакуума и инертного газа и, следовательно, сложной аппаратуры. Однако синтез полимеров этим способом связан с необходимостью проведения таких операций, как приготовление растворов мономеров, регенерация растворителя, промывка полимера, его фильтрация, сушка.

Межфазная поликонденсация. Это способ поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз. В частности его применяют для промышленного получения полимеров, например полиамидов и полиэфиров.

При проведении межфазной поликонденсации исходные мономеры растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях. Обычно одной из них является вода, другой – не смешивающийся с водой растворитель, инертный к мономерам. При синтезе полиамидов и полиэфиров

применяют водный раствор диамина или двухатомного фенола (к которому для связывания выделяющегося хлористого водорода добавляют щелочь) и раствор дихлорангидрида дикарбоновой кислоты в углеводороде. На границе раздела водной и углеводородной фаз образуется полимер. Для более полного контакта и ускорения процесса поликонденсации применяют перемешивание. Полученный полимер можно свободно отфильтровать, промыть и высушить.

Способ межфазной поликонденсации имеет достоинства, к которым можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении. Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использования мономеров с высокой реакционной способностью и больших объемов растворов исходных реагентов.

Поликонденсация в твердой фазе. Процессы поликонденсации, протекающие исключительно в твердой фазе, в промышленности не применяют. Однако широко используют такие процессы, в которых первая стадия протекает в растворе или расплаве. Образовавшийся полимер или олигомер подвергают затем термической обработке, превращая его в конечный продукт, причем последняя стадия протекает в твердой фазе. К такому виду поликонденсации в твердой фазе относится трехмерная поликонденсация, применяемая в настоящее время в промышленности для получения ряда полимеров (фенолоальдегидных, глифталевых).

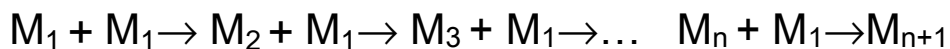
Для протекания трехмерной поликонденсации, в результате которой получают полимеры трехмерной сетчатой структуры, необходимо, чтобы хотя бы один из мономеров имел функциональность больше двух, тогда рост макромолекул происходит во всех направлениях и может заканчиваться образованием полимера трехмерной структуры.

Аналогичным образом получают многие термостойкие полимеры, например полиимиды, полибензимидазолы. Первую стадию синтеза проводят в растворе или расплаве, а затем на второй стадии полученные пленки или другие изделия нагревают. При этом в результате отщепления воды происходит образование гетероциклов.

2.4. Полиприсоединение

Реакции полиприсоединения, как и реакции поликонденсации, протекают по ступенчатому механизму, и имеют многие общие закономерности их синтеза. Также как и при поликонденсации, если применяются мономеры с функциональностью, равной двум, образуются полимеры линейной структуры, а из мономеров с функциональностью более двух образуются полимеры разветвленной или сетчатой структуры.

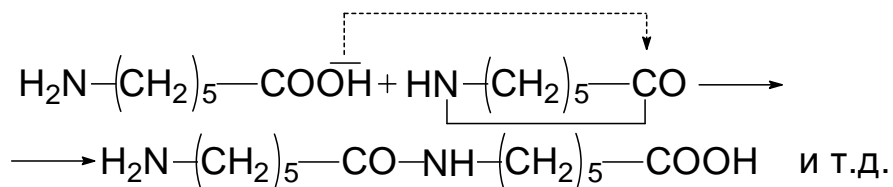
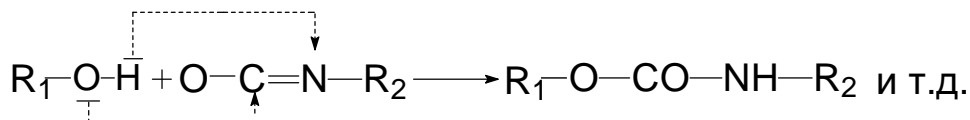
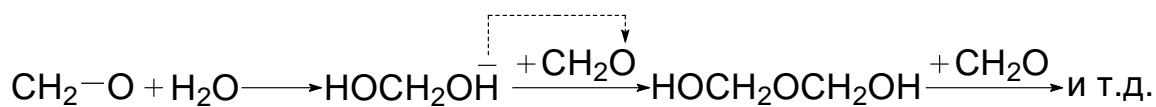
Реакция полиприсоединения протекает путем постепенного, ступенчатого присоединения молекул одного мономера к другому с возрастанием массы образуемого вещества:



Промежуточные продукты такого процесса являются устойчивыми соединениями и могут быть выделены в индивидуальном виде. Реакционная способность промежуточных продуктов реакции и мономера практически одинакова.

Присоединение молекул мономера друг к другу и к промежуточным продуктам реакции происходит миграцией атомов или их групп, причем уже на начальных стадиях процесса происходит быстрое исчезновение исходных мономеров. Поэтому основное течение процесса происходит между олигомерными продуктами, активность которых практически равна активности исходных мономеров. Скорость реакции определяется температурой процесса, концентрацией и природой катализатора, при этом молекулярная масса тем больше, чем выше температура и продолжительность процесса.

В реакции полиприсоединения могут участвовать однородные и разнородные молекулы, а также циклические соединения:



При участии в реакции двух мономеров молекулярная масса образуемого полимера зависит от соотношения исходных компонентов. При эквимольном соотношении компонентов получаются полимеры с максимальной молекулярной массой.

Главным отличием реакции полиприсоединения от поликонденсации является то, что она не сопровождается выделением низкомолекулярных побочных продуктов реакции. Прекращение роста макромолекул происходит при израсходовании функциональных групп, а также в результате их дезактивации (окисление, гидролиз и пр.). Реакции полиприсоединения можно осуществлять теми же способами, что и реакции поликонденсации, а именно, в среде растворителей в гомогенной и гетерогенной фазах, в массе, в эмульсии и суспензии, а также и межфазно.

Вопросы для самопроверки

1. Полимеризация. Типы полимеризации.
2. В чем различие между реакциями полимеризации и поликонденсации? Покажите это на примерах.
3. Отличие цепных реакций ВМС от цепных реакций низкомолекулярных соединений.
4. Что такое полиприсоединение?
5. Способы проведения реакций полимеризации и поликонденсации.
6. Равновесное состояние в реакциях поликонденсации и способы его достижения.
7. Что такое сополимеризация? Способы проведения сополимеризации.
8. В производстве некоторых синтетических материалов используется поликонденсация дикарбоновых кислот с этиленгликолем $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Составьте уравнение такой реакции, выразив формулу дикарбоновой кислоты в общем виде.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Орлова, О. В. Технология лаков и красок / О. В. Орлова, Т. Н. Фомичева. – Москва : Химия, 1990. – 384 с.
3. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.
4. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.

Интернет ресурсы по тематике

1. База знаний по химии – <http://www.xumuk.ru/>
2. Статьи и работы по химии ВМС – <http://www.chemiemaniaman.ru/chemie-1301.html>
3. Мини энциклопедия по химии – <http://www.wddb.ru/publ/khimija/9>
4. Кислотная полимеризация алкенов – <http://www.youtube.com/watch?v=hxGNXAhEInE>

Лекции 3–5. Основные классы синтетических ВМС

Среди синтетических высокомолекулярных соединений (полимеров), с точки зрения использования в технике и в быту, наибольший интерес представляют три класса ВМС: каучуки, синтетические волокна и пластические массы. В следующих трех главах рассмотрим их более подробно.

Лекция 3. Каучуки. Производство синтетических каучуков, физические и химические свойства

Каучуки – натуральные или синтетические материалы, характеризующиеся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которых путём специальной обработки получают резину. Природный каучук получают из млечного сока каучуконосных растений, раствор каучука в жидкости называют латексом.

Каучук существует столько лет, сколько и сама природа. Найдены окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые имеют возраст около трёх миллионов лет. Первое знакомство европейцев с натуральным каучуком произошло пять веков назад, а в США вещи из каучука стали популярными в 1830-х годах, сделанные южноамериканскими индейцами резиновые бутылки и обувь продавались в больших количествах. В 1839 году американский изобретатель Чарльз Гудьир (Charles Goodyear) обнаружил, что нагревание каучука с серой устраняет его неблагоприятные свойства (текучесть и хрупкость). Положив на печь кусок покрытой каучуком ткани, на которую был нанесён слой серы, он через некоторое время обнаружил кожеподобный материал – резину. Впоследствии этот процесс был назван вулканизацией. Открытие резины привело к её широкому применению: к 1919 году было выпущено на рынок уже более 40 000 различных изделий из резины. Однако в связи с промышленной революцией и появлением новых отраслей экономики в начале XX века объёмы производства и поставки натурального каучука не удовлетворяли растущие потребности промышленности. Поэтому возникла необходимость замены натурального каучука на его аналоги, которые можно было синтезировать в промышленных масштабах из дешевого сырья. Первым синтетическим каучуком, имевшим промышленное значение, был полибутадиеновый (дивиниловый) каучук, производившийся синтезом по методу С. В. Лебедева (получение из этилового спирта бутадиена с последующей анионной полимеризацией жидкого бутадиена в присутствии натрия). В 1932 году в Ярославле запущен завод СК-1,

работавший на основе этого метода, который стал первым в мире заводом по производству синтетического каучука в промышленных масштабах.

Синтетический каучук – высокополимерный, каучукоподобный материал. В настоящее время его получают полимеризацией или сополимеризацией бутадиена, стирола, изопрена, неопрена, хлоропрена, изобутилена, нитрила акриловой кислоты. Подобно натуральным каучукам, синтетические имеют длинные макромолекулярные цепи, иногда разветвленные, со средним молекулярным весом, равным сотням тысяч или миллионам. Полимерные цепи в синтетическом каучуке в большинстве случаев имеют двойные связи, благодаря которым при вулканизации образуется пространственная сетка, получаемая при этом резина, приобретает характерные физико-механические свойства.

В промышленности синтез каучуков проводится полимеризацией мономеров с кратными связями, поликонденсацией полифункциональных соединений и химической модификацией высокомолекулярных соединений. Одновременно с развитием производства стереорегулярных каучуков СКИ-3 и СКД успешно развиваются новые направления по созданию высокоэффективных каучуков с комплексом технически ценных свойств. Одним из таких новых путей является синтез стереорегулярных ненасыщенных каучуков общего назначения полимеризацией циклоолефинов с раскрытием кольца. Наиболее доступным и технологичным из таких полимеров является транс-полипентенамер, получаемый из циклопентена с использованием каталитических систем Циглера – Натта на основе алюминийорганических соединений и галогенидов переходных металлов. Новым направлением является синтез чередующихся, или альтернантных полимеров. Наибольший интерес для промышленности синтетических каучуков представляют альтернантные сополимеры на основе бутадиена и пропилена. Металлоорганические катализаторы на основе соединений цинка или алюминия используются для синтеза каучуков из органических оксидов путем раскрытия напряженных кислородсодержащих циклов (пропиленоксидные и эпихлоргидриновые каучуки).

Основным методом получения синтетических каучуков является полимеризация, осуществляемая технологически в массе (блоке), эмульсии и растворе. В настоящее время традиционная блочная полимеризация, используемая для получения каучуков, утратила свое значение, уступив место полимеризации в растворе. Таким методом производят основные типы каучуков общего назначения и ряд каучуков специального назначения.

Полимеризация в растворе может быть осуществлена в двух вариантах:

- 1) в применяемом растворителе растворяются как исходные мономеры, так и образующийся полимер (в углеводородном растворителе, в изопентане и др.);

2) в растворителе растворяются исходные мономеры, но не растворяется образующийся полимер (в пропилене, в метилхлориде, полиизобутилена в этилене и метилхлориде), при этом в процессе полимеризации образуется дисперсия полимера.

Наряду с полимеризацией в растворе широко используется полимеризация в эмульсии, этим способом производят бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки, бутадиен-нитрильные каучуки, полихлоропрен, фторкаучуки, акрилатные каучуки, эмульсионные каучуки с функциональными группами, синтетические латексы и некоторые другие каучуки специального назначения.

При получении уретановых каучуков используют реакцию полиизоцианатов с полигидроксисоединениями; полисульфидные каучуки (тиоколы) получают методом поликонденсации; силоксановые каучуки получают полимеризацией в блоке или поликонденсацией полифункциональных олигомеров.

Одним из современных промышленных методов является химическая модификация полимеров, например получение 1,4-цис-полиизопрена, модифицированного *n*-нитрозодифениламином, галогенированных бутилкаучуков, хлорсульфополиэтилена.

3.1. Производство синтетических каучуков полимеризацией в растворе

Преимуществом растворной полимеризации является возможность получать стереорегулярные каучуки с использованием для синтеза эффективных каталитических систем. Этот способ производства в шинной промышленности нашей страны впервые в мировой практике позволил заменить натуральный каучук, при этом улучшив качество шин. Здесь нашли широкое применение каталитические системы Циглера – Натта и их современные модификации. В промышленности методом растворной полимеризации с использованием литийорганических соединений, протекающей по механизму «живых» цепей, получают бутадиен-стирольные термоэластопласты, или статистические сополимеры. Этот метод успешно используется и при синтезе технически ценных каучуков, например катионной полимеризацией изобутилена и его сополимеризацией с изопреном.

Технологический процесс полимеризации в растворе осуществляется по непрерывной схеме, при которой легко отводится теплота, выделяющаяся в процессе синтеза полимера. Это позволяет создать единичные агрегаты большой мощности, повысить активность и стереоселективность действия каталитических систем, улучшить технико-экономические показатели процесса производства растворных каучуков, прежде

всего изопренового каучука, по выпуску которого Россия занимает одно из ведущих мест в мире.

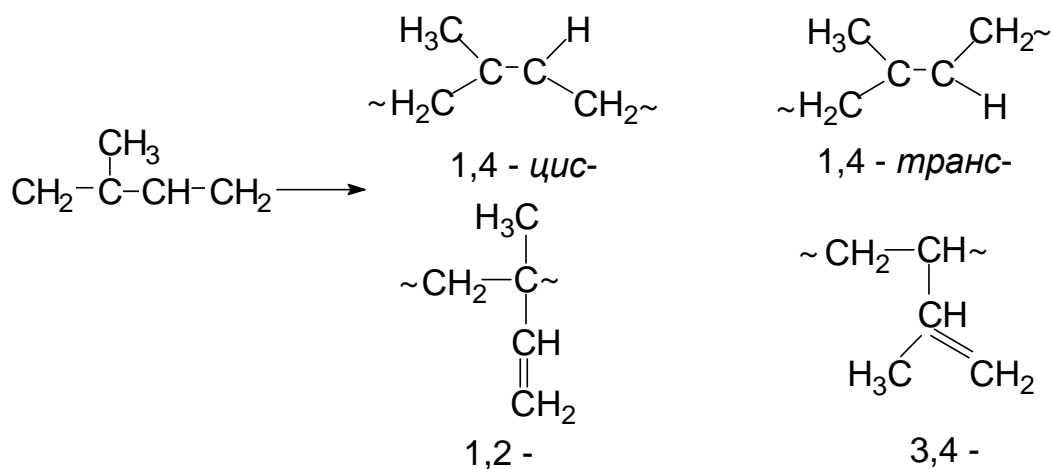
Высокая активность используемых каталитических систем позволяет достигать высокой конверсии мономеров даже в одном полимеризаторе. Однако значительные тепловые эффекты, особенно в начальной стадии процесса, высокая вязкость углеводородных растворов полимеров, протекание побочных процессов, приводящее к образованию сшитых структур, требуют проведения процесса в батарее полимеризаторов. Для выделения растворных каучуков чаще всего используют метод водной дегазации, а для сушки – червячные машины.

Высокие требования к чистоте исходных мономеров и растворителя, а также повышенные затраты на регенерацию и транспорт большого количества растворителя (содержание мономеров в шихте обычно не превышает 25% масс.) удорожают растворные каучуки, однако эти затраты вполне компенсируются высокими эксплуатационными характеристиками получаемых материалов.

3.1.1. Изопреновый каучук

Изопреновый каучук – продукт стереоспецифической растворной полимеризации изопрена, представляет собой эластичную темно-серую массу без характерного запаха. Химический состав изопрена приблизительно идентичен натуральному каучуку. Поэтому эти два эластомера схожи по своим свойствам. Микроструктура полиизопренов оказывает положительное влияние на физико-механические свойства резин на их основе.

В зависимости от порядка раскрытия двойных связей при полимеризации изопрена возможно образование четырех типов звеньев:



В мировой практике для получения синтетических 1,4-цис-полиизопренов используют две технологии производства:

1. на катализаторах Циглера – Натта (на основе тетрахлорида титана и алюминийалкилов), продукт с содержанием 1,4-цис-звеньев до 98%

2. на литийалкильных системах, продукт с содержанием 1,4-цис-звеньев до 93%.

Полиизопрен, получаемый на литийорганических катализаторах, имеет высокую линейность макромолекул, узкое молекулярно-массовое распределение и его молекулярная масса приближается к молекулярной массе натурального каучука. Полиизопрен, получаемый на каталитической системе Циглера – Натта, имеет меньшую среднюю молекулярную массу, более широкое молекулярно-массовое распределение и содержит гель-фракцию. В промышленности для получения изопренового каучука в основном используют каталитическую систему Циглера – Натта.

Последние исследования по возможности использования двухкомпонентных каталитических систем Циглера – Натта для повышения эффективности (скорости полимеризации и качестве полиизопрена) практически исчерпаны. Поэтому в настоящее время промышленность использует различные модификации катализаторов Циглера – Натта, содержащие три (и более) компонента. Модификаторами служат электронодонорные соединения типа оснований Льюиса (амины, эфиры, тиоэфиры, спирты, фенолы), добавляемые в определенных соотношениях к одному компоненту или к каталитическому комплексу в целом. Применение модифицированных катализаторов Циглера – Натта на основе AlR_3 и $TiCl_4$ при полимеризации изопрена имеет следующие преимущества: повышается скорость полимеризации, снижается содержание гель-фракции в полиизопрене, появляется возможность проведения полимеризации до более высоких конверсии без снижения оптимальных свойств каучука, процесс полимеризации становится менее чувствительным к микропримесям и завышению температуры, присутствие электронодоноров не оказывает влияния на микроструктуру полиизопрена.

Технологическое оформление процессов получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий.

Изопреновый каучук (марка СКИ-3) при комнатной температуре аморфен. Подобно натуральному каучуку кристаллизуется при растяжении или при температурах менее 0 °С. Ниже приведены его физико-химические свойства:

Содержание звеньев, %	
1,4-цис-	94–97
1,4-транс-	2–4
3,4-	1–2

Ненасыщенность, % (мас.)	95–98
Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-6}$	0,55–1,0
Показатель полидисперсности	4,5
Плотность, г/см ³	0,91–0,92
Температура стеклования, °С	–70
Вязкость по Муни при 100 °С (на 2-й минуте)	70 ± 10

Изопреновые каучуки растворимы в тетрахлорметане, хлороформе, циклогексане, сероуглероде, ароматических углеводородах, но не растворимы в спиртах, кетонах. Также они не стойки к действию концентрированных кислот и щелочей, стойки к действию воды, легко окисляются кислородом воздуха.

Изопреновые каучуки по пластичности подразделяются на две группы: пластичность I группы 0,30–0,40; пластичность II группы – 0,41–0,50. Выпускаются следующие марки: СКИ-3 общего назначения, стабилизированный смесью нафтама-2 и ДФФДА; СКИ-ЗНП, стабилизированный неокрашивающим антиоксидантом – ионолом; СКИ-ЗД, отличающийся пониженным содержанием электропроводящих примесей; СКИ-ЗВ, характеризующийся пониженным содержанием летучих примесей; СКИ-ЗА, СКИ-ЗШ, предназначенный для изготовления шин.

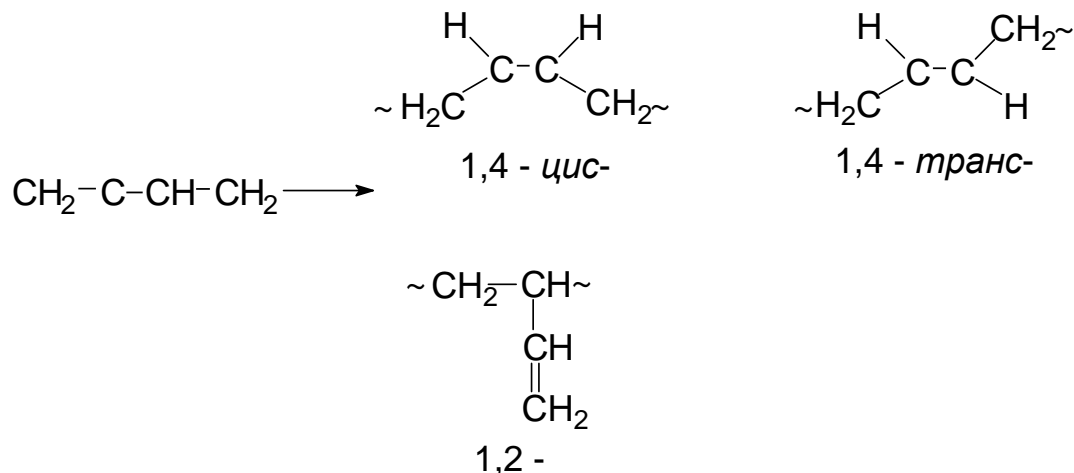
Каучук СКИ-3 применяют вместо натурального каучука при изготовлении практически всех резиновых изделий (шин, резинотехнических изделий, широкого ассортимента резиновой обуви) как самостоятельно, так и в сочетании с другими каучуками. Изопреновый каучук, содержащий неокрашивающие антиоксиданты, используют для получения цветных изделий народного потребления: игрушек, спортивного инвентаря и пр. Каучуки, заправленные нетоксичными антиоксидантами, применяют для изготовления медицинских изделий и изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами. Специальные марки СКИ-3 служат для производства вакуумных резин и в кабельной промышленности для изготовления электроизоляционных материалов. На основе СКИ-3 приготавливают латекс изопренового каучука, используемый при получении губчатых резин и пленочных изделий.

Для улучшения когезионной прочности невулканизированных резин и улучшения эксплуатационных характеристик вулканизатов СКИ-3 модифицируют п-нитрозодифениламином.

Изопреновый каучук СКИ-3 перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов, в отличие от натурального каучука его не подвергают пластикации. Благодаря способности легко растекаться в форме СКИ-3 пригоден для изготовления изделий методом литья под давлением.

3.1.2. Бутадиеновый каучук марки СКД

Бутадиеновые каучуки – продукты полимеризации бутадиена, содержащие звенья следующих типов:



Промышленность синтетического каучука в РФ производит стереорегулярные бутадиеновые каучуки (СКД). Однако до сих пор имеет место выпуск и нестереорегулярных каучуков, получаемых полимеризацией в блоке на щелочных катализаторах (СКВ). Для синтеза бутадиеновых каучуков с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев применяются никелевые, кобальтовые, титановые и п-аллильные каталитические системы. В отечественной промышленности активно используются титановые каталитические системы.

Процесс получения бутадиенового каучука СКД включает: осушку растворителя; приготовление бутадиен-толуольной шихты; полимеризацию, стоппирование, стабилизацию и усреднение полимеризата; дегазацию полимеризата; выделение, сушку и упаковку каучука.

В качестве растворителя при производстве СКД используют толуол. Осушка и тонкая очистка толуола осуществляется в батарее из 9 осушителей, заполненных алюмогелем.

Стереорегулярный бутадиеновый каучук, полученный на титановом катализаторе, аморфен при комнатной температуре и кристаллизуется при охлаждении. Ниже приведены его физико-химические свойства:

Содержание звеньев, %	
1,4-цис-	87–93
1,4-транс-	3–8
3,4-	3–5
Ненасыщенность, % (мас.)	95–98
Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-6}$	0,7–2,8

Показатель полидисперсности	1,5–5,0
Плотность, г/см ³	0,90–0,92
Температура стеклования, °С	–95 ÷ –110

Бутадиеновые каучуки хорошо растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах, циклогексане, хуже – в алифатических углеводородах. Бутадиеновые каучуки нестойки к действию концентрированных кислот и щелочей, окисляются с меньшей скоростью, чем натуральный и синтетический изопреновый каучук, но с большей скоростью, чем бутадиен-стирольные каучуки.

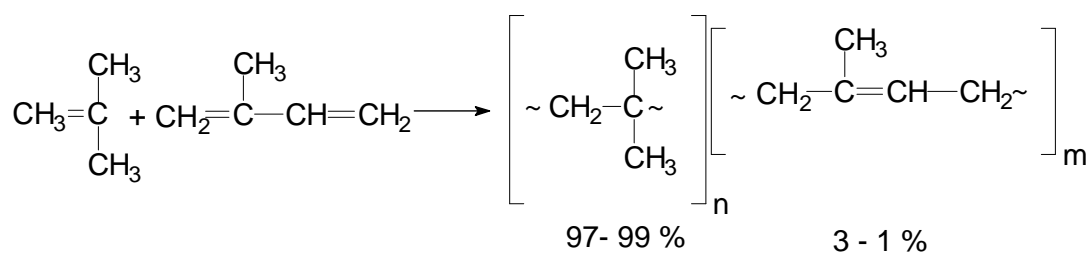
	I	II	III
Вязкость по Муни при 100 °С (на 5-й минуте)	30–50	40–50	51–60
Вальцуемость, мм	0,51	0,50	–

Для стабилизации в каучук вводят 0,8–1,2 ч. (мас.) нафтама-2.

Каучук СКД относится к каучукам общего назначения. Его применяют в сочетании с изопреновыми, бутадиен-стирольными и другими каучуками для изготовления протекторных и обкладочных шинных резин. В США около 90% стереорегулярных бутадиеновых каучуков используют в шинной промышленности. СКД применяют для изготовления транспортерных лент, низа резиновой обуви, изоляции кабелей, морозостойких резиновых изделий, ударопрочного полистирола и др. Применение СКД в шинах в чистом виде ограничивается пониженным сцеплением протекторов легковых шин с мокрым дорожным покрытием, недостаточным сопротивлением сколу и выкрашиванию элементов рисунка протектора грузовых шин.

3.1.3. Бутилкаучук

Бутилкаучук – продукт сополимеризации изобутилена и небольшого количества изопрена в присутствии трихлорида алюминия в метилхлориде или комплексного катализатора на основе алюминийорганического соединения в изопентане при низкой температуре:

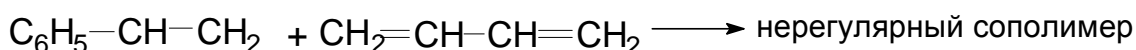


Процесс получения бутилкаучука аналогичен получению бутадиенового каучука.

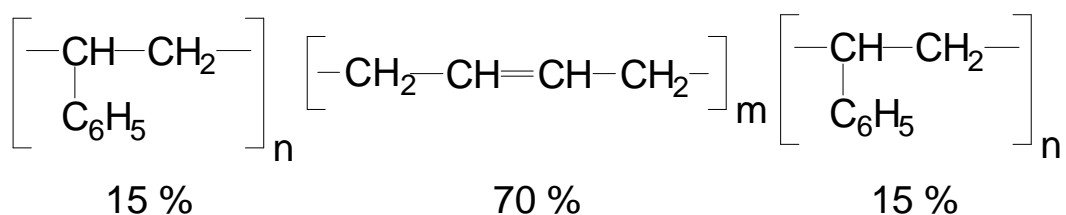
Бутилкаучук применяется в строительной, резинотехнической, лёгкой отраслях промышленности для изготовления антикоррозионных, герметизирующих, гидроизолирующих покрытий, мастик, паст, клеев, как компонент твердого ракетного топлива.

3.1.4. Бутадиен-стирольные каучуки, получаемые полимеризацией в растворе

Бутадиен-стирольные каучуки являются продуктом сополимеризации бутадиена со стиролом в полярном растворителе на литийорганических катализаторах или в присутствии добавок, сближающих активность мономеров, при этом образуются статистические сополимеры, близкие по структуре и свойствам к эмульсионным аналогам. Представителем каучуков этого типа является ДССК-25, образующийся при сополимеризации 75% (мас.) бутадиена и 25% (мас.) стирола:



При полимеризации в неполярном углеводородном растворителе и последовательной подаче мономеров получают блоксополимеры типа полистирол-полибутадиен-полистирол, в частности ДСТ-30, обладающий свойствами термоэластопласта:



Аналогичным методом производят бутадиеновые каучуки СКД-Л литиевой полимеризации, отличающиеся от каучуков типа СКД нерегулярной структурой и высокой морозостойкостью.

Вулканизаты из бутадиен-стирольных каучуков значительно меньше сохраняют прочность при растяжении, относительное удлинение и сопротивление раздиру при повышенных температурах (100°C) и характеризуются менее высокой эластичностью, более высокими механическими потерями и повышенным теплообразованием по сравнению с вулканизатами из натурального каучука, а также уступают им по сопротивлению многократным деформациям изгиба, растяжения, сжатия, разрастанию пореза и текучести.

Ненаполненные резины (вулканизаты) из бутадиен-стирольных каучуков имеют низкую прочность при растяжении. В связи с этим применяются активные наполнители каучуков – главным образом технический углерод различных марок.

Для получения белых и цветных резин применяются светлые усилители – тонкодисперсная кремнекислота (белая сажа), высокоактивная окись алюминия и др. Бутадиен-стирольные каучуки с минимальным содержанием примесей, поглощают воду, по диэлектрическим свойствам равноценны натуральному каучуку. По водостойкости и газопроницаемости резины из бутадиен-стирольных каучуков практически равноценны резинам из натурального каучука. Они достаточно стойки к действию сильных и слабых кислот, щелочей, спиртов, эфиров, кетонов. Набухают в бензине, бензоле, толуоле, четырёххлористом углероде, в растительных и животных маслах и жирах. В бензине и бензоле бутадиен-стирольные каучуки меньше набухают, чем натуральный каучук.

Бутадиен-стирольные каучуки выпускаются промышленностью в широком ассортименте. Они относятся к каучукам общего назначения и их используют, главным образом, для изготовления автомобильных шин и резинотехнических изделий.

3.2. Производство синтетических каучуков полимеризацией в эмульсии

Эмульсионная полимеризация до сих пор остается одним из основных способов получения синтетических каучуков общего и специального назначения. Однако, относительная доля каучуков, выпускаемых этим методом, постоянно сокращается вследствие значительного увеличения мощности действующих и создания новых производств синтетических каучуков полимеризацией в растворе. Эмульсионная полимеризация, как технология производства каучуков, характеризуется пониженными требованиями к чистоте исходных мономеров, при этом получаемые каучуки общего назначения, значительно уступают эластомерам растворной полимеризации по комплексу физико-механических и эксплуатационных свойств.

Полимеризацией в эмульсии в широком ассортименте производят бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) и бутадиен-нитрильные каучуки, хлоропреновые, акрилатные и фторсодержащие эластомеры, а также синтетические латексы. Наиболее распространенными из эмульсионных каучуков являются бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) сополимеры, объем производства которых только в зарубежных странах составляет около 4 млн. т в год.

Бутадиен-стирольные каучуки растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, не стойки к действию смазочных масел, однако

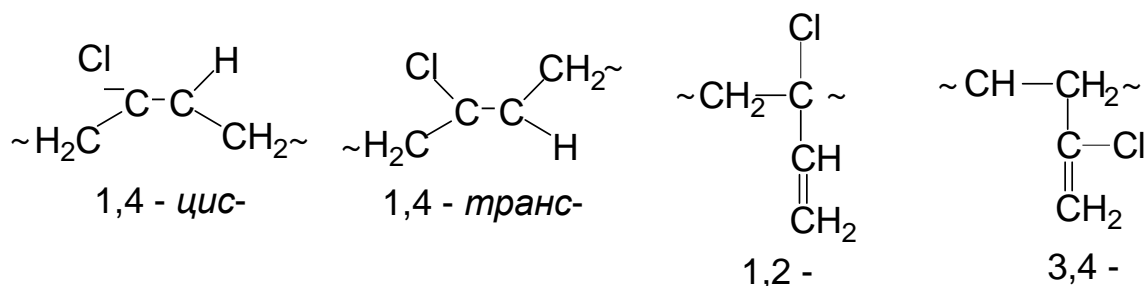
достаточно стойки к действию разбавленных кислот и полярных углеводородов, стойки к действию воды. Воздействие теплоты, кислорода, озона и света вызывает глубокие структурные изменения: на ранних стадиях преобладают процессы деструкции, а с развитием термического окисления – процессы структурирования. Каучуки, заправленные стабилизаторами, не изменяют свойств при хранении в течение двух и более лет.

Эмульсионные бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки относятся к наиболее распространенным синтетическим каучукам общего назначения. Основная область их применения – производство шин. Их широко используют также при изготовлении транспортных лент, различных резинотехнических изделий, обуви и др. Специальные марки бутадиен-стирольных каучуков (например, СКМС-30 АРПД), не содержащие электропроводящих примесей, используются в кабельной промышленности. Бутадиен-стирольные каучуки с низким содержанием стирола (10%) применяются для изготовления изделий, работающих в условиях низких температур. На основе бутадиен-стирольных каучуков изготавливают защитные резины, стойкие к воздействию γ -радиации.

Бутадиен-стирольные каучуки вулканизуются серой и перерабатываются на обычном оборудовании резиновой промышленности. Высокотемпературные каучуки подвергаются термоокислительной пластификации. Ненаполненные вулканизаты на основе бутадиен-стирольных каучуков отличаются низкими физико-механическими показателями и не находят технического применения.

3.2.1. Хлоропреновые каучуки

Хлоропреновые каучуки (наириты) получают при полимеризации хлоропрена $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в эмульсии при радикальном иницировании. Полимерная цепь состоит на 96–98% из 1,4-звеньев (преимущественно 1,4-*транс*-звеньев), а также из 1,2- и 3,4-звеньев.



В промышленности хлоропреновый каучук получают периодическим и непрерывными способами.

Периодический процесс заключается в приготовлении водной и углеводородной фаз, раствора инициатора, эмульсии регулятора и стабилизатора, далее идет полимеризация, щелочное дозревание латекса, выделение каучука из латекса, сушка и упаковка каучука.

При получении хлоропrenoвых каучуков по непрерывной схеме используют технологию, принятую при получении бутадиен-стирольных каучуков. Полимеризацию осуществляют в батареях из 12 эмалированных полимеризаторов.

Свойства и применение хлоропrenoвых каучуков

Хлоропrenoвые каучуки кристаллизуются при растяжении и в процессе хранения при температуре 10–20 °С вследствие высокой регулярности строения макромолекул. Содержание 1,4-звеньев в полихлоропрене, полученном при 40 °С, достигает 96,8%, из них 86,8% 1,4-транс-звеньев и 10% 1,4-цис-звеньев. Содержание 1,2- и 3,4-звеньев составляет по 1,6%. Низкотемпературные хлоропrenoвые каучуки содержат большее количество 1,4-транс-звеньев, которые являются причиной повышенного содержания кристаллической фазы.

В России выпускаются следующие марки хлоропrenoвого каучука, различающиеся типом регулятора молекулярной массы: наирит СР (сера), наирит КР (сера и меркаптан), наирит НП (меркаптан). Кроме того, выпускается наирит НТ – низкотемпературной полимеризации.

Наирит СР растворяется после пластикации в ароматических, но не растворяется в алифатических углеводородах, воде, спиртах, частично растворим в сложных эфирах и кетонах. Наирит НП растворяется в ароматических, алифатических и хлорированных углеводородах, частично растворим в сложных эфирах и кетонах и нерастворим в воде и спиртах. Хлоропrenoвые каучуки стойки к действию кислот, щелочей, растворов солей и других агрессивных сред, отличаются высокой озоностойкостью и огнестойкостью. Выпускаемые каучуки имеют вязкость по Муни 35–40, 45–55, 55–65, ПО-130, кроме того, вырабатываются жидкие хлоропrenoвые каучуки. Для стабилизации хлоропrenoвых каучуков используют нафтам-2 и подобные стабилизаторы.

Для вулканизации хлоропrenoвых каучуков применяют окислы металлов, бифункциональные амины, многоатомные фенолы и другие полифункциональные соединения. Вулканизаты ненаполненных смесей на основе хлоропrenoвого каучука имеют высокое сопротивление разрыву.

Хлоропrenoвые каучуки относятся к каучукам специального назначения. Наиболее широко их применяют при изготовлении бензомаслостойких изделий, прокладочных и уплотнительных деталей, рукавов, транспортных лент, плоских и клиновых ремней, защитных оболочек электрических проводов и кабелей, гуммировании химической аппаратуры. Растворы и латексы полихлоропрена используют для получения радиозондовых

и шаропилотных оболочек, прорезиненных тканей, из которых изготавливают складные емкости для перевозки и хранения нефтепродуктов, жидких и сыпучих материалов. Низкотемпературный полихлоропрен применяется для изготовления клеев взамен натуральной гуттаперчи. Хлоропреновые каучуки также можно использовать в производстве шин (наружный слой боковин шин) или в протекторных смесях.

Хлоропреновые каучуки характеризуются хорошими технологическими свойствами и перерабатываются на обычном оборудовании.

3.3. Производство синтетических латексов

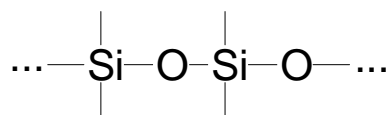
Синтетические латексы представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – синтетический эластомер или полимер, промежуточный по свойствам между эластомерами и пластиками. Для обеспечения коллоидной стабильности в состав латекса вводятся поверхностно-активные вещества (эмульгаторы). Латексы получили широкое применение для изготовления изделий, которые не могут быть получены из каучуков в их традиционном твердом виде.

Большинство синтетических латексов получают непосредственно при эмульсионной полимеризации, некоторые латексы изготавливают при диспергировании твердых полимеров (латексы неэмульсионных каучуков). В зависимости от химического состава полимера, диспергированного в водной фазе, выпускаются следующие синтетические латексы, получаемые эмульсионной полимеризацией: бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые, карбоксилатные (бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные), акриловые, бутадиен-винилпиридиновые, бутадиен-стирол-метил-винилпиридиновые, бутадиен-винилиденхлоридные и др. Латексы неэмульсионных каучуков получают путем диспергирования 1,4-цис-изопренового каучука, бутилкаучука, кремнийорганических эластомеров, этиленпропиленовых каучуков.

Синтетические латексы производят как периодическим, так и непрерывным способом. В связи с большим ассортиментом выпускаемых латексов чаще всего их производство организуется по периодической схеме, крупнотоннажные латексы получают по непрерывной схеме.

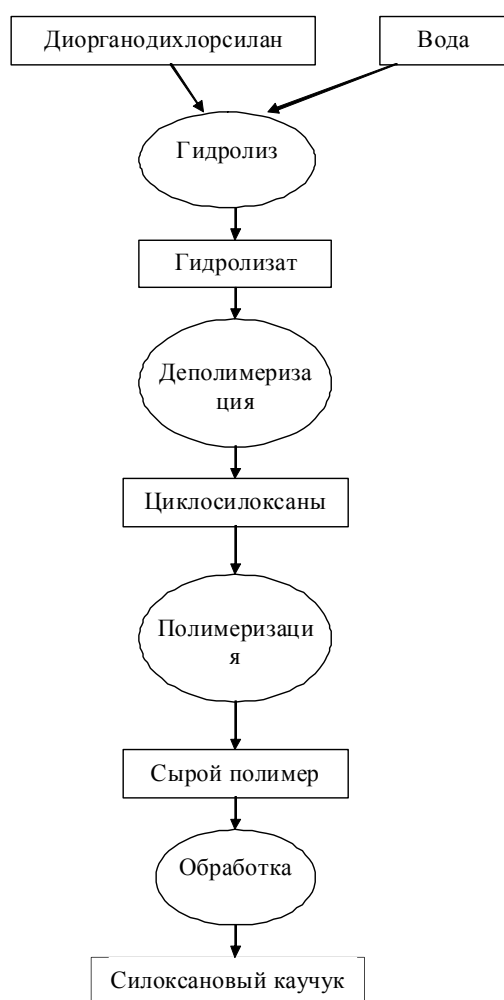
3.4. Свойства и применение силиконовых каучуков

Силиконовые каучуки относятся к классу кремнийорганических полимеров, макромолекулы которых содержат цепи, состоящие из чередующихся атомов кремния и кислорода:



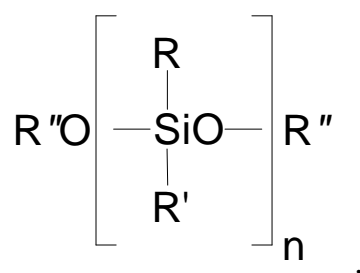
с атомами кремния соединены еще углеводородные радикалы – алкилы (CH_3 , C_2H_5), а у некоторых веществ также и фенил. По структуре и свойствам они занимают промежуточное положение между органическими полимерами и неорганическими полимерными соединениями кремния (кремнезем, силикаты).

Неорганические полимерные соединения кремния являются основой самой многотоннажной промышленной продукции – строительных материалов, стекла, керамики, фарфора и т. д. Кислородные соединения кремния входят в состав всех живых организмов и имеют большое значение для их жизнедеятельности.



Принципиальная схема синтеза силиконовых каучуков методом полимеризации

В 1937 г. появилось первое сообщение К. А. Андрианова о возможности практического применения синтетических кислородсодержащих кремнийорганических полимеров – полиорганосилоксанов, которые в середине XX в. нашли обширное применение в промышленности и быту человека. Силоксановые каучуки составляют примерно одну треть всего объема выпускаемых кремнийорганических полимеров. Строение цепи силоксановых каучуков соответствует следующей структурной формуле:



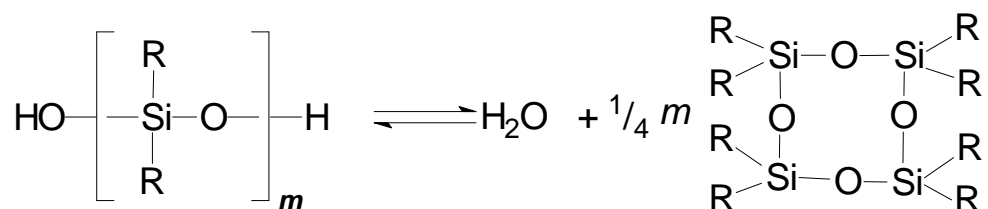
где R и R' – алкил, алкенил или арил, R'' – водород, алкил или три-органосилил.

Химическая связь между атомами кремния и кислорода (Si–O), определяющая основные свойства силоксановых полимеров, называется «силоксановой». Энергия связи Si–O составляет

440–495 кДж/моль, а связи С–С в обычных карбоцепных полимерах 350–370 кДж/моль.

Силоксановые полимеры из-за наличия слабого межмолекулярного взаимодействия (плотность энергии когезии 226,8 Дж/см³) с молекулярной массой 400–700 тыс. (товарные продукты) являются, по существу, высоковязкими жидкостями (вязкость 10–12 м²/с) или «псевдокаучуками». Они хорошо растворяются в углеводородах, сложных и простых эфирах, при этом не растворяются в спиртах, кетонах, нитрометане, перфторбензоле. Принципиальная схема синтеза силоксанового каучука представлена на схеме.

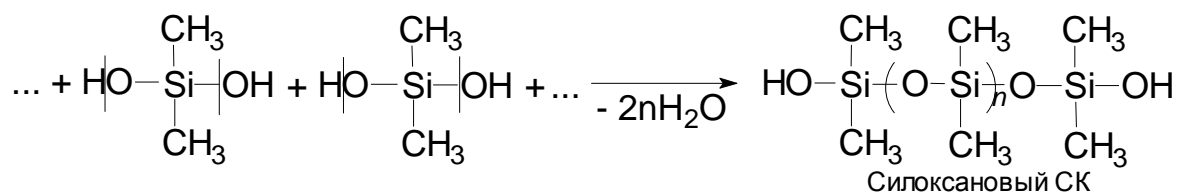
Термокаталитическая деполимеризация гидролизата протекает при действии на продукты гидролиза диорганодихлорсиланов каталитических количеств реагентов (кислот и щелочей), способных расщеплять силоксановые связи, происходит перегруппировка, приводящая к установлению равновесия между линейными силоксанами различной молекулярной массы и циклосилоксанами, которая описывается уравнением:



Положение равновесия процесса мало зависит от температуры и природы катализатора и определяется в основном характером радикалов у атома кремния, наличием растворителя и его концентрацией. Равновесное содержание диметилциклосилоксанов при полимеризации в массе составляет 13%, в растворе (концентрация силоксановых звеньев 3,3 моль/л) – 47,7%; метилфенилсилоксанов – соответственно 30 и 97%; метил-γ-трифторпропилсилоксанов 86,5 и 100%.

Распределение находящихся в равновесии циклосилоксанов практически не зависит от присутствия и концентрации растворителя и природы органических заместителей у атома кремния. Основную часть циклических соединений составляют тетрамеры (55–60%), пентамеры (35–40%) и гексамеры (4–7%).

Например, кремнийорганический или силоксановый синтетический каучук (СКТ, сокращенно от Силоксановый Каучук – Термостойкий) с длинными цепными макромолекулами и с молекулярной массой 400 000–700 000 получают поликонденсацией диметилсиландиола:



Силоксановые каучуки обладают высокой термостойкостью (до 250 °С), газонепроницаемостью, термоокислительной стабильностью, стойкостью к действию озона и УФ излучения, имеют хорошие диэлектрические свойства. Так, силоксановые каучуки практически не окисляются кислородом воздуха при температуре ниже 150 °С. При более высоких температурах окисляются боковые метильные группы, что приводит к деструкции и структурированию полимера.

Силоксановые каучуки выпускают в виде смеси с наполнителем (аэросил, диатомит, оксид титана и др.). Смесь упаковывают в полиэтиленовую пленку и укладывают (по 10–15 кг) в картонные или жестяные барабаны. В смесях с наполнителями «белой сажей» или с двуокисью титана вулканизацию осуществляют перекисью бензоила при 160–200 °С. Возникающие при ее нагревании радикалы, отнимая атомы водорода от групп СН_3 , дают макрорадикалы, которые соединяются друг с другом с образованием $-\text{С}-\text{С}-$ мостиков. Полученные при этом резины сохраняют эластичность до -70 °С, переносят длительное нагревание до 200–250 °С и применяются для изготовления прокладок, гибких соединений в реактивных самолетах, прокладок в холодильниках, сушилках и для изоляции проводов.

Жидкие силоксановые каучуки имеют молекулярную массу 20 000–100 000 и вязкость 0,5–80 Пас и отличаются от своих высокомолекулярных аналогов большим содержанием концевых гидроксильных групп, что позволяет отверждать их с помощью полифункциональных соединений при комнатной температуре.

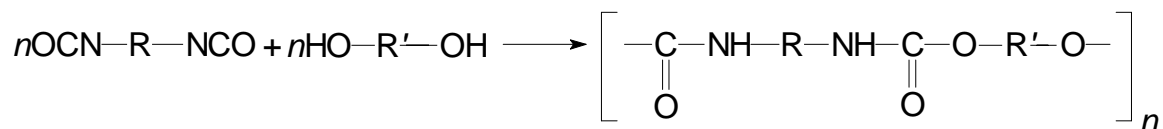
Для вулканизации силоксановых каучуков применяют γ -излучение или пероксиды. Резиновые смеси на основе этих каучуков изготавливают на обычном оборудовании, формование осуществляют всеми методами, используемыми в резиновой промышленности.

Каучуки типа СКТФ могут быть использованы для теплозащиты оборудования спускаемых космических аппаратов при прохождении ими атмосферы. Высокая газонепроницаемость силоксановых каучуков позволяет изготавливать из них мембраны для разделения газов. Борсилоксановые каучуки применяют для изготовления липких лент и самосклеивающихся резин. Благодаря высокой физиологической инертности силоксановые каучуки используются в медицине для изготовления трубок для переливания крови и искусственных клапанов сердца, а также для косметического протезирования.

Резина из силоксановых каучуков превосходит по морозостойкости резины из всех других каучуков, поэтому ее можно использовать в изделиях, работающих при температуре до -100 °С.

3.5. Уретановые каучуки

Уретановые каучуки получают при взаимодействии диизоцианатов с соединениями, имеющими две гидроксильные группы:



В качестве гидроксилсодержащих соединений в промышленности применяют сложные или простые полиэфиры с молекулярной массой 700–3000. Из диизоцианатов чаще всего используют 1,5-нафтилендиизоцианат, 4,4-дифенилметандиизоцианат или 2,4-толуилендиизоцианат. В присутствии трехфункциональных соединений с гидроксильной группой образуются структурированные полиуретаны.

В зависимости от способа переработки различают три типа уретановых каучуков: литьевые, вальцуемые и термоэластопласты. В промышленности выпускают в основном литьевые уретановые каучуки.

Производство литьевых уретановых эластомеров осуществляется по периодической или непрерывной схеме, в одну или в две стадии. При этом на первой стадии получают форполимеры (предполимеры, преполимеры) с концевыми изоцианатными группами.

Технологический процесс включает подготовку сырья, сушку полиэфира, непосредственно получение форполимера, удлинение цепи и отверждение.

Уретановые каучуки обладают исключительно высоким сопротивлением к истиранию и раздиру. По этому показателю уретановые каучуки значительно превосходят не только все типы каучуков, но и многие металлы.

Содержание полярных звеньев в макромолекуле уретанового эластомера придает ему достаточно высокую стабильность к действию растворителей (неполярных топлив, масел и др.) и термоокислительной деструкции. Наряду с этим полиуретаны отличаются хорошей эластичностью, озоно- и светостойкостью. Плотность уретановых каучуков 1,21–1,25 г/см³, температура стеклования – 35–44 °С.

Уретановые каучуки относятся к кристаллизующимся эластомерам, поэтому вулканизаты ненаполненных резиновых смесей на их основе обладают высокими прочностными показателями. Литьевые уретановые каучуки не кристаллизуются. Уретановые эластомеры могут эксплуатироваться в интервале температур от –35 до 100 °С. Однако они легко гидролизуются горячей водой, концентрированными растворами кислот и щелочей.

Линейные уретановые эластомеры с ненасыщенными связями перерабатываются на обычном оборудовании резиновых производств. Вулканизация уретановых каучуков на основе сложных полиэфиров проводится при помощи диизоцианатов при 143 – 150 °С (димер толуилендиизоцианата) или пероксидов (дикумилпероксида). Каучуки, содержащие непредельные связи, можно вулканизовать серой. Наилучший комплекс эксплуатационных свойств достигается использованием усиливающих наполнителей. Отдельные типы литевых каучуков могут перерабатываться в изделия методом прессования.

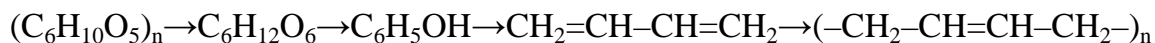
Из литевых уретановых каучуков изготавливают изделия, отличающиеся хорошей стойкостью к истиранию, из вальцуемых каучуков получают резины с высоким модулем и твердостью, которые применяют для получения вкладышей рулевых тяг, низа обуви, искусственной кожи, уплотнительных манжет и прокладок, различных диафрагм, прижимных тормозных роликов, шестерней бесшумных передач, износостойких покрытий. Из мягких литевых уретановых каучуков изготавливают валики для нанесения красок, детали радиоэлектронных изделий. Растворимые уретановые каучуки применяют при изготовлении клеев холодного отверждения.

Вопросы для самопроверки

1. Натуральный каучук. Способы получения, основные свойства.
2. Назовите отличия натурального каучука от синтетического.
3. Основные виды синтетических каучуков, их свойства и применение.
4. Силоксановые каучуки, их основные свойства и применение.
5. В чем различие между свойством эластичности и свойством пластичности?

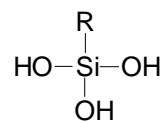
6. Почему каучук растворяется в жидких углеводородах, а резина в них лишь набухает?

7. Составьте уравнения следующих превращений:



При каких условиях идет каждая из этих реакций?

8. Составьте уравнение полимеризации изопрена, структурную формулу изопренового каучука и схему вулканизации его при помощи серы.



9. Из кремнийорганических соединений типа получают пластмассы пространственной структуры. Составьте уравнение реакции поликонденсации, ведущей к образованию вещества такой структуры.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Кирпичников, П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учеб. пособие для вузов / П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. – Ленинград : Химия, 1986. – 224 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Натуральный каучук (научно-популярный фильм) – http://www.youtube.com/watch?v=sQiVmLTLN_o
2. Синтетический каучук (научно-популярный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=mW-EPz2VtHQ>
3. Каучук (учебный фильм, 1986 г.) – <http://www.youtube.com/watch?v=LKZAMZBX8To>
4. Резиновая революция. Производство синтетического каучука. Жизнь замечательных идей (ТК Россия-Культура) – http://www.youtube.com/watch?v=u8svQCf6Z_c
5. Кругосвет (Универсальная научно-популярная онлайн-энциклопедия) – http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/KAUCHUK.html
6. Занимательная химия – <http://www.kristallikov.net/page51.html>

Лекция 4. Химические волокна. Получение, свойства, применение

Химические волокна получают химической переработкой синтетических или природных высокомолекулярных соединений. Их делят на два вида: синтетические волокна, которые изготавливают из синтетических смол, и искусственные волокна – из природных полимеров, большей частью из целлюлозы.

Для получения прочных волокон необходимо, чтобы между соседними макромолекулами действовали значительные межмолекулярные силы притяжения. Такое возможно только в том случае, если макромолекулы имеют линейную структуру (или при наличии разветвленной структуры боковые цепи невелики) и расположены наиболее правильно, по возможности параллельно друг другу. Для достижения этого макромолекулы полимера должны быть, прежде всего, отделены друг от друга: полимер переводят в раствор (прядельный раствор) или получают его расплав.

4.1. Основные требования к волокнообразующим полимерам

Природные и синтетические полимеры для производства химических волокон должны отвечать ряду определенных требований, а именно:

1. Полимер должен иметь сравнительно высокую молекулярную массу, которая равна произведению молекулярной массы звена на степень полимеризации. Для полиамидов исходной степенью полимеризации является 100–200, для целлюлозы – 800–1000, для полипропилена – 7000–10 000.

2. Форма макромолекул должна быть асимметричной, с минимальным числом разветвлений и не должна иметь поперечных химических связей между макромолекулами. При наличии разветвлений прочность связей между макромолекулами ослабевает, и получить прочные волокна из таких полимеров не удастся. Кроме того, поперечные химические связи между макромолекулами препятствуют переводу таких полимеров в раствор или расплав, что является необходимым условием для получения волокон.

3. Полимер должен плавиться без разложения или же растворяться в доступных растворителях, удовлетворяющих ряду технических и экономических требований. Полученные растворы должны быть высококонцентрированными.

4. Сырье для получения полимеров должно быть легкодоступным, т. е. должна быть возможность организации промышленного производства полимера и необходимых вспомогательных материалов.

4.2. Развитие производства химических волокон

Значительное количество волокон используются в текстильной промышленности (ткани, одежда), а также для изготовления всевозможных технических тканей и изделий, высокопрочной кордной ткани, фильтровальных тканей, рыболовных снастей, веревок, канатов и т. д. Начиная с первой половины XX в. производство натурального волокна перестало удовлетворять все возрастающие потребности населения в текстильных товарах. Натуральные волокна для изготовления технических изделий часто непригодны, так как не обладают набором специфических свойств (высокой термостойкостью, прочностью, хемостойкостью, биостойкостью и т. д.). Само производство натуральных волокон весьма трудоемкое, долгое и дорогостоящее. Так, затраты в человеко-днях на производство 1 т волокна составляют для шерсти (мытой) – 400, для хлопка – 238. Поэтому для удовлетворения потребностей промышленности возникла необходимость в разработке способов массового промышленного получения волокон.

Упоминание о первых способах производства химических волокон относятся к концу XIX в. Так первое искусственное волокно было получено в производственных условиях из нитрата целлюлозы (*нитрошелк*) французским инженером Шардонне в 1884 г. Однако, этот метод не получил в дальнейшем широкого промышленного применения ввиду низкого качества продукции, взрывоопасности и высокой стоимости производства, а также необходимости сложной дополнительной обработки волокна (омыление нитрата целлюлозы) для придания ему негорючести. Выпуск волокна к 30-м годам XX в. повсеместно прекращен.

В 1899 г. было освоено производство нового вида искусственного волокна – медноаммиачного, получаемого, из растворов комплексного соединения целлюлозы и куприаммингидрата.

Производство медноаммиачного волокна развивалось быстрыми темпами благодаря разработке водного метода формования в воронках с вытяжкой позволяющего получать особо тонковолокнистую нить с приятным грифом. Однако в дальнейшем этот вид волокна не приобрел широкого, распространения. Причиной стала необходимость применения при его производстве дефицитной меди, которая полностью не регенерировалась. Кроме того, при появлении и усовершенствовании технологического процесса вискозного производства стало возможным получать такие же тонкие нити, как и медноаммиачные. Таким образом, основное преимущество медноаммиачной текстильной нити (тонковолокнистость) было утрачено. Удельный вес медноаммиачного волокна в общем производстве химических волокон в XX в. не превышает 1%. В мировой статистике выработка этого вида волокна учитывается вместе с вискозным.

В 1891–1894 гг. английские химики Кросс, Бивен и Бидль разработали новый метод формования искусственного волокна из растворов ксантогенатов целлюлозы (вискозные растворы), получивший широкое распространение и до настоящего времени являющийся основным методом производства искусственных волокон.

Начало промышленного выпуска вискозного волокна относится к 1905–1906 гг., когда были найдены подходящие составы осадительной ванны для формования волокна из вискозы. Дальнейшие усовершенствования вискозного метода (1912 г. и позже) привели к значительному улучшению качества получаемой нити и вслед за этим – к постепенному вытеснению других способов производства искусственного волокна. Этому способствовали доступность и дешевизна сырья (целлюлозы, едкого натра, сероуглерода, серной кислоты и др.), применяемого для производства вискозного волокна. Уже к началу первой мировой войны удельный вес этого вида волокна в общем производстве искусственных волокон достиг 60%, однако бурный рост производства вискозного волокна пришелся на 20-е годы XX в. Этому способствовало интенсивное развитие производства вискозного штапельного волокна, связанного с коренным изменением технологического процесса, модернизацией старого и созданием более совершенного оборудования, благодаря чему повысилось качество волокна и значительно уменьшилась его себестоимость.

История развития производства искусственных волокон в России началась еще в дореволюционное время. Под Москвой существовала небольшая полукустарная фабрика «Вискоза» г. Мытищи, которая выпускала всего лишь 400 кг волокна в сутки. К 1941 г. уже была создана крупная промышленность искусственных волокон. Вплоть до второй мировой войны удельный вес этого волокна держался на уровне 80–90%. В послевоенный период были не только восстановлены се разрушенные войной заводы, но началось строительство многих новых мощных предприятий химических волокон. Уже в 1948 г. был превзойден уровень производства 1941 г., и с каждым годом выпуск химических волокон продолжал увеличиваться. В последнее время при неуклонном росте абсолютного объема производства его удельный вес из-за появления новых видов синтетических волокон снижался и составил менее 10%. В России (некогда занимавшей 1-е место в мире по выпуску вискозного волокна) в настоящее время производство практически прекращено, равно как и в Белоруссии, где в 2012 г. получены последние партии вискозных комплексных нитей на предприятиях в г. Могилеве и Светлогорске.

По окончании первой мировой войны в целях использования производственных мощностей заводов, выпускающих ацетаты целлюлозы, началась выработка ацетатного волокна, которое благодаря приятному блеску и меньшей потере прочности в мокром состоянии вырабатывается и в настоящее время.

Все описанные выше волокна производятся из природных высокомолекулярных веществ (целлюлозы и ее производных). Но уже к концу 30-х годов XX в. началось производство волокон, вырабатываемых из синтетических полимеров. Такие волокна, в отличие от искусственных, были названы синтетическими. Особенно бурно промышленность синтетических волокон начинает развиваться в послевоенный период. К концу 1979 г. их удельный вес в мировом производстве химических волокон достиг 75,8%, в 2012 г. составил 91%.

Быстрому росту производства синтетических волокон в большой степени способствовали их специфические свойства по сравнению с натуральными волокнами. Так синтетические волокна обладают значительно большей прочностью, хорошей эластичностью и рядом других ценных свойств, которые позволили расширить области их применения для производства товаров народного потребления и в технике.

В настоящее время все технические ткани изготавливаются из химических волокон, что дает большой экономический эффект. Например, ходимость автомобильных шин при замене хлопчатобумажного каркаса химическими волокнами повысилась более чем вдвое. Срок службы рыболовных сетей, изготовленных из синтетических волокон, повысился в 2 раза, так как эти волокна не подвержены гниению. Подсчитано, что 1 т химических волокон при использовании их для производства технических изделий заменяет от 2,5 до 7 т натуральных волокон, в первую очередь хлопка.

В результате увеличения выработки синтетических волокон ожидаемо понизился удельный вес искусственных волокон. Наиболее быстрыми темпами развивается производство синтетических волокон – полиамидных (капрон, амид), полиэфирных (лавсан) и полиакрилонитрильных (нитрон), что объясняется их ценными свойствами (высокая прочность и эластичность, устойчивость к многократным деформациям и т. п.). Полиамидные и полиэфирные волокна выпускаются в виде текстильной и высокопрочнокордных нитей, волокна и моноплетей различной линейной плотности. Нитрон, обладающий шерстеподобными свойствами, выпускается главным образом в виде волокна.

Особенно большое значение имеют синтетические волокна для производств некоторых видов технических изделий, где они в ряде случаев являются незаменимыми (например, корд для авиационных и тяжелых грузовых пневматических шин, электроизоляционные материалы, фильтровальные ткани для химической промышленности, рыболовные сети и снасти и др.). Развитие промышленности химических волокон находится в прямой зависимости от наличия и доступности основных видов сырья, таких как древесина, нефть, уголь, природный газ и газы нефтепереработки.

Химические волокна перестали быть заменителями шелка и других естественных волокон (хлопка, шерсти), в современном мире они образуют совершенно новый класс волокон, имеющий самостоятельное значение.

В текстильной и трикотажной промышленности химические волокна применяются либо в чистом виде, либо в смеси с другими волокнами. Из них вырабатывают одежные, плательные, подкладочные, бельевые, декоративные и обивочные ткани, искусственные меха, ковры, чулки, белье, платья, верхнюю одежду трикотажные и другие изделия.

4.3. Классификация и способы получения химических волокон

4.3.1. Классификация волокон

Все многообразие волокнистого сырья, используемого в различных отраслях экономики для производства тканей бытового и технического назначения, трикотажа, ремней, сетей, для производства армированных пластиков подразделяется на две большие группы – нити и волокна.

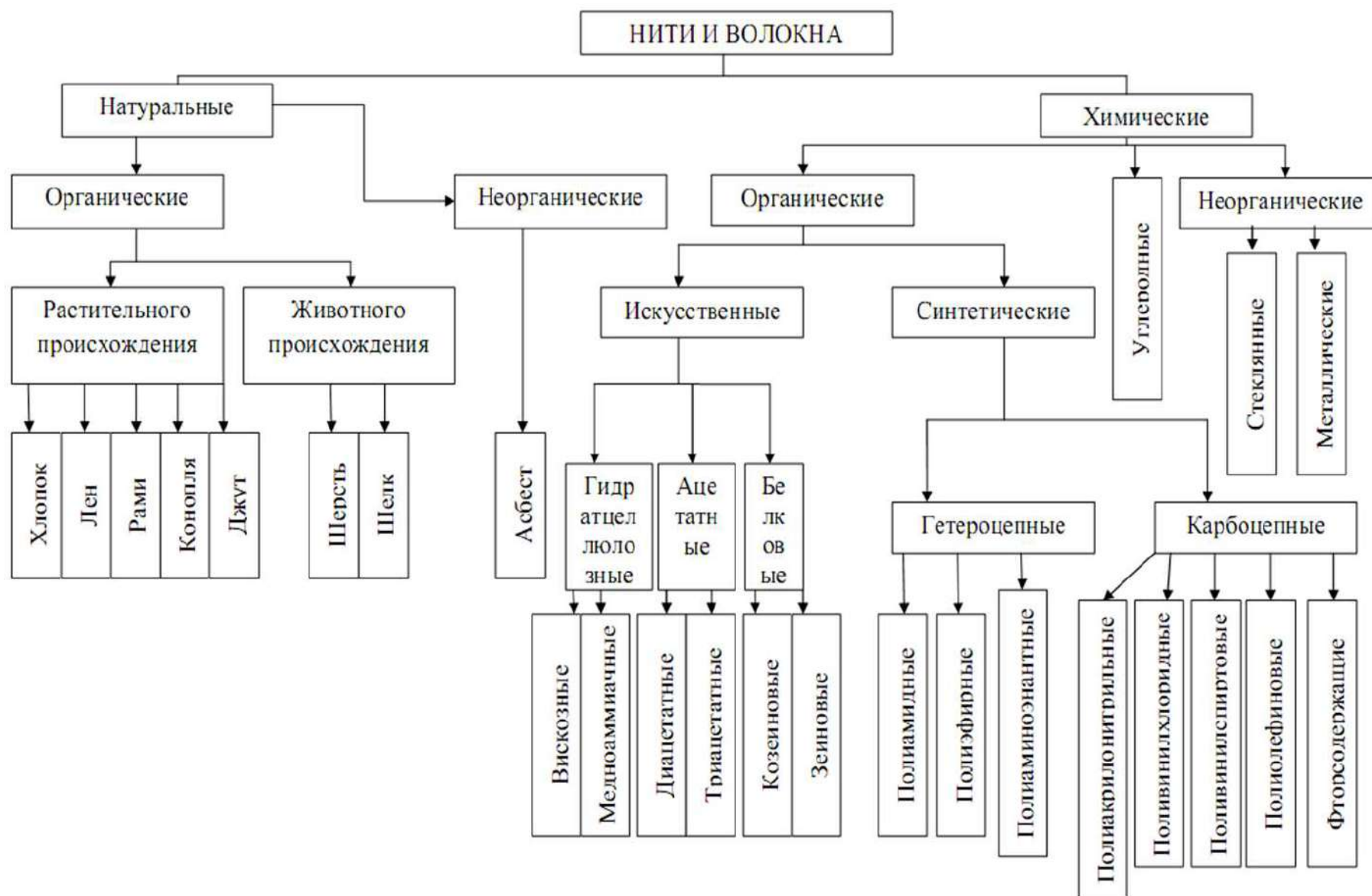
Нитью называется гибкое и прочное тело с малыми поперечными размерами, значительной длины, используемое для изготовления текстильных изделий.

Волокном называется протяженное тело, гибкое и прочное с малыми поперечными размерами, ограниченной длины, пригодное для изготовления пряжи, текстильных и технических изделий.

Волокна в зависимости от их происхождения подразделяются на натуральные и химические.

Натуральные волокна, образующиеся в природе без непосредственного участия человека, в зависимости от их состава могут быть разделены на органические (хлопок, шелк и т. д.) и неорганические (асбест). В свою очередь натуральные органические волокна и нити подразделяются на волокна и нити растительного и животного происхождения (см. схему).

В подгруппе растительного происхождения наиболее распространен хлопок (волокна, покрывающие семена хлопчатника) и лубяные волокна (лен, пенька, джут и др.).



Благодаря своим ценным эксплуатационным свойствам хлопок широко используется для выработки самых разнообразных тканей – от тончайших бельевых и плательных тканей до грубых технических тканей. Лен применяется в текстильной промышленности для получения такого же широкого ассортимента тканей (простынное полотно и грубые брезенты). Джут и другие лубяные волокна (пенька, рами) используются в основном для производства тары и канатных изделий.

Волокна и нити животного происхождения – шерсть, шёлк в основном используются для изготовления плательных и бельевых тканей, шерстяной верхней одежды и трикотажа. Изделия из шерсти и шелка отличаются красивым внешним видом, хорошей носкостью и другими ценными свойствами. Однако высокая стоимость, большие трудовые затраты при производстве волокон этих видов, а также ограниченность сырьевых ресурсов препятствуют их широкому применению.

Химические волокна получают в основном из природных и синтетических полимеров и в зависимости от природы исходного материала все виды химических волокон подразделяются на два класса: *искусственные* и *синтетические* (см. схему).

Искусственные волокна вырабатывают из природных высокомолекулярных соединений – целлюлозы и белков. Искусственные волокна подразделяются на три группы: гидратцеллюлозные, ацетатные и белковые.

Гидратцеллюлозные волокна. К этой группе относятся волокна из регенерированной целлюлозы. В зависимости от метода производства они подразделяются на вискозные и медноаммиачные.

Ацетатные волокна. При обработке целлюлозы смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида, получается ацетат целлюлозы (ацетилцеллюлоза) – растворимый в некоторых органических растворителях, например ацетоне. Волокна, получаемые из ацетилцеллюлозы, называются ацетатными. В отличие от вискозного и медноаммиачного, ацетатные волокна состоят из уксуснокислого эфира целлюлозы.

Белковые волокна. Производство этих волокон, вырабатываемых из белков молока казеина и зеина, а также из-за низкого качества и малой сырьевой базы не получило широкого развития.

Из всех искусственных волокон и нитей наибольшее распространение получили вискозные и ацетатные волокна.

Синтетические волокна производят из полимеров, получаемых промышленным способом – синтезом из низкомолекулярных соединений (мономеров). В зависимости от строения молекул синтетические волокна разделяются на две большие группы: гетероцепные и карбоцепные.

К гетероцепным относятся волокна, полученные из синтетических органических полимеров, макромолекулы которых построены из атомов углерода, кислорода, азота и других элементов. К этой наиболее

многочисленной группе относятся: полиамидные, полиэфирные и полиуретановые волокна.

Самые распространенные из вырабатываемых промышленностью в значительных объемах являются представители полиамидных волокон и нитей – капрон (найлон 6) и анид (найлон 6,6) и полиэфирных – лавсан (терилен).

Эти волокна в чистом виде и в смеси с другими в настоящее время широко применяются для изготовления одежды и белья, а также при производстве изделий, используемых в различных областях техники. Например, высокопрочные нити или ткани из капрона и нейлона применяются для изготовления каркаса автомобильных и авиационных резиновых шин.

К карбоцепным относятся волокна, вырабатываемые из синтетических органических соединений, основные цепи макромолекул которых состоят только из атомов углерода. Наиболее перспективными волокнами и нитями этой группы являются полиакрилонитрильные и полипропиленовые. Сырьем для получения исходных материалов для производства синтетических волокон и нитей служат продукты переработки каменного угля и нефти: этилен, ацетилен, бензол, фенол и т. п.

На схеме приведена классификация волокон и нитей, в основу которой положено их деление: по происхождению, способам производства и химическому составу. В качестве представителей отдельных групп приводятся только наиболее распространенные волокна, вырабатываемые в промышленных масштабах.

Приведенная классификация для синтетических волокон и нитей не является исчерпывающей, так как постоянно идет развитие химической науки и промышленности основного органического синтеза, в результате чего появляются новые волокнообразующие полимеры, а следовательно, и новые волокна.

Химические волокна, в зависимости от области использования, выпускаются в виде комплексных нитей, волокна, технического жгута и монопнитей.

Элементарной нитью называется одиночная нить, не делящаяся в продольном направлении без разрушения.

Комплексная нить состоит из двух и более элементарных нитей, соединенных между собой скручиванием или склеиванием. Такие нити можно непосредственно использовать для производства текстильных изделий.

Волокно (старое название – «штапельное волокно») представляет собой короткие отрезки (штапельки) большого числа элементарных нитей.

Технический жгут представляет собой комплекс большого числа продольно сложенных элементарных нитей, предназначенных для изготовления пряжи.

Мононить – одиночная нить, не делящаяся в продольном направлении без разрушения и пригодная для непосредственного использования в текстильных и технических изделиях.

Комплексные нити в свою очередь подразделяются на три группы: текстильные, технические и кордные. К текстильным относятся тонкие нити, используемые преимущественно для изготовления изделий народного потребления, к техническим – нити, используемые для изготовления технических изделий. К кордным (от французского слова *corde* – веревка) относятся толстые крученые нити повышенной прочности и крутки, применяемые для армирования резиновых технических изделий (шины, транспортные ленты и проч.).

4.3.2. Способы получения химических волокон

Технологический процесс получения химических волокон вне зависимости от вида применяемого исходного сырья делится на четыре стадии.

Первая стадия – получение исходного сырья, пригодного для производства химических волокон.

Для искусственных волокон, получаемых из полимеров естественного происхождения, первая стадия заключается в выделении полимеров в относительно чистом виде из материалов, имеющих в природе (например, производство целлюлозы из древесины, очистка хлопкового пуха, получение хлопковой целлюлозы и т. п.). Для синтетических волокон эта стадия заключается в синтезе исходного полимера из мономера.

Вторая стадия – приготовление прядильного раствора или расплава для формования волокна.

Для получения волокна из твердого полимера необходимо придать его макромолекулам большую подвижность в результате растворения, расплавления или размягчения полимера. Эта стадия является обязательной для технологического процесса в производстве основных видов химических волокон.

Некоторые полимеры не растворяются в доступных растворителях, а при плавлении разлагаются. Такие волокнообразующие материалы нагреванием переводят в пластичное (размягченное) состояние и затем формируют.

Если полимер не плавится и не размягчается без разложения, его переводят в раствор. Для этой цели подбирают приемлемый растворитель. Многие полимеры растворяются в ацетоне, метаноле и других растворителях. Для перевода некоторых полимеров (например, целлюлозы) в раствор предварительно получают соответствующие производные соединения, способные растворяться в общедоступных растворителях. Например,

при производстве вискозного волокна прядильный раствор получают путем растворения ксантогената целлюлозы в щелочи.

Третья стадия – формирование волокна (ранее называлось прядением) – является наиболее ответственной при производстве химических волокон. На этой стадии прядильный раствор или расплав полимера в зависимости от способа формирования (1 на рис. 10) продавливается через фильеру с отверстиями, диаметр которых колеблется в пределах 40–900 мкм (3 на рис. 10).

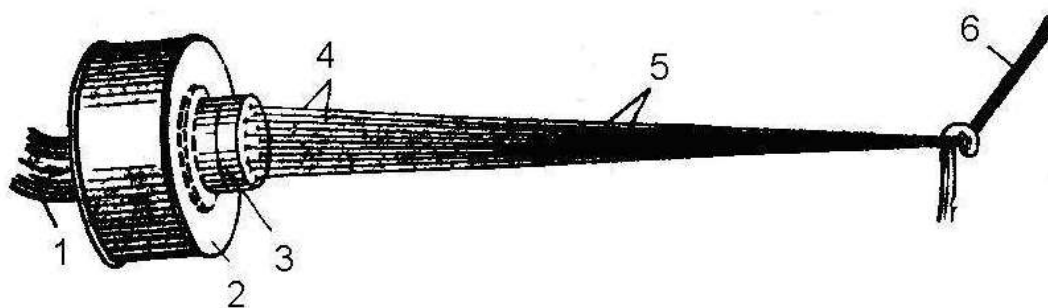


Рис. 10. Схема формирования волокна:

- 1 – подача прядильного раствора; 2 – гайка крепления фильеры к червячному механизму; 3 – фильера; 4 – струйки прядильного раствора; 5 – элементарные нити; 6 – комплексная нить

Тончайшие струйки прядильного раствора (4 на рис. 10) коагулируют (отверждаются) в осадительной ванне (способ мокрого формирования из раствора), затвердевают после испарения растворителей (способ сухого формирования из раствора), или затвердевают на воздухе, переходя из расплавленного состояния в твердое (способ формирования из расплава), и превращаются в отдельные элементарные нити (5 на рис. 10). Полученные таким образом тонкие нити большой длины, соединенные в один пучок, образуют комплексную нить (6 на рис. 10), которая проходит через направляющую деталь, для увеличения прочности подвергается вытягиванию и далее подается на приемное приспособление.

Четвертая стадия заключается в проведении различных химических и механических операций, которым подвергают нить для отделки и сообщения ей определенных свойств, необходимых для дальнейшей переработки на текстильных предприятиях.

Большинство синтетических волокон после формирования подвергается холодному или горячему вытягиванию. Этот процесс сопровождается глубокими структурными изменениями волокна, в результате которых значительно повышается прочность при одновременном уменьшении удлинения волокна.

Другим процессом, характерным для большинства синтетических волокон, является термофиксация (нагревание уже готовой нити), при которой

в нити значительно снимается внутреннее напряжение. После термофиксации нить сохраняет свои первоначальные размеры и форму в процессе дальнейшего производства и эксплуатации (например, не усаживается при горячих мокрых обработках, не раскручивается и не теряет извитости).

Сформованная нить в большинстве случаев не может быть непосредственно использована для производства тканей и трикотажных изделий. Для того чтобы нить подготовить к переработке на ткацких и трикотажных предприятиях, проводится её химическая обработка специальными препаратами (красители, стабилизаторы, отбелка и т. п.).

4.4. Свойства и методы испытаний химических волокон

Эксплуатационные свойства химических волокон, их потребительская ценность определяется совокупностью ряда качественных показателей волокон, их физико-механическими и гигиеническими характеристиками.

В зависимости от области использования к химическим волокнам предъявляются различные требования, которые можно разделить на две основные группы: требования к волокнам, применяемым в текстильных изделиях, используемых человеком в повседневной жизни, и требования к волокнам, используемым в технических изделиях.

Специфичными для первой группы волокон являются следующие требования:

- 1) гигроскопичность (влажность), обеспечивающая комфортность изделий при их носке;
- 2) сохранение разрывной нагрузки и разрывного удлинения в мокром состоянии;
- 3) устойчивость к истиранию и сминанию;
- 4) способность к равномерному и глубокому окрашиванию;
- 5) низкая электризуемость;
- 6) хороший внешний вид.

К специфичным требованиям, предъявляемым к волокнам второй группы, следует отнести:

- 1) высокую разрывную нагрузку в сухом и мокром состоянии;
- 2) высокий начальный модуль (модуль упругости нити определяется нагрузкой, выраженной в кг/мм^2 (или в г/денье), которая необходима для того, чтобы произошло удлинение нити на 1% первоначальной длины);
- 3) устойчивость к многократным деформациям, а также усталостную прочность волокна;
- 4) стойкость к высоким и низким температурам и атмосферным воздействиям.

Для обеих групп важным является требование к равномерности физико-механических показателей по всей длине нити. Это относится к таким показателям волокон как:

- линейная плотность (толщина);
- относительные разрывная нагрузка и разрывное удлинение в сухом и мокром состоянии;
- крутка нити.

4.4.1. Линейная плотность (толщина) волокон

Химические волокна имеют относительно небольшой диаметр (10–30 мкм), форма поперечного сечения нитей в ряде случаев не круглая, поэтому прямое определение поперечных размеров нитей представляет серьезные затруднения. В России для выражения условной толщины нити принят термин «линейная плотность», которая характеризуется массой нити приходящейся на 1 км длины и выражается в текс (Т).

$$T = \frac{g \cdot 1000}{L},$$

где g – масса нити (г.), L – длина нити (м.).

Другими словами, 1 текс обозначает массу (в г) нити длиной 1000 м. Так, например, если линейная плотность нити равна 3,33 текс, это значит, что масса нити длиной 1 км составляет 3,33 г. Линейную плотность нитей менее 1 текс можно выражать в миллитекс (мтекс), а более 1000 текс – в килотекс (ктекс).

Комплексные нити, состоящие из элементарных нитей линейной плотности 0,44 текс и больше, называют грубоволокнистыми от 0,44 до 0,22 включительно – средневолокнистыми и от 0,22 ниже – тонковолокнистыми.

В настоящее время промышленностью освоен выпуск тончайших химических волокон (0,11–0,083 текс).

В России до 1968 г. линейную плотность нитей характеризовали номером (N), который представляет собой отношение длины нити (в м) к его массе (в г).

За рубежом для характеристики линейной плотности нитей применяют показатель титр. Титр T_d – масса (в г) нити длиной 9000 м или масса (в денье; денье = 0,05 г) нити длиной 450 м.

Для перевода толщины нитей из разных систем в систему текс можно воспользоваться следующими соотношениями:

$$T = \frac{1000}{N}; \quad T = \frac{T_d}{9}; \quad N = \frac{9000}{T_d}$$

Зная общую линейную плотность комплексной нити, можно легко определить линейную плотность отдельных элементарных нитей, из которых она состоит. Для этого достаточно линейную плотность комплексной нити (в текс) разделить на число элементарных нитей.

Пример. Вискозное волокно получают на прядильной машине в виде толстого длинного жгута, состоящего из большого числа нитей, который в последующем разрезают на небольшие отрезки (штапельки). Определить линейную плотность волокна (в текс), если известно, что масса отрезка жгута длиной 12 м, состоящего из 1600 нитей, равна 70 г.

Вначале определяем линейную плотность жгута:

$$T_{\text{ж}} = \frac{70 * 1000}{12} = 5833 \text{ текс}$$

затем полученную величину делим на число нитей:

$$T = \frac{5833}{1600} = 3,65 \text{ текс}$$

4.5. Вискозное производство

Одним из основных видов искусственных волокон являются вискозные волокна. В настоящее время на долю вискозных волокон приходится до 10% всех выпускаемых в мире химических волокон.

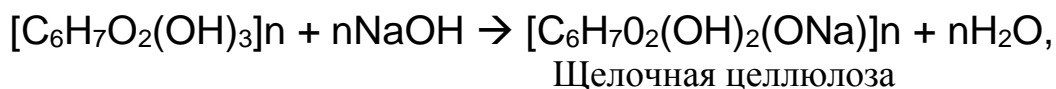
Во второй половине XX в. произошел резкий спад выпуска вискозных волокон, что было связано с возросшими требованиями к безопасности вискозного производства. Ужесточились государственные законы по охране воздушного и водного бассейнов, что привело к необходимости дополнительных капитальных вложений в газо- и водоочистные сооружения, а, следовательно, к снижению прибыли от производства вискозных волокон.

Таким образом, повысились требования к качеству исходного сырья для производства вискозных волокон, что способствовало более стабильному ведению технологического процесса, снижению обрывности нити на технологических переходах и, следовательно, уменьшению выделения вредных веществ, как в рабочее пространство производственных помещений, так и в сбрасываемые в водоемы технологические стоки.

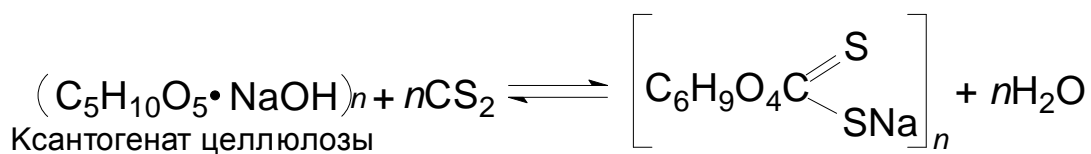
Промышленностью искусственных волокон выпускается вискозное волокно, текстильные и кордные нити, вискозный жгут, целлюлозная пленка (целлофан). Вискозные производства потребляют значительные количества сырья, вспомогательных материалов, тепловой и электрической энергии.

К основным видам сырья относятся целлюлоза, едкий натр, сероуглерод и серная кислота.

В качестве сырья применяется подвергнутая отбелке древесная сульфитная целлюлоза, содержащая 88–94% целлюлозы и 5–11% гемицеллюлоз, которая поступает в виде листов, похожих на картон, которые пропитываются 18% раствором едкого натра в ваннах-прессах или в котлах с мешалками (непрерывный способ), в которых протекает процесс мерсеризации, заключающийся в образовании щелочной целлюлозы, ее набухании и переходе в раствор гемицеллюлоз:



Далее листы гидравлически отжимают между отжимными валами, измельчают в кусочки, которые загружают в медленно вращающиеся трубы, установленные под небольшим углом к горизонту. При медленном (~24 ч) перемещении массы вдоль трубы при 25–30 °С протекает процесс предварительного созревания (предсозревания), заключающийся в разрыве цепей макромолекул вследствие окисления кислородом воздуха. При этом степень полимеризации снижается с 800–1000 у исходной целлюлозы до ~500, что необходимо для получения вязкого раствора ксантогената. Затем щелочную целлюлозу обрабатывают сероуглеродом в смесителе при 25–30 °С в течение 1,5–2 ч, где и происходит ксантогенирование – образование ксантогената целлюлозы:



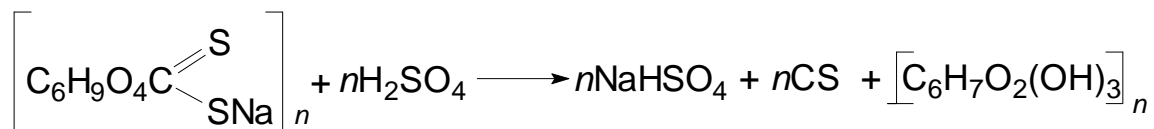
который затем растворяют в 6–7% растворе едкого натра. Полученный вязкий темно-желтый раствор называется вискозой. Этот способ применяют для получения вискозы, предназначенной для выработки шелка.

При получении же кордного и штапельного волокна применяют ускоренный способ Е. М. Могилевского, по которому все рассмотренные выше процессы протекают в одном вискозном аппарате (сокращенно – ВА), снабженного мешалкой. Мерсеризацию нарезанной на кусочки целлюлозы проводят при 50–60° С в течении 2–3 ч, здесь же одновременно происходит предсозревание, а затем получают ксантогенат без отжима от раствора щелочи и растворяют.

Далее происходит процесс созревания вискозы, раствор выдерживается 30–45 часов при температуре 15°С, в результате которого протекает гидролиз групп – OCSSNa, с превращением их в группы –ОН. Созревание необходимо для понижения устойчивости раствора к коагулирующему действию электролитов при формировании волокна. Во время созревания вискоза несколько раз фильтруется через ткань под давлением

и освобождается от пузырьков воздуха выдерживанием в баках под вакуумом (для избегания обрыва формирующего волокна).

Формуют вискозное волокно по мокрому способу: струйки вискозы из фильеры поступают в осадительную ванну – водный раствор, содержащий 10%–12% серной кислоты, 20–24% сульфата натрия и 1,5–2% сульфата цинка, с температурой 45–50°С. При действии электролитов ксантогенат коагулирует, образуя волокна, одновременно происходит его омылением, в итоге целлюлоза регенерируется:

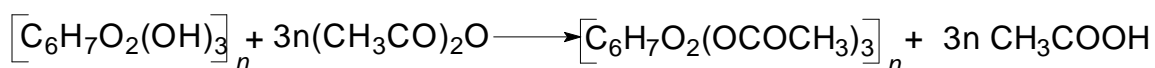


Вискоза подается прядильным насосиком и продавливается в фильтр-палец, где она повторно фильтруется через ткань, намотанную на палец, затем по стеклянной трубке-червяку вискоза входит в фильеру из сплава платины с иридием или из тантала и со скоростью 60–80 м/мин поступает из нее в ванну. Волокна соединяются в нить шелка, которая через диск и стеклянную воронку, непрерывно опускающуюся и поднимающуюся, входит в быстро вращающуюся кружку центрифуги из пластмассы, нить закручивается и укладывается на ее стенки, образуя кулич. Помимо центрифугальной прядильной машины, применяются так же бобинные, в которых некрученная нить наматывается на бобины, причем на пути она иногда вытягивается, проходя через два диска, вращающиеся с различной скоростью.

Полученные нити подвергают дополнительным операциям: вытягиванию, термофиксации, кручению, окрашиванию, и только после этого отправляют на ткацкие и текстильные предприятия.

4.6. Другие виды синтетических волокон

Ацетатное волокно. Сырьем для получения ацетатного волокна служит хлопковая целлюлоза в виде пуха. Целлюлозу ацетируют действием уксусного ангидрида в присутствии катализатора серной кислоты и получают сложный эфир – триацетилцеллюлозу:

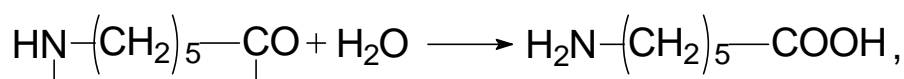


Триацетилцеллюлоза

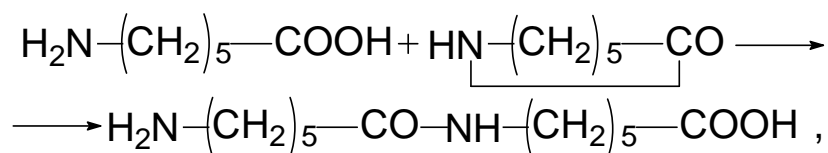
Прядильный раствор получают растворением ацетилцеллюлозы в смеси ацетона (85%) и этилового спирта (15%) при 45–50° С, а затем несколько раз фильтруют через марлю под давлением. Формуют ацетатное волокно из

раствора сухим способом: раствор подается через фильтр-палец и червяк в фильеру, выходящие из нее струйки попадают в шахту, где затвердевают вследствие испарения растворителя током теплого воздуха, при этом пары ацетона улавливают активированным углем.

Синтетическое волокно **капрон** получают формованием из расплава синтетической смолы, называемой поликапролактамом, который получают ступенчатой полимеризацией капролактама, протекающей в присутствии небольшого количества активатора – воды (1–5%) и стабилизатора (уксусной кислоты для ацетилирования концевых групп NH_2) при нагревании до 240–260 °С в течение 8–10 ч. Сначала происходит образование из капролактама и воды ϵ -аминокапроновой кислоты:



затем она взаимодействует с капролактамом с образованием димера:



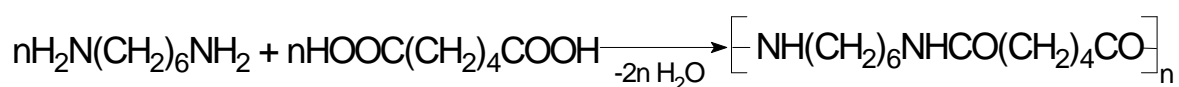
который снова присоединяет капролактама, и т. д. Чем больше добавлено стабилизатора, тем меньше молекулярная масса полимера. Реакция является обратимой, поэтому в полимере всегда содержится небольшое количество мономера, димера и тримера (до 10%). Полученный поликапролактама $(-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-)_n$ с молекулярной массой 15000–25000 принадлежит к термопластичным полиамидным смолам. Это гетероцепные высокомолекулярные соединения с линейной структурой молекул, в цепи которых полиметиленовые цепочки $(-\text{CH}_2-)_n$ связаны амидными группами $-\text{CO}-\text{NH}-$, такие же группы (пептидные связи) содержатся в молекулах белков, например в фиброине шелка и в кератине шерсти, чем и обуславливается сходство свойств этих природных волокон с полиамидными волокнами.

Далее полимер плавится в атмосфере азота, соприкасаясь с решеткой, а расплав стекает в щели между трубами змеевика и подается прядильным насосиком под давлением 30–60 ат для очистки через слой кварцевого песка. Затем расплав поступает через фильеру из нержавеющей жароупорной стали со скоростью 500–1000 м/мин в шахту. Затвердевшие волокна соединяются здесь в нить, которая проходит по дискам и наматывается на бобину, а затем подвергается кручению и одновременно вытягивается (в 3–5 раз), после этого ее подвергают промывке и сушке. При получении штапельного капронового волокна (число отверстий в фильере больше) нити, выходящие из всех фильер одной прядильной машины (число фильер доходит до 50–150), собираются в один жгут, который вытягивается, режется на штапельки, после чего волокно промывается

и высушивается. Добавление 15–20% штапельного волокна к хлопку или к шерсти перед их прядением значительно увеличивает срок службы получаемых изделий.

Поликапролактam применяется также в качестве ценной пластмассы, из которой выдавливанием и литьем под давлением изготавливают различные детали машин.

В меньших количествах вырабатываются другие полиамидные волокна – анид и энант. Волокно анид (найлон) формируется из расплава полиамидной смолы, получаемой совместной поликонденсацией эквимольных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, применяемых в виде их соли (соль АГ), при 280 °С в вакууме с удалением образующихся паров воды:



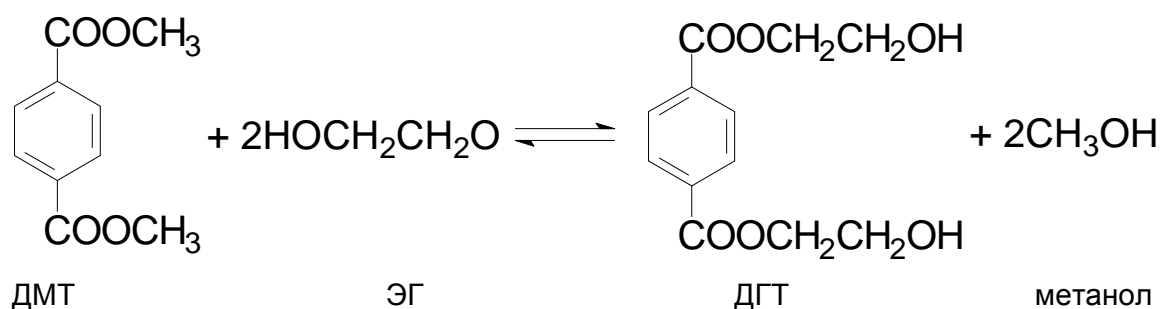
Гексаметилендиамин Адипиновая
кислота

Волокно *энант* получают из смолы, образующейся при поликонденсации β-аминоэнантовой кислоты:

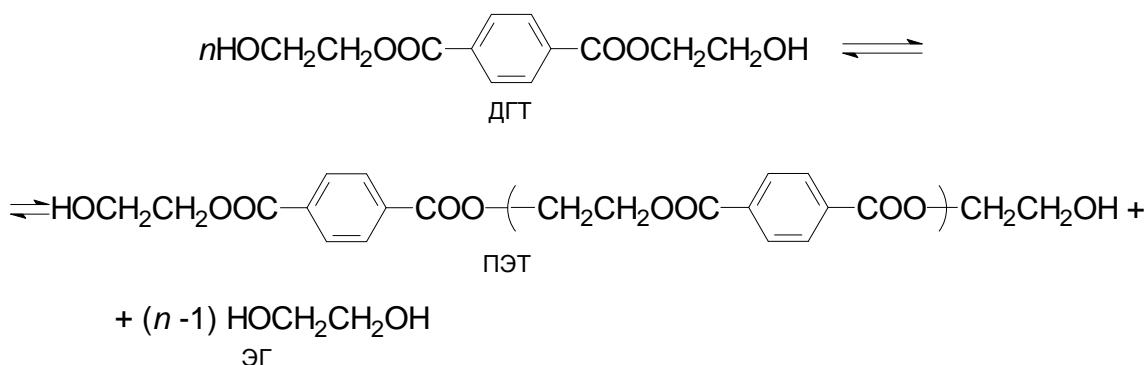


Вследствие практически полного протекания поликонденсации эти смолы водой не обрабатывают.

Волокно *лавсан* формируется из расплава синтетической смолы полиэтилентерефталата, относящейся к гетероцепным полиэфирным смолам, молекулы которых содержат в цепи группу COO–. Исходными веществами для получения полиэтилентерефталата являются этиленгликоль (ЭГ) и диметиловый эфир терефталевой кислоты – ДМТ (окислением п-ксилолан–CH₃C₆H₄CH₃ получают терефталевую кислоту, а ее этерификацией – эфир). Реакция идет в присутствии катализатора – ацетата кобальта с трехокисью сурьмы или бензоата железа (II). В результате реакции переэтерификации образуется дигликолевый эфир терефталевой кислоты (ДГТ):

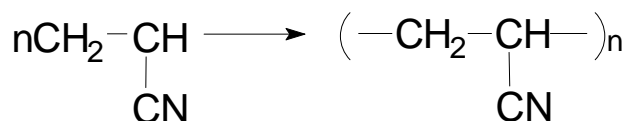


ДГТ подвергается поликонденсации в вакууме (при давлении 53,2–133 Па) при 270–290 °С с выделением этиленгликоля, отгоняемого из аппарата:



Волокно лавсан формуют из расплава так же, как и полиамидные волокна, с последующим вытягиванием в 4–5 раз при нагревании. Выдавливанием с последующим вытягиванием получают из смолы пленку высокой прочности, применяемую в качестве электроизоляции, а также в парниках и теплицах.

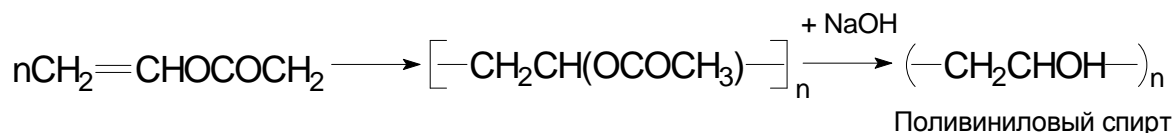
Волокно **нитрон** производят из карбоцепного полимера полиакрилонитрила, который получают цепной полимеризацией акрилонитрила:



Волокно формуют из раствора в диметилформамиде по мокрому способу: струйки раствора поступают в осадительную ванну из 40–60% водного раствора диметилформамида при 10 °С, где они превращаются в волокна, а затем вытягиваются в 6–10 раз в горячем 25-процентном растворе диметилформамида. Таким способом преимущественно вырабатывается штапельное волокно.

В настоящее время появилось производство новых видов карбоцепных синтетических волокон. Например, полипропиленовое волокно получается формованием из расплава изотактического полипропилена с добавлением стабилизаторов на прядильной или специальной шнек-машине с последующим вытягиванием в 5–10 раз при нагревании до 120 °С. В результате внедрения и развития производства этого волокна, оно стало одним из самых дешевых синтетических волокон.

Поливинилспиртовое волокно – «винол» производят из поливинилового спирта, который получают омылением поливинилацетата (продукта цепной полимеризации винилацетата):



в метанольном растворе, содержащем едкий натр, затем выделенный спирт высушивают. Благодаря большому числу гидрофильных групп–ОН в молекуле полимер хорошо растворяется в воде.

Волокна формируют из водного раствора по мокрому способу, при этом осадительной ванной служит концентрированный раствор сульфата натрия, в котором полимер нерастворим. Волокно промывают, но не до полного удаления соли, вытягивают в 4–6 раз при 160–180 °С и нагревают до 220 °С, после этого оно становится нерастворимым в холодной воде вследствие увеличения степени кристалличности. После обработки раствором формальдегида в присутствии серной кислоты, при которой происходит образование ацеталей с участием лишь некоторых групп –ОН, осуществляется сшивание линейных макромолекул. В результате волокно становится нерастворимым в горячей воде, но благодаря наличию значительного числа сохранившихся гидроксильных групп в молекуле, в отличие от всех остальных (гидрофобных) синтетических волокон, виол обладает способностью поглощать, подобно хлопковому волокну, влагу, что важно для бельевых тканей.

В заключении, проводя сравнение важнейших свойств природных, искусственных и синтетических волокон, можно сделать следующие выводы:

1. Искусственные волокна уступают по прочности, но более эластичны и близки к натуральным волокнам. У тканей из вискозного и ацетатного волокна красивый вид и блеск, что делает их сходными с шелком. Ткани из них не мнутся. Высокопрочная вискозная кордная нить близка по свойствам к нити из полиамидных волокон.

2. Синтетические волокна значительно превосходят природные (натуральные), близки по этим свойствам к стали, устойчивы к микроорганизмам. Например, полиамидные волокна устойчивы к истиранию.

Вопросы для самопроверки

1. Чем характеризуется строение волокон?
2. Как достигается упорядоченное расположение молекул в волокнах?
3. В чем сходство и различия натурального, искусственного и синтетического волокна?
4. Расскажите о производстве искусственного вискозного волокна.
5. В чем сходство и различие в строении и свойствах капрона и белков?

6. Почему рыболовные сети предпочитают готовить из синтетического волокна? Какого именно?

7. Волокно анид (нейлон) получают из продукта поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Составьте уравнение этой реакции поликонденсации.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.
3. Юркевич, В. В. Технология производства химических волокон / В. В. Юркевич, А. Б. Пакшвер. – Москва : Химия, 1987. – 304 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Химические волокна – <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/805.html>
2. Животные в истории. Тутовый шелкопряд (научно-популярный фильм) – http://www.youtube.com/watch?v=K7BCK5_zKG8
3. Капрон (учебный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=ZZWZeezMqYQ>
4. Поверхности будущего. Одежда из искусственных материалов. – <http://www.youtube.com/watch?v=VaDj5SIxe4Y>
5. Как производят синтетическую нить (предприятие холдинга РТ-Химкомпозит – ВНИИСВ) – <http://www.youtube.com/watch?v=5NsZQMrS8Kw>
6. Лавсан и нитрон (учебный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=gPBh85ts7C4>
7. Вискоза (научно-популярный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=7zsU-fNmDX8>

Лекция 5. Синтетические смолы и пластмассы

5.1. Состав, свойства и применение пластмасс

Пластическими массами (сокращенно пластмассами) называются материалы, получаемые из смесей, состоящих из органических веществ, называемых связующими веществами и добавок: наполнителей, пластификаторов, красителей, стабилизаторов и т. д. Пластмассы пластичны только во время формования, готовые изделия из них тверды, прочны на разрыв, не пластичны и практически не обладают эластичностью.

Связующими веществами чаще всего являются высокомолекулярные органические или элементоорганические соединения – синтетические смолы (~90% по весу), которые по своим свойствам и условиям переработки в изделия разделяются на две группы.

Термопластичные смолы – полимеры с линейной структурой, находящиеся в стеклообразном (или в кристаллическом) состоянии. В результате нагрева (обычно до 80–100 °С, реже до 150–200 °С) они переходят сначала в высокоэластическое, а затем в вязко-текучее состояние, приобретая пластичность. После охлаждения смола затвердевает, причем такие переходы из одного состояния в другое можно осуществлять много раз, так как они не сопровождаются какими-либо химическими превращениями. Из многих термопластичных смол производят изделия без добавления пластификаторов, наполнителей и других составных частей смеси. В этом случае понятия «пластмасса» и «синтетическая смола» совпадают между собой.

Термореактивные смолы – полимеры чаще всего с линейной структурой, при нагревании которых происходят химические реакции, приводящие к «сшиванию» линейных макромолекул и к возникновению сетчатой, а затем и трехмерной структуры. В результате полимер становится неплавким и не растворимым ни в одном растворителе. Его твердость и механическая прочность практически не изменяются при нагревании, дальнейший нагрев приводит к разложению полимера. Однократный процесс нагрева термореактивных смол является необратимым процессом и называется отверждением. Иногда для его протекания, кроме нагревания в смесь необходимо вводить химические реагенты – *отвердители*.

В качестве наполнителей в пластмассах применяются чаще всего порошки древесной муки, графита, гипса, каолина, кремнезема в виде кварцевой муки и песка, кизельгура; волокна (асбест, отходы хлопка, стеклянное волокно, кусочки тканей) или слоистые материалы (бумага, древесный шпон, хлопчатобумажные ткани, ткани из стекловолокна). При этом наполнители обычно не обладают пластичностью и служат для улучшения

свойств пластмасс: повышают твердость и прочность на разрыв, или устойчивость к истиранию, придают стойкость к действию органических растворителей, кислот и т. д. Кроме того, при их введении уменьшается содержание связующего вещества, обычно наиболее дорогой составной части смеси, тем самым снижая себестоимость изделий.

Пластификаторы – вещества, увеличивающие пластичность смеси и облегчающие формование из нее изделий. Повышение пластичности является следствием внедрения небольших молекул пластификатора между цепными молекулами полимера, что приводит к уменьшению межмолекулярных сил притяжения между макромолекулами, и в целом к уменьшению вязкости смеси. Пластификаторы представляют собой жидкости с высокой температурой кипения, обычно выше 250 °С. Здесь применяются полные сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот:

фталаты, $C_6H_4-(COOH)_2$, адипинаты $ROOC(CH_2)_4COOR$,

себацинаты $ROOC(CH_2)_8COOR$ (во всех случаях $R=C_4H_9$ или C_8H_{17}), а также полные сложные эфиры фосфорной кислоты, например, с крезолом – трикрезилфосфат $(RO)_3PO(R=CH_3C_6H_4-)$.

Красители – органические или неорганические пигменты.

Растворители – ацетон, спирт, бензол, бензин служат для снижения вязкости, при формовании они испаряются.

Стабилизаторы – вещества, затрудняющие протекание реакций деструкции полимера: разложения, окисления, конденсации полимера под действием света, кислорода воздуха и других факторов, приводящих к ухудшению внешнего вида пластмассы, снижению ее прочности и т. д.

Быстрый рост производства пластмасс объясняется их физико-механическими свойствами, прежде всего плотностью, которая составляет от 0,9 до 1,4 г/см³, это в среднем в 2,3 раза легче алюминия или в 6,5 раза легче стали, что позволяет использовать детали и изделия из них как замену металлическим в производстве транспортных средств (самолеты, автомашины, троллейбусы и другие средства транспорта). Во время формования изделий методом вспенивания смеси полимера за счет выделения из нее газа (N_2 , CO_2) получают так называемые пенопласты (фенопласты), напоминающие собой застывшую пену, которые имеют плотность значительно меньше, чем у пробки (до 0,01 г/см³). Такие легкие, но при этом прочные материалы не могут быть получены из природного сырья. К ценным свойствам таких материалов относится прекрасная тепло- и звукоизоляция, благодаря которым их применяют в строительстве, в холодильных установках (в том числе в бытовых), для изготовления непотопляемых лодок и судов, сидений в автомашинах и т. д.

Высокая механическая прочность пластмасс позволяет применять их вместо металлов в машиностроении, что приводит к значительному

снижению веса деталей машин и экономии цветных металлов. Особенно высокую прочность, доходящую до прочности стали, но при этом обладающие меньшей массой имеют углепластики и стеклопластики. Углепластики (или карбон, карбонопластики, от англ. *carbon* – углерод) – полимерные композиционные материалы, состоящие из переплетённых нитей углеродного волокна, расположенных в матрице из полимерных (например, эпоксидных) смол (плотность – от 1450 кг/м³ до 2000 кг/м³). Карбон по удельным характеристикам превосходит высокопрочную сталь, например, хромоникелевую легированную конструкционную сталь. В настоящее время при отсутствии необходимости получения максимальных характеристик этот материал применяют в качестве усиливающих дополнений в основном материале конструкции. Основой стеклопластиков является стеклянное волокно, рубленое на части или в виде кусков ткани или матов, нити которого скреплены эпоксидной, полиэфирной или другой смолой. Они являются армированными пластмассами (название – по аналогии со стальной арматурой железобетона, выполняющей ту же функцию, что и стеклянное волокно), в частности из них производят методом прессования кузова автомашин, детали самолетов, корпуса моторных лодок и катеров, трубы и т. д.

Основным преимуществом использования пластмасс является отсутствие дополнительной механической обработки при изготовлении изделий, поэтому отсутствуют отходы (в виде стружки). Пластмассы не подвержены коррозии, как металлы, благодаря этому они нашли применение в машиностроении, а также для изготовления насосов, труб, кранов и т. д.; в химической и пищевой промышленности – для получения из них тары и упаковочных материалов для пищевых продуктов и т. д.; в медицине – в качестве хирургических нитей, протезов зубов и костей, инструментов и приборов. Электроизоляционные свойства делают пластмассы незаменимыми материалами в радиотехнике, телевидении и электротехнике для изготовления различных деталей аппаратов и приборов, а также оболочек электрических проводов и кабелей. Красивый внешний вид изделий, не требующих дополнительной отделки после изготовления, способность окрашиваться во всей массе в процессе производства позволили применять их для изготовления предметов бытового назначения – посуды, мебели, ламп, сумок, портфелей, обуви, плащей, а также в строительстве в качестве стальных панелей, линолеума, моющихся обоев и т. п.

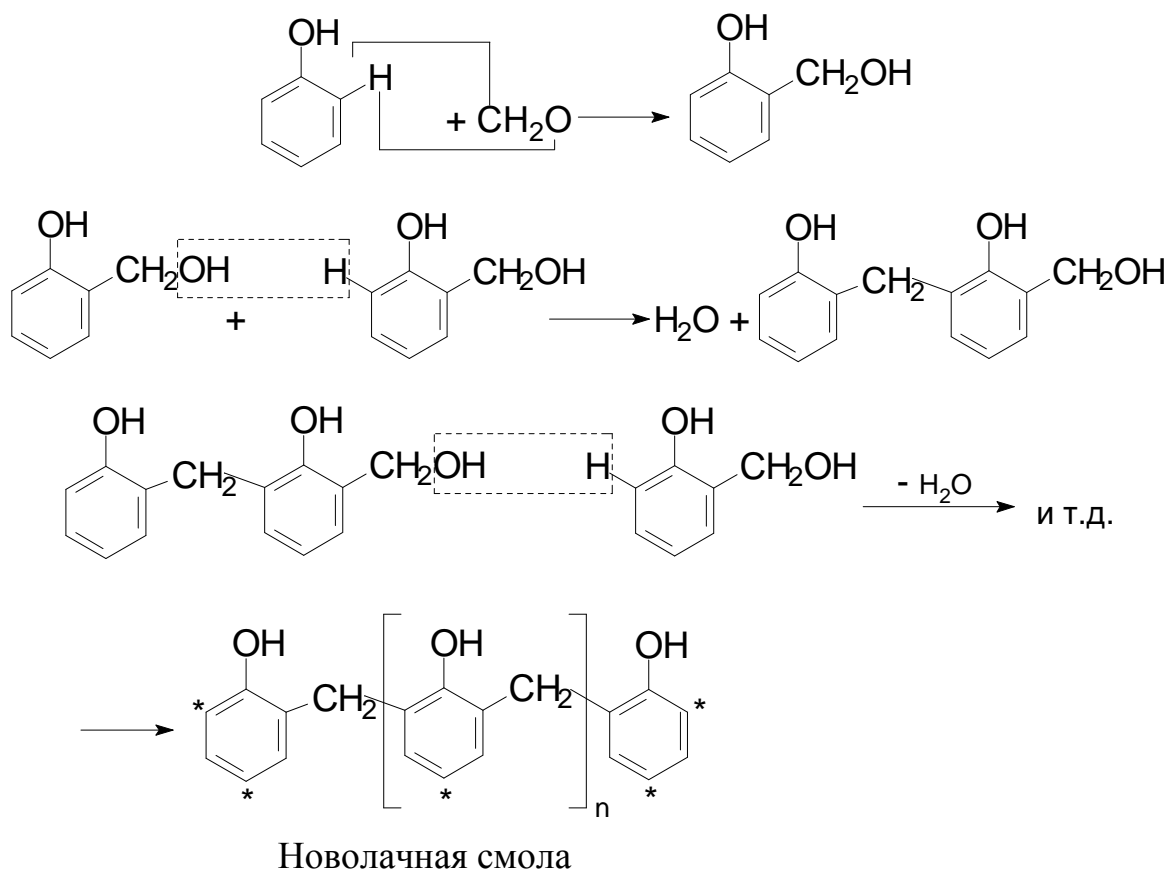
Существующая сырьевая база для пластмасс неограниченна, так как они производятся из доступных и дешевых продуктов органического синтеза. В конечном счете, исходным сырьем для них служит нефть, природный газ и уголь. Строительство предприятий как для производства синтетических смол, так и для переработки их в изделия из пластмасс не требует больших капитальных затрат и быстро окупается.

5.2. Фенолоформальдегидные смолы и пластмассы на их основе (фенопласты)

Фенолоформальдегидные смолы – это карбоцепные соединения, получаемые поликонденсацией фенола (а также его гомологов – крезолов, ксиленолов) с формальдегидом в присутствии катализаторов. Эти смолы впервые получил А. Байер в 1872 г., но промышленное производство их было начато Л. Бэкелендом лишь в 1907 г., а в России – Г. С. Петровым в 1912 г.

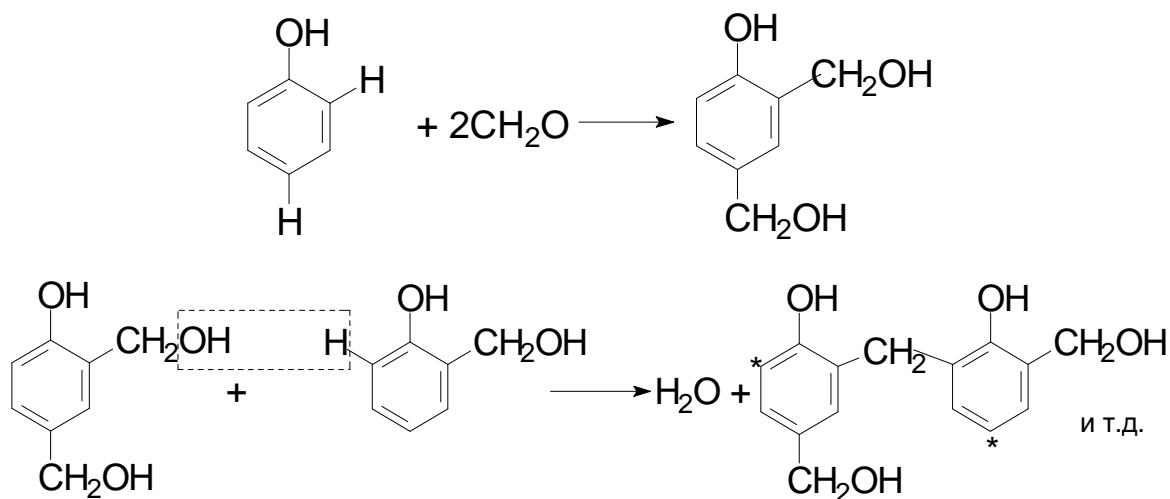
В зависимости от соотношения фенола и формальдегида, а также от природы добавляемого катализатора можно получить два типа смол: новолачные или резольные.

Новолачные смолы образуются при небольшом избытке фенола (7 моль фенола, 6 моль формальдегида) с применением в качестве катализатора соляной кислоты, реже щавелевой при $\text{pH} \sim 1,5\text{--}2,2$. Образование новолачной смолы происходит в результате взаимодействия фенола с формальдегидом по следующей схеме: при нагревании образуется преимущественно о-оксибензиловый спирт (наряду с ним и п-изомер), молекулы которого далее конденсируются друг с другом и с молекулами фенола с выделением воды:

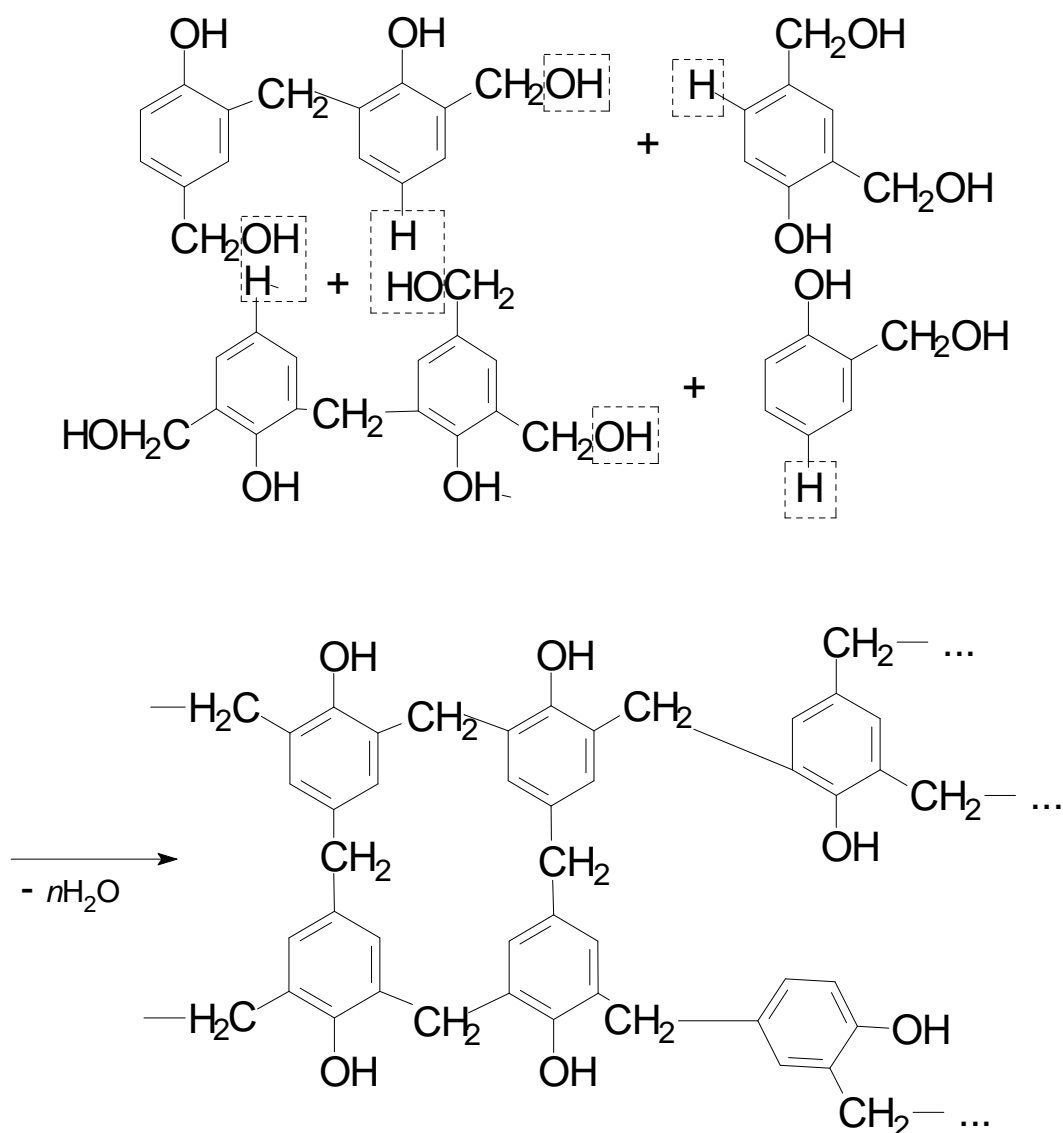


Общее число бензольных колец у полимергомологов составляет всего лишь 5–10, что отвечает молекулярной массе 500–1000. Молекулы новолачной смолы имеют линейную структуру, а сама смола термопластичная.

Резольные смолы образуются при небольшом избытке формальдегида (6 молей фенола, 7 молей формальдегида) в качестве катализатора используют основания – чаще всего аммиак в виде 20–25-процентной аммиачной воды, реже – едкий натр. При осторожном нагревании в щелочной среде, кроме о-оксибензилового спирта (а также и п-изомера) образуется соединение в молекуле, которого присутствуют две CH_2OH группы, вследствие чего часть фенола не используется. Далее молекулы этих соединений конденсируются друг с другом с образованием резольной смолы (резола), обладающей линейной структурой с числом бензольных колец в молекуле 4–10:



Резольные смолы являются термореактивными, вследствие содержания в молекулах реакционноспособных групп CH_2OH и подвижных атомов водорода. При нагревании резольной смолы до 150–170 °С протекает реакция поликонденсации, при которой отдельные цепные молекулы постепенно соединяются между собой посредством CH_2 -мостиков с образованием трехмерной структуры, что может быть изображено схематически:



Продуктом реакции является не плавкий и не растворимый ни в каких растворителях резит.

Новолачные смолы не могут превратиться самопроизвольно в подобный продукт, так как у них отсутствуют реакционноспособные группы CH_2OH . Однако, после добавления в качестве отвердителя – уротропина $(CH_2)_6N_4$ и нагревания, протекает реакция замещения двух подвижных атомов водорода в двух бензольных кольцах соседних молекул на один мостик CH_2 из уротропина, при этом его атомы азота, соединяясь с атомами водорода, образуют аммиак. Таким образом, в результате реакции отверждения возникает аналогичная трехмерная структура резита.

Для производства фенолформальдегидных смол используют варочные котлы одинаковой конструкции, как для новолачных, так для резольных смол, отличием является только объем котла (для новолачных – 5–10 м³). Реакция поликонденсации новолачной смолы протекает с большим выделением теплоты, длительность периода кипения составляет 1–2 ч, при

этом удаление воды производят при более высокой температуре (до 130 °С), так как новолачная смола не является термореактивной. Из новолачных смол готовят прессовочные материалы, изделия из которых получают горячим прессованием.

Прессовочные материалы – это смеси, которые состоят из смолы, наполнителя, отвердителя и красителя. В зависимости от структуры наполнителя их делят на волокнистые прессматериалы, или волокниты, с наполнителем в виде волокон (хлопковый пух, очесы, асбест, кусочки тканей), и на прессовочные порошки (пресспорошки) – смеси порошков смолы и наполнителя (древесная мука, к которой иногда добавляют каолин, реже в качестве наполнителей применяют слюду, графит, кварцевую муку).

Изделия прессуют на гидравлическом прессе в стальной хромированной прессформе, состоящей из двух частей – матрицы, полость которой служит для формования изделия, и пуансона – нижняя поверхность его по размерам точно соответствует этой полости. Одну или несколько предварительно нагретых таблеток из пресспорошка помещают в нагретую матрицу, далее опускают плунжер под давлением, а с ним и плиту с пуансоном. Смола расплавляется под влиянием нагревания (160–180 °С) и давления пуансона (200–600 ат) смесь принимает форму изделия. При этом протекает реакция превращения смолы в резит, готовое изделие затвердевает и после этого выталкивается из матрицы. Помимо одногнездной прессформы могут применяться многогнездные, в которых одновременно получается до 10–20 изделий. Длительность прессования определяется из расчета 20–60 сек на каждый миллиметр толщины изделия. Прочность на разрыв изделий составляет 300–500 кг/см². Таким прессованием производятся различные изделия массового применения электротехнические, детали самолетов и автомашин, мелкие детали машин, предметы домашнего обихода и т. п.

Резольные смолы в отличие от новолачных получают периодическим способом, из-за необходимости тщательного контроля за протеканием реакции. Процесс проводят в варочном котле, где после загрузки реагентов, смесь нагревается до 60–75 °С при которой начинается экзотермическая реакция, жидкость закипает и ее охлаждают водой. Через 30–45 мин воду отгоняют в вакууме при 100 °С и ниже (конденсатор работает как прямой). После окончания сушки смолу выдавливают сжатым воздухом в противни или в охлаждаемые водой формы, где она затвердевает. Иногда смолу не сушат, и после окончания реакции передавливают всю массу из котла в отстойник, в котором отделяется и удаляется слой воды. Полученная смола, содержащая значительное количество воды в виде эмульсии, называется эмульсионной. Вода из нее удаляется в процессе изготовления изделий.

Из резольных смол получают слоистые фенопласты. Для этого пропитывают спиртовым раствором безводной смолы (лаком) или эмульсионной смолой хлопчатобумажную ткань, стеклянное волокно, бумагу или фанерный березовый шпон (из которого склеиванием нескольких его слоев готовится фанера). Затем материал высушивают, режут на листы, складывают или свертывают несколько листов вместе и подвергают прессованию на гидравлическом прессе при 150–170 °С и давлении 70–150 ат. Длительность прессования зависит от толщины слоя изделия: на каждый миллиметр требуется 3–4 мин. Таким путем получают:

а) из хлопчатобумажных тканей – текстолит, из которого готовят бесшумные подшипники, шестерни, шкивы, а также трубы, плиты для электроизоляции, различные детали машин;

б) стеклотекстолит (см. выше, стеклопластики);

в) из бумаги – гетинакс, применяемый как хороший изолятор для изготовления различных электротехнических деталей, а также декоративных облицовочных пластин для отделки стен и мебели и т. д.;

г) из фанерного шпона – древесно-слоистые пластики в виде пластин или плит, применяющихся для облицовки стен, изготовления различных деталей машин, подшипников, лодок, частей самолетов, мебели и т. д. Прочность на разрыв доходит до 4000 кг/см², т. е. близка к прочности стали.

Резольные смолы широко применяются в химической промышленности, в частности из них получают фаолит (смола с наполнителем асбестом или графитом), обладающий высокой химической стойкостью к действию большинства кислот и органических растворителей.

Из отходов, образующихся в лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности (стружка, щепа, опилки), после смешения с эмульсионной смолой и прессования получают древесностружечные и древесноволокнистые плиты (ДСП, ДВП), используемые для изготовления полов, стеновых панелей, отделки потолков и т. д. На основе резольных смол также производят различные типы клеев (БФ и другие), которые при нагревании способны склеивать самые различные материалы.

5.3. Пластмассы на основе синтетических смол, получаемых цепной и ступенчатой полимеризацией

К группе пластмасс на основе синтетических полимеров полученных по реакциям цепной полимеризации относятся: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полистирол, полиформальдегид, полиметилметакрилат, поликарбонат, полипропилен, фторопласт и другие.

Полиэтилен (полиэтен) представляет собой полимер, мономером которого является этилен. Полиэтилен (так же как и полиизобутилен)

отличается от других смол, получаемых цепной полимеризацией, значительной эластичностью и гибкостью. По своим электроизоляционным свойствам, в особенности для токов высокой частоты, он превосходит все остальные полимеры, при этом обладает высокой химической стойкостью.

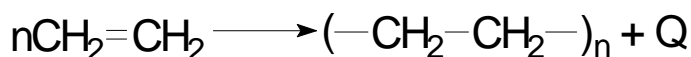
В историческом плане первым полимеризацию этилена (в 1873 г.) начал изучать русский химик А. М. Бутлеров. Первую попытку осуществить такой синтез предпринял российский химик-органик Гавриил Гаврилович Густавсон в 1884 году, применив бромистый алюминий в качестве катализатора, однако, полного эффекта он не достиг. Полученный им, в результате опытов, полимер этилена представлял из себя низкомолекулярный жидкий продукт.

Впервые полиэтилен, совершенно случайно, был получен в 1898 году немецким химиком Гансом фон Пехманом. Открытие произошло, когда ученый разогревая диазометан, на дне пробирки обнаружил осадок (похожий на воск). Вещество, полученное таким образом, было практически идентично современному полиэтилену. Ученый в то время и подумать не мог о том, что полученное им вещество в будущем будет иметь колоссальное значение. В настоящем мире это самый распространенный полимер, производство которого составляет до 45% от мирового объема производства всех полимеров.

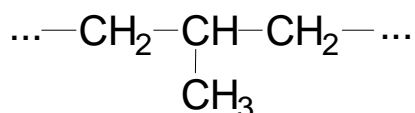
Коллеги фон Пехмана – Фридрих Чирнер и Ойген Бамбергер – охарактеризовали полученный состав как белое, воскообразное вещество и назвали его полиметиленом, так как в составе были обнаружены длинные цепи $-\text{CH}_2-$. Однако, это смолистое вязкое вещество не нашло практического применения и результаты эксперимента Ганса фон Пехмана были основательно забыты. И только спустя тридцать четыре года ими воспользовались те, кого официально считают изобретателями полиэтилена.

Полиэтилен, который известен нам сегодня, был синтезирован только в 1933 году английскими учеными Эриком Фосеттом и Реджинальдом Джибсоном, сотрудниками компании ICI (Imperial Chemical Industries). Они проводили эксперименты с газами (под высоким давлением) и обратили внимание, что один узелок их агрегата выглядит так, как будто он в парафиновой смазке. Полиэтилен образовался в результате смешивания бензойного альдегида и этилена, но повторить реакцию вновь не получалось, так как на самом деле она произошла из-за присутствия в аппарате примеси кислорода. Повторения реакции добился, в 1935 году, другой сотрудник компании ICI – Майкл Пёррин, создав технологию, ставшую впоследствии основой промышленного производства полиэтилена в 1939 году. Таким образом, производство полиэтилена в промышленных масштабах началось с 1939 г. путем полимеризации этилена при высоком давлении (1500 атм) и 200 °С в присутствии следов (0,05% по объему) кислорода, являющегося инициатором цепной полимеризации. При взаимодействии

этилена с кислородом образуются перекисные соединения, которые распадаются с образованием радикалов, вызывающих полимеризацию:



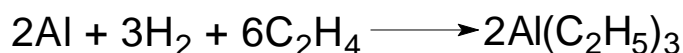
Схематическая формула не передает полностью макростроения молекул, так как на каждые сто групп $\text{—CH}_2\text{—}$ в среднем приходится три боковые цепи:



Для проведения синтеза необходимо содержание этилена не менее 99,6%, так как примеси затрудняют полимеризацию. После добавления кислорода этилен сжимается последовательно в двух компрессорах и поступает в реактор в виде змеевика, обогреваемого перегретой водой. Затем газ проходит через редукционные вентили, снижающие давление до атмосферного, в газоотделитель, где газ отделяется от расплава образовавшегося полимера и поступает на смешение со свежим этиленом. Степень превращения этилена в полимер за один проход через реактор составляет около 15–20%, выход полимера в результате циркуляции этилена достигает 95–98%.

В 1954 г. К. Циглер нашел, что в присутствии катализатора, представляющего собой комплекс триэтилалюминия и хлорида титана (IV), можно получать полиэтилен при низком давлении (2–4 атм) и 60–80 °С.

Прямой синтез триэтилалюминия (т. кип. 85 °С при 5 мм) из порошка алюминия, этилена и водорода в среде готового продукта — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — проводят при 130 °С и 60 атм:



В реактор емкостью 10 м³ непрерывно поступает суспензия комплекса катализатора в бензине (т. кип. 75–95 °С) и 99,8% этилен. Малорастворимый в бензине полимер выделяется в виде осадка, который отфильтровывают на центрифуге и тщательно промывают несколько раз метиловым спиртом при перемешивании для разложения и отмывки соединений алюминия и титана. После очистки бензин и непрореагировавший этилен используются повторно. Производительность такой установки достигает 10 тыс. т. в год при выходе полимера — 95–98%. Однако, этот способ имеет недостатки, несмотря на значительное снижение расхода энергии и стоимости аппаратов: Триэтилалюминий дорогой реагент, легко воспламеняется на воздухе, не способен к регенерации, требуется регенерировать растворитель, а также отмывать минеральные примеси, присутствие которых снижает диэлектрические свойства полимера. Вместе с тем полиэтилен

низкого давления (НД) во многих отношениях превосходит полиэтилен высокого давления (ВД) (табл. 4):

Таблица 4

Свойства полиолефинов

Наименование	Средняя молекулярная масса	Степень кристалличности в %	Плотность в г/см ³	Температура плавления в °С	Прочность на разрыв в кг/см ²
Полиэтилен (ВД)	18000–35000	55–60	0,92–0,93	110–115	120–160
Полиэтилен (НД)	70000–350000	80–90	0,94–0,96	120–140	220–350
Полипропилен изотактический	50000–200000	91–94	0,90–0,91	165–170	300–350

Прочность его больше, температура плавления выше, но эластичность ниже, что объясняется его большей молекулярной массой в сравнении с полиэтиленом ВД. Упаковка молекул полиэтилена НД плотнее и степень кристалличности выше, вследствие того, что его углеродная цепь почти не имеет разветвлений.

Полиэтилен легко перерабатывается в изделия с добавлением стабилизаторов, чаще всего используются производные бензофенона (или сажи), защищающие его от окисления и действия УФ излучения солнца (путем их поглощения). Переработку в изделия производят аналогично другим термопластичным полимерам как способом выдавливания (экструзии) на шнек-машине (экструдере) при нагревании электрическим током (трубы, пленка и т. д.), так и способом литья под давлением на литьевой машине (рис 11): зернистый полимер поступает в нагреваемый посредством электрического тока или масла цилиндр 1, расплавляется и мгновенно выдавливается плунжером 2 через сопло 3 под давлением 500–2000 атм в пресс-форму, состоящую из двух плит: одна из них неподвижная – 4, а другая подвижная – 5, и обе они охлаждаются водой, протекающей по внутренним каналам 6. Полимер быстро затвердевает, и полученное изделие выталкивается из прессформы, после чего процесс повторяется. Производительность такой машины высокая.

К новым способам переработки термопластичных полимеров в виде листов относятся вакуум-формование и пневматическое формование. При первом способе (рис. 12) лист 1 закрепляют прижимным кольцом 2 над формой 3 из дерева или пластмассы, в которой имеются отверстия 4 для откачивания воздуха. После нагревания листа лампами, излучающими инфракрасные лучи, под действием атмосферного давления лист прилегает к форме, а затем охлаждается. При втором способе лист прилегает к форме за счет избыточного давления сжатого воздуха в камере. Помимо этого, для соединения деталей из пластмасс применяется сварка при

нагревании струёй горячего воздуха. При напылении порошка полимера на поверхность нагретого металла получают тонкий слой покрытия, защищающего от коррозии.

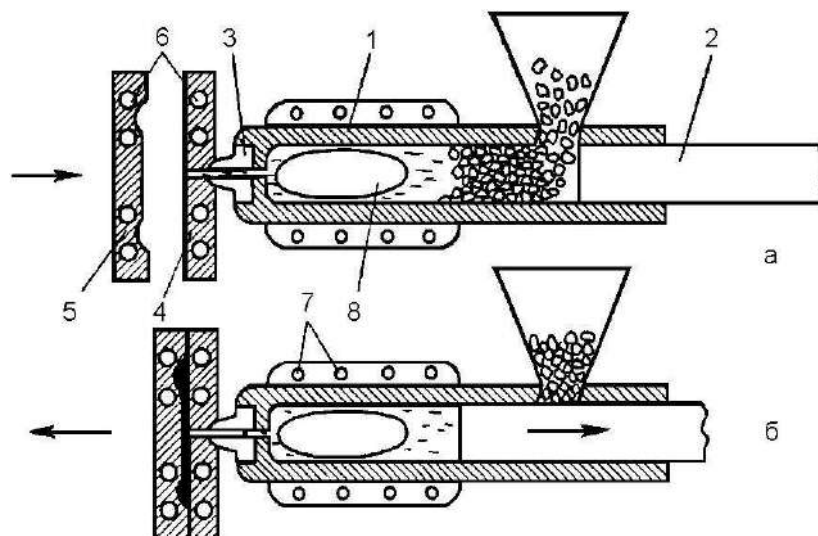


Рис. 11. Литьевая машина: а – форма открыта; б – форма с изделием закрыта;
1 – цилиндр; 2 – плунжер; 3 – сопло, 4 – неподвижная плита формы,
5 – подвижная плита, 6 – каналы для охлаждения водой,
7 – нагревательный элемент; 8 – стальной сердечник

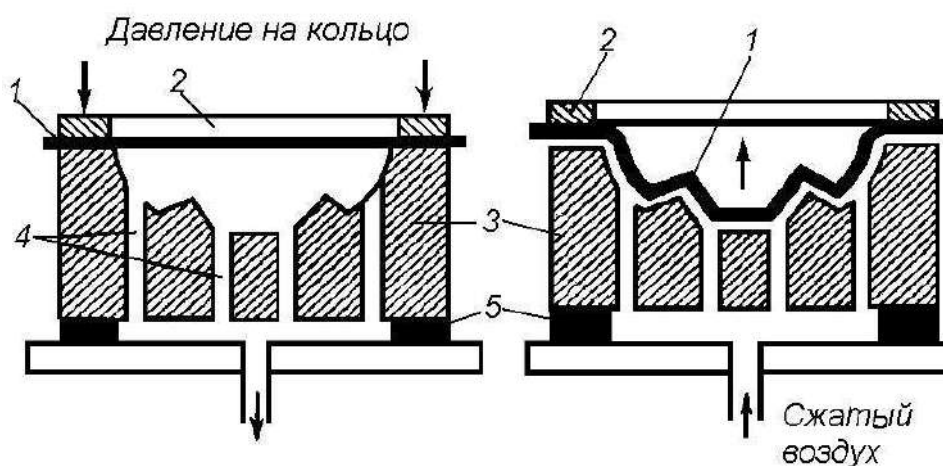


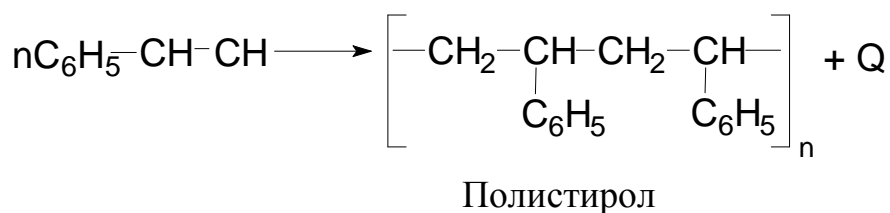
Рис 12. Вакуум – формование изделий из пластмасс:
1 – лист пластмассы; 2 – прижимное кольцо; 3 – форма; 4 – отверстия
для откачивания воздуха и подачи сжатого воздуха; 5 – прокладка

Из более эластичного полиэтилена ВД изготавливают прозрачную пленку (для хранения в ней пищевых продуктов, для конденсаторов, для укрытия теплиц и парников и защиты растений в грунте от солнечных лучей, для изготовления скатертей, фартуков и т. п.), изоляцию и оболочки

высокочастотных проводов и кабелей. Более прочный полиэтилен НД служит преимущественно для изготовления труб для водопровода, выдерживающих замерзание в них воды, для химических производств, плиток для футеровки химических аппаратов, предметов бытового назначения – ведер, бутылок, стаканов и т. д.

Полипропилен получают по схеме аналогичной производству полиэтилена НД: из пропилена высокой чистоты в бензине (60–70 °С, 6–10 ат) в присутствии 0,3% комплекса (триэтилалюминий или диэтилалюминий хлорид, нерастворимый в бензине хлорид титана (III)–стереоспецифический катализатор) получается изотактический полипропилен (рис. 4 А) с выходом до 93%. Благодаря высокой степени кристалличности он превосходит по свойствам полиэтилен (табл. 4). Вследствие его более высокой температуры плавления и прочности из него изготавливают пленку, лучшую по качеству, и трубы большего диаметра, чем из полиэтилена, а также детали машин, холодильников, посуду и т. д. Помимо этого, из полипропилена получают волокно.

Полистирол производят блочной или эмульсионной полимеризацией стирола:

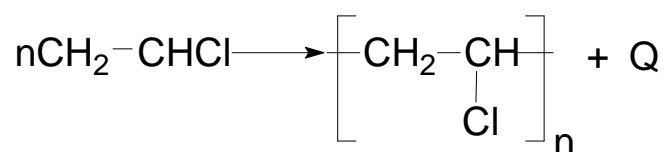


Блочную полимеризацию стирола в отличие от полимеризации других мономеров производят без добавления инициатора в атмосфере азота (постепенным нагреванием до 220 °С). Процесс полимеризации непрерывный. Его сначала проводят в цилиндрическом алюминиевом полимеризаторе с мешалкой и рубашкой при 75–90 °С, при этом масса сильно загустевает, и далее медленно стекает в расположенную ниже высокую колонну из нержавеющей стали. Колонна снабжена рубашками и змеевиками для нагревания высококипящим теплоносителем. По мере опускания вниз, температура массы постепенно повышается. Общая длительность процесса – 65–75 ч. Из колонны массу подают шнеком в воду, где в ней образуются прозрачные стержни полистирола, измельчаемые затем в дробилке. Производительность – до 20 000 т в год. Молекулярная масса полимера – 150 000–200 000.

Эмульсионная радикальная полимеризация протекает периодически или непрерывно в полимеризаторах того же устройства, что и при получении дивинилстирольного каучука, с инициатором персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакционная масса нагревается паром до 70 °С, после чего температура быстро повышается до 100 °С за счет выделения теплоты реакции.

Через час или два реакция заканчивается, полученную массу полимера охлаждают, осаждают подкислением и отфильтровывают, производят сушку и подвергают грануляции. Молекулярная масса полимера колеблется от 120 000 до 200 000. Из блочного полистирола получают выдавливанием пленки и нити, применяемые в радиотехнике, а литьем под давлением изготавливают детали для радиотехники, предметы бытового назначения (пуговицы, гребни и т. д.), CD, DVD диски и т. д. Из полистирола получают пенополистирол, применяемый в качестве электро- и теплоизоляции. Недостатком полистирола является его хрупкость. С целью ее снижения применяют прививку стирола к синтетическому каучуку СКС или СКН. Каучук растворяют в стироле, добавляют инициатор (органическую перекись), регулятор, пластификатор и нагревают. Получается один из видов так называемого ударо- или высокопробного полистирола. В промышленности также используются сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН), стирола с метилметакрилатом (МС) и стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН).

Поливинилхлорид (часто неправильно, не в соответствии с номенклатурой полимеров называемый полихлорвинилом) получают эмульсионной полимеризацией винилхлорида с инициатором персульфатом калия при 40–50 °С и 5–6 ат:



Поливинилхлорид

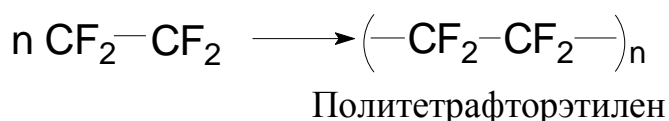
При непрерывном способе полимеризация протекает в двух стальных колоннах, облицованных стеклянными плитками для устранения коррозии и снабженных мешалками, которые эмульсия проходит последовательно. Первая колонна охлаждается рассолом, а вторая – водой. После коагуляции суспензии полимера его отфильтровывают, высушивают, а затем перерабатывают одним из двух способов:

а) После добавления к полимеру 2–3% стабилизатора (для связывания хлористого водорода, образующегося при постепенном разложении полимера) – карбоната свинца или стеарата кальция – полимер обрабатывают на вальцах при 170 °С. Затем его превращают на каландре в пленку, которую режут на куски. Из нескольких кусков, наложенных друг на друга, прессованием при нагревании получают листы винипласта, который применяется как устойчивый к коррозии материал для футеровки химических аппаратов, электролизеров, а также для изготовления труб, деталей насосов и т. д. Прочность на разрыв винипласта 600–700 кг/см².

б) Гораздо более широкое применение имеет пластикат, который получают после введения в полимер 40–50% пластификатора до 20% наполнителя (аморфный кремнезем каолин) и стабилизатора при обработке на вальцах. Из листов, полученных на каландре, изготавливают линолеум, искусственную кожу, подошву, непромокаемые плащи, ремни, сумки, клеенку и т. д., а выдавливанием на шнек-машине – изоляцию электрических проводов, оболочки кабелей, трубки и т. д. Пластикат в отличие от винипласта обладает значительной эластичностью и сходен по свойствам с резинами, но уступает им по механической прочности и особенно по эластичности.

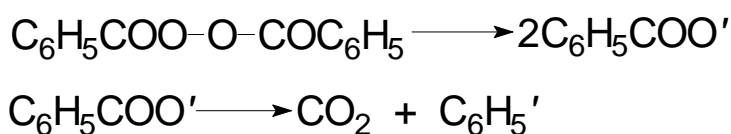
Сополимеры поливинилхлорида с винилацетатом перерабатываются в изделия также и литьем под давлением.

Из различных видов фторопластов и фторсодержащих синтетических смол особенно большое значение имеет политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4), получаемый эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (газ с т. кип. -76°C) при $70\text{--}800^\circ\text{C}$ и давлении до 100 атм в присутствии персульфата калия:

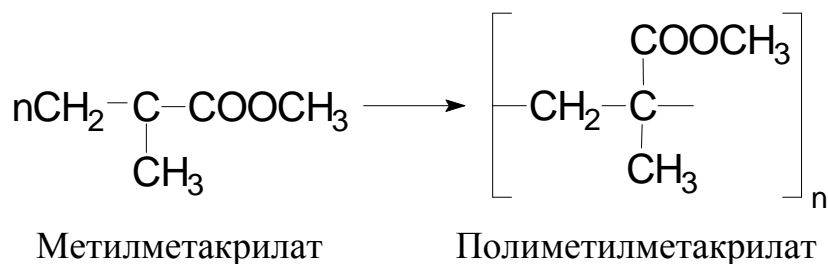


Вследствие отсутствия атомов водорода в молекуле полимера и большой молекулярной массе (до 500 000) он резко отличается по свойствам от всех других полимеров: превосходит все известные материалы своей химической стойкостью, обладает низким коэффициентом трения, не растворяется ни в одном растворителе, сохраняет прочность почти до 300°C , а при нагревании до 400°C разлагается, не переходя полностью в вязкотекучее состояние. Поэтому обычные способы переработки полимеров для него непригодны. Из порошка сначала прессованием под давлением 300–350 атм в формах получают заготовки, которые затем упрочняют спеканием в электрической печи при 370°C . Из заготовок механической обработкой изготавливают пленку, применяемую в качестве электроизоляции, а также изготавливают различные детали машин, вкладыши подшипников и т. д.

Полиметилметакрилат производят чаще блочной полимеризацией метилметакрилата (жидкость с т. кип. $100,5^\circ\text{C}$) с применением в качестве инициатора растворимой в нем перекиси бензоила (0,1–0,5%), легко образующей при нагревании радикалы:



возбуждающие цепную полимеризацию:

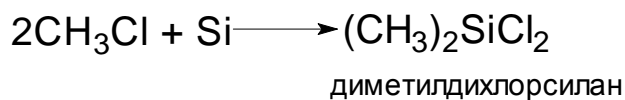


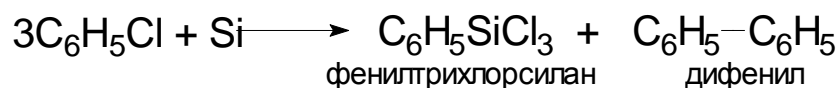
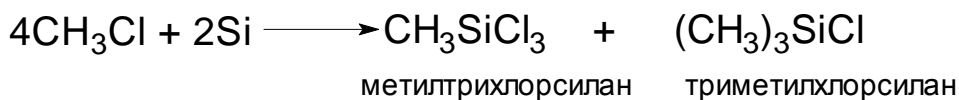
Полимеризация протекает в форме из полированного силикатного стекла, погруженной в баню с водой, сперва при 35–45 °С (во избежание потерь летучего мономера) и длится несколько суток. После этого реакция заканчивается нагреванием в течение 4 ч при 100 °С, и полученный блок полимера вынимают из формы. Так получают листы органического стекла. Оно значительно превосходит силикатное стекло по способности пропускать электромагнитное излучение (в частности, ультрафиолетовые) и по прочности на разрыв, достигающей 800 кг/см². Оно не дает осколков при ударе, как силикатное, значительно легче его (плотность 1,2 г/см³), хорошо распиливается и сверлится. Но органическое стекло недостаточно твердо и стойко к истиранию, а также имеет низкую температуру плавления (100 °С). Его молекулярная масса от 150000 до 200000. Применяется для остекления самолетов, автомашин, троллейбусов, витрин и т. д., а также в качестве часовых стекол и частей оптических приборов. Механической обработкой и склеиванием из него получают различные предметы бытового назначения.

Полиметилметакрилат полученный эмульсионной полимеризацией имеет меньшую молекулярную массу (40 000–150 000) и перерабатывается (с добавлением пластификаторов, и красителей) в изделия литьем под давлением и прессованием. Этот полимер применяется для изготовления различных электротехнических деталей, предметов бытового назначения и протезов (зубы, глаза).

5.4. Кремнийорганические смолы

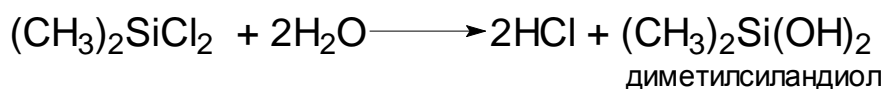
Исходными веществами для синтеза кремнийорганических смол являются алкил- и арилхлорсиланы, также как и для силоксановых каучуков. Их получают прямым синтезом – действуют хлористыми алкилами или хлорбензолом на сплав кремния с медью (медь – катализатор) при 300–450 °С, например:





Полученную смесь жидкостей (т. кип. от 57 до 70 °С) разделяют, а фенилтрихлорсилан очищают ректификацией.

При действии воды легко протекает гидролиз алкил (арил) хлорсиланов с образованием алкил(арил) силанолов, силандиолов или силантриолов, например:



После отделения от воды продукт гидролиза или смесь продуктов при нагревании в присутствии катализаторов (H_2SO_4 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) подвергают поликонденсации, при которой выделяется вода. Таким образом, можно получить полисилоксановые соединения с самыми различными наборами свойств.

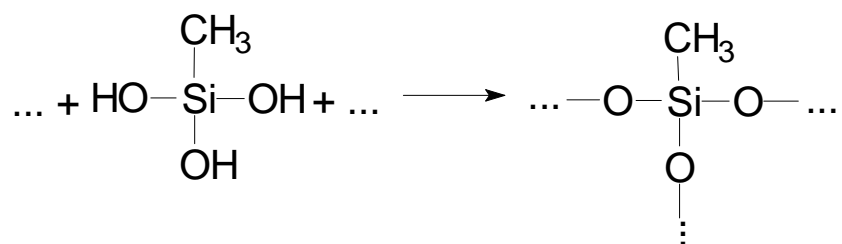
При нагревании диметил(диэтил)силандиола в присутствии небольших количеств триметил(триэтил)силанола молекулы последнего, вступая в конденсацию, ограничивают рост цепей:



Образуются кремнийорганические жидкости с небольшой молекулярной массой (500–25 000) и температурой замерзания до –70 °С. Жидкости с меньшей молекулярной массой применяют для покрытия тонким слоем тканей, бумаги, кожи, черепицы, штукатурки, что придает изделиям свойство гидрофобности. Жидкости с большой молекулярной массой применяют в качестве жидких и консистентных смазок, вязкость которых мало изменяется при изменении температуры, незамерзающих и гидравлических жидкостей, для заполнения трансформаторов, амортизаторов самолетов и т. д.

Если же проводить совместный гидролиз диалкилдихлорсилана и алкил(арил)трихлорсилана, а затем нагревать полученную смесь силандиола

и силантриола, то каждая молекула силантриола при поликонденсации может сшивать цепи:



При этом образуются твердые термореактивные кремнийорганические смолы, которые при нагревании приобретают трехмерную структуру.

Для производства способом горячего прессования электроизоляционных материалов, выдерживающих длительное нагревание до 200 °С и выше, используют смеси кремнийорганических смол в виде лаков (растворов в толуоле, хлорбензоле и т. п.) с волокнистым или слоистым наполнителем (стеклоткань, слюда, асбест). При смешивании таких лаков с пигментами или алюминием, цинком получают стойкие к нагреванию эмали для окраски металлов и других материалов.

Вопросы для самопроверки

1. Пластические массы. Свойства, особенности химического строения, применение.
2. Назовите известные вам материалы: а) пластичные при обычной температуре, б) пластичные при нагревании.
3. Какое имеется различие в свойствах термопластичных и термореактивных смол и чем оно объясняется?
4. Изложите кратко процесс получения изделий из пластмасс: а) на литьевой машине, б) способом горячего прессования.
5. В чем сходство полиэтилена по строению и свойствам с предельными углеводородами? Назовите области применения полиэтилена.
6. Сравните свойства политетрафторэтилена со свойствами других известных вам пластмасс.
7. Сходство и различия кремнийорганических от органических смол и изделий из них.
8. Составьте уравнение деполимеризаций полистирола.
9. Составьте уравнение реакции получения полиметилметакрилата. Определите степень полимеризации для полиметилметакрилата, имеющего средний молекулярный вес 60 000.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.
3. Николаев, А. Ф. Технология пластических масс : учебник / А. Ф. Николаев. – Ленинград : Химия, 1977. – 368 с.
4. Коршак, В. В. Технология пластических масс / В. В. Коршак. – Москва : Химия, 1985. – 560 с.
5. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии : учеб. пособие / М. Л. Кербер. – Санкт-Петербург : Профессия, 2008. – 560 с.
6. Петрюк, И. П. Материаловедение. Полимерные материалы и композиты. Часть 2 : учеб. пособие / И. П. Петрюк. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2012. – 72 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Наука 2.0. Полимеры. Пластические массы – <http://www.youtube.com/watch?v=nHIfm1SM44M>
2. Фенолформальдегидные пластмассы (учебный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=OkR5clCdK-Y>
3. Термореактивные пластмассы (учебный фильм) – http://www.youtube.com/watch?v=nT5q_wwfAMM
4. Полиэтилен (учебный фильм) – <http://www.youtube.com/watch?v=kQdNKwQT7pk>
5. Наука 2.0. Умные полимеры. – http://www.youtube.com/watch?v=58oHW_bmHwE
6. Пластические массы (журнал, архив номеров) – <http://www.polyplastic.ru/press/plastic-masses/archive>
7. Справочник химика – <http://chem21.info/info/915472/>

Лекция 6. Физическая структура полимеров

Понятие физическая структура вещества предполагает устойчивое расположение атомов, молекул, агрегатов молекул, обусловленное физическими взаимодействиями. Для полимеров можно выделить два уровня физической структуры:

1. Молекулярный уровень (физическая структура макромолекулы) учитывает внутримолекулярное нехимическое взаимодействие наряду с химическим строением молекулы.

2. Конденсированное состояние полимера, которое определяется не только молекулярными характеристиками, но и межмолекулярными взаимодействиями (физическая структура полимера).

Для полимеров характерно резкое различие характера связей между звеньями в цепях и между самими цепями. В них, также как и у низкомолекулярных соединений, различают два типа взаимодействий:

1) ковалентные связи – сильное химическое взаимодействие между атомами в звеньях и между звеньями в цепях;

2) слабое нехимическое взаимодействие между участками цепи (внутримолекулярное) и между цепями (межмолекулярное).

Расстояние, на котором проявляется нехимическое взаимодействие, в сравнении с химическими связями в два-три раза больше, а его энергия на один-два порядка меньше. Однако у полимеров из-за высокой молекулярной массы (большого числа звеньев) межмолекулярное взаимодействие приобретает важную роль и придает характерный только для них специфический комплекс свойств.

6.1. Форма и гибкость макромолекул

Цепи линейных и слабо разветвленных полимеров могут принимать вытянутую форму или изменять ее: изгибаться, сворачиваться, принимать форму сферических частиц – глобул, так как не они являются абсолютно жесткими. При этом разветвленные полимеры с высокой степенью разветвленности макромолекул, как правило, изначально принимают форму глобул.

Изменение пространственной формы (конфигурации) макромолекулы возможно за счет внутреннего вращения звеньев основной цепи вокруг простых σ -связей ($-C-C-$). В качестве примера, рассмотрим на молекуле этана явление внутреннего вращения. Два атома углерода в молекуле этана соединены простой ковалентной σ -связью. Связи атома углерода, соединяющие его с другим атомом углерода и тремя атомами водорода,

в соответствии с тетраэдрической моделью направлены под валентным углом друг к другу $109^{\circ}28'$. Вокруг этой связи без ее разрыва возможно вращение групп CH_3 , которое называют внутренним вращением. В результате внутреннего вращения равноценные атомы водорода, принадлежащие разным атомам углерода, занимают различное положение в пространстве и оказываются на разных расстояниях друг от друга, т. е. молекула этана изменяет свою пространственную форму, при этом химическое строение молекулы не меняется.

Разные пространственные формы молекулы неравноценны по внутренней энергии и устойчивости. Энергетически неравноценные пространственные формы молекулы, переходящие друг в друга в результате внутреннего вращения вокруг простых σ -связей называют конформациями. Потенциальная энергия молекулы U_{ϕ} зависит от угла поворота ϕ атома углерода вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, причем угол ϕ может меняться в пределах от 0 до 360° . Наиболее устойчивая конформация называется заторможенной (транс-конформация), наименее устойчивая – заслоненной (цис-конформация). Изображение конформаций молекулы этана при помощи шаростержневых моделей и проекций Ньюмена представлены на рис. 13.

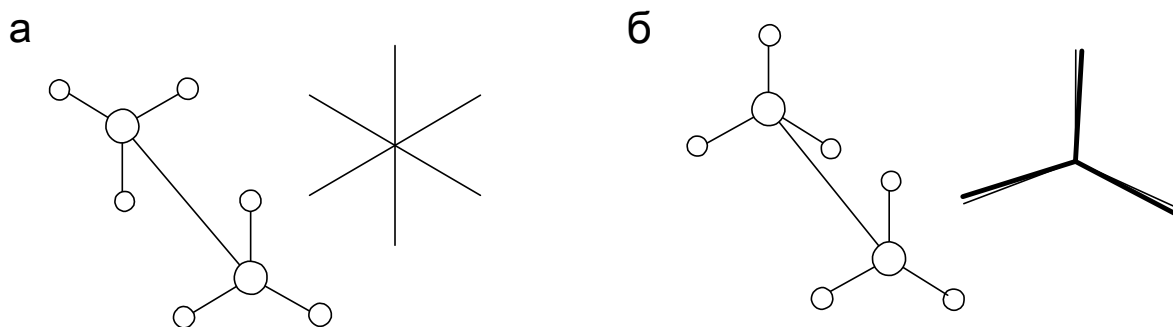


Рис. 13. Конформации молекулы этана: а – заторможенная; б – заслоненная

Переход из одной конформации в другую называют *конформационным превращением*. Для перевода молекулы из устойчивой конформации в неустойчивую необходима затрата энергии, так как требуется преодоление потенциального барьера вращения U_{ϕ} , значение которого зависит от химического строения молекулы (геометрической структуры, химического состава). Для большинства органических соединений значение потенциального барьера вращения в газовой фазе находится в пределах 4–19 кДж/моль. Повышение температуры увеличивает энергию теплового движения молекулы, что способствует преодолению барьера вращения, при этом кинетическая энергия молекулы $U = kT$ становится больше U_0 .

Вращение вокруг двойных связей (π -связей) невозможно, так как значения потенциального барьера вращения в этом случае превышают энергию прочности связи. Такое вращение приводит к разрыву π -связи и изменению

стереохимической конфигурации молекулы. Поэтому при наличии в молекуле двойных связей $C=C$ существуют устойчивые изомеры – цис- и транс-конфигурации, которые могут превращаться друг в друга только с помощью конфигурационного превращения. Подобным образом невозможно внутренним вращением превращать друг в друга D- и L-конфигурации. Молекула может принимать различные конформации только имея определенную стереохимическую конфигурацию.

При переходе к высокомолекулярным соединениям (полимерам) происходит количественное изменение – в молекуле резко возрастает число простых связей, вокруг которых возможно внутреннее вращение, что приводит к качественному скачку: появлению нового свойства – гибкости цепей. Внутреннее вращение у полимеров имеет как сходство, так и отличие от низкомолекулярных соединений. Так у полимеров в результате только внутреннего вращения невозможно изменить конфигурацию макромолекулы, в том числе и стереохимическую. При изменении конформации исходная конфигурация сохраняется (например, цис- и транс-конфигурации, изотактическая и синдиотактическая конфигурации, конфигурации таких изомерных полисахаридов, как целлюлоза и амилоза крахмала, различающихся только конфигурацией гликозидной связи).

В результате внутреннего вращения, аналогично низкомолекулярным, у полимеров происходят конформационные превращения. При этом у полимеров конформационные превращения наблюдаются на разных уровнях: могут изменяться конформации звеньев и конформации цепей (макромолекулярные конформации). В пространственном расположении звеньев в цепи полимеров выделяют ближний и дальний конформационные порядки. Ближний порядок определяется одинаково расположенными в пространстве звеньями. Расстояние между такими звеньями называют *периодом идентичности*. В отличие от конфигурации макромолекулы, конформация является переменной характеристикой, при изменении набора конформаций происходит изменение периода идентичности.

На рисунке 14а показана цепь линейного карбоцепного полимера с простыми связями $C-C$ в виде шаростержневой модели. Валентные углы атомов углерода в простейшем случае (полиэтилен) равны тетраэдрическому углу $109^{\circ}28'$. Появление заместителей (боковых групп) приводит к некоторому небольшому искажению валентных углов. Вокруг каждой простой связи $C-C$ возможно внутреннее вращение (см. «конусы вращения» на рис. 14б). В результате цепь может принимать свернутую форму, т. е. вести себя как гибкая.

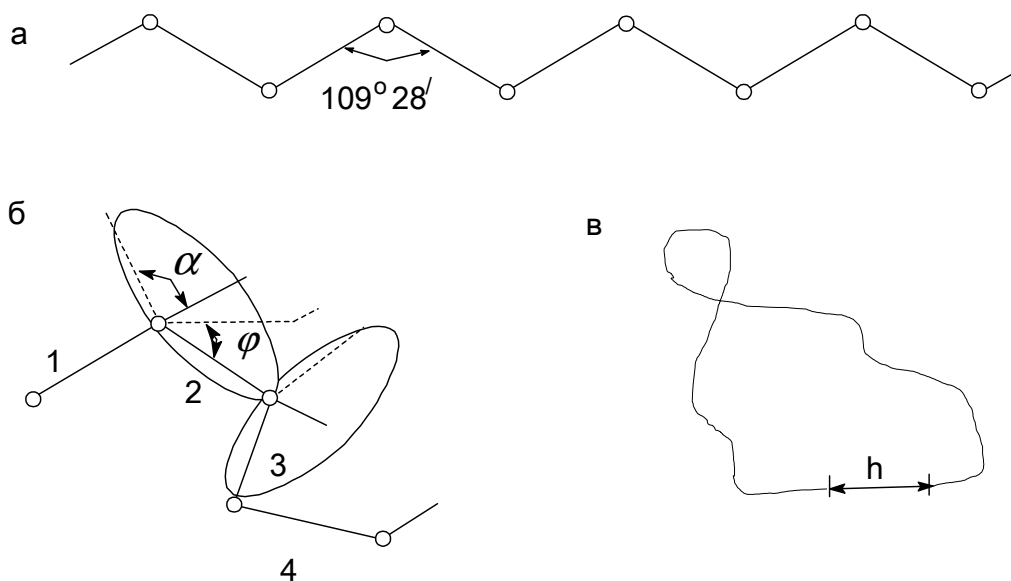


Рис. 14. Схематическое изображение цепи линейного полимерного углеводорода:
 а – вытянутая конформация макромолекулы; б – внутреннее вращение в цепи;
 в – конформация статистического клубка

Гибкость – это способность макромолекулы менять свою структуру под действием внутримолекулярного теплового движения или внешних сил в результате заторможенного вращения звеньев вокруг С–С связей основной цепи макромолекулы. Конфигурация макромолекулы, молекулярная масса и гибкость объединены общим понятием – молекулярные характеристики.

В растворах гибкие цепные макромолекулы образуют клубки (статистические клубки) – беспорядочно свернутые цепи (см. рис. 14в). Наряду с беспорядочными конформациями глобулы или статистического клубка могут существовать упорядоченные конформации – спиральные или складчатые, фиксированные нехимическими внутримолекулярными связями, например водородными. Образующуюся при этом структуру называют вторичной структурой макромолекулы. Нехимическое внутримолекулярное взаимодействие может по-разному влиять на гибкость – либо увеличивать жесткость цепей, либо закреплять конформации глобул и спиралей.

У реальных полимеров свобода внутреннего вращения в изолированной макромолекуле ограничена наличием боковых групп заместителей в звеньях, и поворот звена будет определяться положением соседнего звена. Практически атомы углерода и звенья реальной макромолекулы свободно не вращаются, а совершают вращательные колебания. Для оценки гибкости используют значение угла внутреннего вращения φ (дуговой угол), размер так называемого статистического сегмента и расстояние между концами свернутой цепи.

Дуговой угол ϕ – это угол, в пределах которого звено может совершать вращательные колебания (см. рис. 14б). Чем меньше угол ϕ , тем более жесткой (менее гибкой) будет макромолекула полимера. Поворот вокруг простой связи по конусу вращения (с углом 2α , где α – угол дополнительный к валентному) на третьем участке цепи по отношению к условно первому будет иметь больший диапазон по сравнению со вторым и т. д. Тогда для удаленного участка цепи окажется возможным «свободное» вращение относительно первого участка, такая часть цепи соответствует понятию статистического сегмента. Статистический сегмент – это элемент идеализированной полимерной цепи, способный к независимому вращению, тогда размер такого сегмента можно выразить числом входящих в него звеньев – $A = 360^\circ/\phi^\circ$. Длина статистического сегмента является характеристикой гибкости, зависит только от его химического строения и определяется взаимодействиями в цепи полимера. Для предельно гибкой цепи длина сегмента равна длине звена, а для предельно жесткого полимера – длине контура цепи. У реальных полимеров $1 < A < n$, где n – степень полимеризации. В зависимости от размера сегмента различают полимеры:

- гибкоцепные ($A = 5...10$ звеньев);
- полужесткоцепные (несколько десятков звеньев);
- жесткоцепные (от ста и более звеньев).

Приведенные интервалы значений размеров сегментов являются весьма условными. Границу между гибкими и жесткими цепями устанавливают с помощью критериального параметра (параметра гибкости) f_0 , предложенного Флори. Он формально характеризует долю «гибких» связей цепи, вокруг которых возможно независимое вращение. Однако, рассчитанное самим Флори, граничное значение этого параметра ($f^* \approx 0,63$) требует наличия двух гибких связей из каждой трех простых связей между звеньями. По современным теоретически обоснованным представлениям граничное значение этого параметра много ниже ($f^* \approx 0,05$, что соответствует размеру сегмента, равного примерно 20 звеньям). Таким образом, полимеры относятся к:

- 1) гибкоцепным при $f_0 > f^*$;
- 2) полужестким при $f_0 < f^*$;
- 3) жестким при $f_0 = 0$.

Использование параметра гибкости позволяет оценивать возможность кристаллизации полимеров с возникновением кристаллического или жидкокристаллического состояния. Если сравнивать полимер в конденсированном состоянии с изолированными макромолекулами, то можно обнаружить, что гибкость и подвижность цепей, сегментов будет дополнительно ограничиваться межмолекулярным взаимодействием.

Размер гибкой цепи (степень свернутости) оценивается расстоянием между ее концами h (см. рис. 14в), которое варьируется в широком

интервале. Предельные значения $h_{\min} = 0$ и $h_{\max} = L$ (где L – длина предельно вытянутой зигзагообразной цепи с недеформированными валентными углами) маловероятны. Число возможных конформаций W для данного расстояния h и распределение макромолекул по расстояниям между концами подчиняются закону распределения Гаусса (рис. 15). Наиболее вероятно расстояние, соответствующее максимуму кривой распределения.

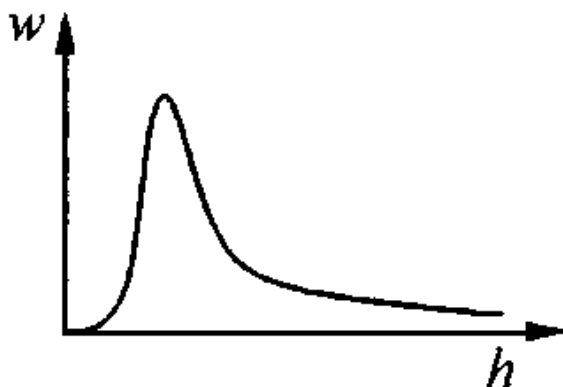


Рис. 15. Кривая распределения макромолекул по расстояниям между их концами

Различают *термодинамическую* гибкость – способность полимерных цепей изменять конформации в результате теплового движения звеньев (естественные изменения конформаций) и *кинетическую* гибкость – способность цепей изменять конформации под влиянием внешних сил (вынужденные информационные превращения). Первая определяется числом возможных конформаций, вторая – скоростью превращения одной конформации в другую. Количественную оценку термодинамической гибкости определяют по поведению изолированной макромолекулы в растворе. Термодинамическая гибкость соответствует равновесному состоянию системы и поэтому называется также равновесной гибкостью. Ее определяют в Θ -растворителе при соответствующей температуре (Θ -температуре), в условиях, когда взаимодействия между макромолекулами полимера и полимера с растворителем скомпенсированы, а растворитель не влияет на конформацию макромолекул. В результате цепные макромолекулы имеют «невозмущенные» размеры и образуется раствор полимера со свойствами идеального раствора, наиболее близко моделирующего газовое состояние. Тогда равновесная гибкость определяется как отношение среднего квадратического расстояния между концами цепи, свернутой в статистический клубок, $\langle h^2 \rangle$, к среднему квадратическому расстоянию, которое эта же макромолекула имела бы при абсолютно свободном вращении звеньев.

Кинетическую гибкость называют также механической гибкостью, поскольку она проявляется при воздействии на полимер внешних механических сил. Минимальный участок цепи, проявляющий независимую

подвижность при внешнем воздействии, называют кинетическим сегментом. Его длина в отличие от статистического сегмента для данного полимера не постоянна и зависит от скорости приложения силы и температуры. При медленном воздействии длина кинетического сегмента приближается к длине статистического сегмента, а при очень высокой скорости воздействия – к собственной длине макромолекулы, которая будет вести себя как жесткая. Причиной этого служит явление релаксации, наблюдаемое при отклике на любое внешнее воздействие и свойственное только полимерному состоянию (механическое, изменение температуры, действие растворителя и т. д.). Релаксация по своей сути – переход во времени из неравновесного состояния в новое равновесное. У ВМС время релаксации может достигать больших значений, тогда как у низкомолекулярных соединений оно пренебрежимо мало. Таким образом, кинетическая гибкость полимеров в отличие от термодинамической, проявляется в неравновесных процессах. В конденсированном состоянии кинетическая гибкость полимеров понижается из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, дополнительно ограничивающего свободу вращения цепей.

Таким образом, на гибкость цепей полимеров влияют следующие факторы:

1. Природа полимера (химическое строение), от которой зависит степень жесткости (дуговой угол (ϕ) и потенциальный барьер вращения U_0). Наибольшей гибкостью обладают цепи линейных полимерных углеводов, особенно непредельных, так как двойная связь по соседству с простой $\sim\text{C}=\text{C}=\text{C}\sim$ понижает барьер вращения и уменьшает размер статистического сегмента, чем и объясняется высокая эластичность каучуков.

2. Наличие в цепях полярных групп уменьшает гибкость, так как они усиливают внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Однако, у гетероцепных полимеров вращение вокруг простых связей атомов углерода с гетероатомами, характеризуется меньшим значением потенциального барьера вращения по сравнению с вращением вокруг связей $\text{C}-\text{C}$, что увеличивает гибкость цепей.

3. Молекулярная масса, с увеличением которой возрастает число простых связей $\text{C}-\text{C}$ в цепях полимеров и, соответственно, растет число статистических сегментов, в результате чего увеличивается число возможных конформаций (термодинамическая гибкость).

4. Температура. Повышение температуры приводит к некоторому снижению потенциального барьера вращения и увеличению энергии теплового движения. При этом увеличивается скорость изменения конформаций, т. е. возрастает кинетическая гибкость.

Гибкость макромолекул высокомолекулярных соединений имеет очень большое значение. С ней тесно связаны размер макромолекул (клубков) в растворе, существование у полимеров высокоэластического состояния, процессы кристаллизации, плавления и растворения полимеров, ориентация

макромолекул при формировании химических (искусственных и синтетических) волокон.

6.2. Внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие в полимерах

Между атомами в молекулах низкомолекулярных органических соединений, в звеньях полимеров и между звеньями в цепях существуют химические (ковалентные) связи, относимые к сильному взаимодействию. Наряду с этим между молекулами низкомолекулярных соединений, макромолекулами полимеров и между участками одной и той же цепи существует нехимическое взаимодействие, не приводящее к образованию новых химических связей – слабое взаимодействие (соответственно межмолекулярное и внутримолекулярное). Это взаимодействие зависит от химического строения молекул, расстояния между молекулами и от их взаимного расположения. Нехимическое взаимодействие определяет, как агрегатное и фазовое состояния, так и физические свойства вещества. Его подразделяют на межмолекулярные силы и водородные связи.

Между нейтральными молекулами *межмолекулярные силы* обусловлены электростатическими силами притяжения, называемыми силами Ван-дер-Ваальса, и силами отталкивания. Электростатическое притяжение между ядрами одной молекулы и электронами другой в значительной мере, но не полностью, компенсируется взаимным отталкиванием ядер и электронов обеих молекул. Силы Ван-дер-Ваальса проявляют себя на достаточно близких расстояниях (0,3–0,5 нм) и быстро ослабевают при удалении молекул друг от друга. При значительном сближении молекул резко возрастает роль сил отталкивания, которые начинают уравновешивать силы притяжения. Происходит взаимопроникновение внешних электронных орбиталей молекул, приводящее к специфическому типу взаимодействий – обменному взаимодействию, определяемому квантовыми законами и зависящему от направления спинов электронов взаимодействующих частиц. В зависимости от степени перекрывания и ориентации спинов, обусловленных природой контактирующих атомов, возникают либо силы отталкивания, либо ковалентные связи.

В межмолекулярных силах притяжения могут участвовать три вида взаимодействий:

– *диполь-дипольное* взаимодействие проявляется в наличии постоянных диполей в полярных молекулах. Его энергия зависит не только от расстояния между диполями, но и от их взаимной ориентации. С повышением температуры усиливается тепловое движение, которое нарушает ориентацию и ослабляет энергию взаимодействия. В твердых телах при фиксированной ориентации полярных молекул энергия изменяется

обратно пропорционально третьей степени расстояния и слабо зависит от температуры.

– *поляризационное* (индукционное) взаимодействие, которое возникает между постоянным диполем полярной молекулы и индуцированным (наведенным) диполем другой молекулы. Энергия этого взаимодействия зависит от поляризуемости молекул и изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния.

– *дисперсионное* взаимодействие возникает между молекулами независимо от их полярности и носит универсальный характер. Оно возникает вследствие временных случайных отклонений электронной плотности (квантовомеханических флуктуаций), которые приводят к образованию мгновенных диполей в одной молекуле, индуцирующих перераспределение электронной плотности в другой молекуле. Энергия притяжения между мгновенными диполями также сильно зависит от расстояния (обратно пропорциональна его шестой степени).

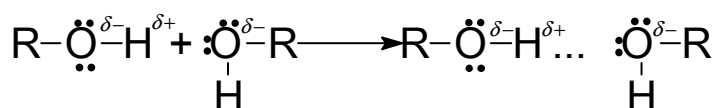
Суммарную энергию межмолекулярных сил можно представить, как сумму вкладов всех составляющих:

$$E_{\text{сум}} = E_{\text{дип}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{общ}}$$

У слабополярных молекул первые два члена в сумме значительно меньше энергии дисперсионного взаимодействия, которая в основном и определяет притяжение молекул. У сильнополярных молекул основной вклад во взаимное притяжение вносит энергия *диполь-дипольного* взаимодействия.

Водородная связь (Н-связь) – это связь, возникающая через атом водорода между двумя электроотрицательными атомами.

В квантовой химии комплекс, имеющий Н-связь, рассматривается как единая квантовая система с наиболее энергетически выгодным распределением электронов. В рамках метода молекулярных орбиталей образование Н-связи описывают как возникновение трехцентровой связывающей молекулярной орбитали, охватывающей все три атома. Пребывание неподеленной электронной пары на этой орбитали оказывается более выгодным, чем ее нахождение на атомной орбитали. При этом атомы, участвующие в образовании водородной связи $X^{\delta-} \sim H^{\delta+} - Y^{\delta-}$, располагаются на практически прямой линии. Нарушение прямолинейности уменьшает энергию связи.



Энергия водородной связи зависит от электроотрицательности атомов в ряду $F > O > N > Cl > S > C$. Для образования Н-связи электроотрицательные атомы должны сблизиться на определенное расстояние (0,25...0,30 нм). Чем меньше расстояния Х–У и Н ... У, тем прочнее водородная связь. По энергии водородные связи условно подразделяют на «слабые» (<15 кДж/моль), «средние» (–15...30 кДж/моль) и «сильные» (до 60...80 кДж/моль). В органических соединениях Н-связи обычно относятся к слабым и средним.

Для индивидуального соединения энергию всех сил межмолекулярного взаимодействия называют энергией *когезии*.

Когезия – сцепление частиц вещества (ионов, атомов, молекул), составляющих одну фазу, за счет межмолекулярного взаимодействия. Количественной характеристикой когезии является плотность энергии когезии (ПЭК), которая эквивалентна работе удаления находящихся в единице объема молекул на бесконечно большое расстояние друг от друга. У низкомолекулярных соединений эта энергия равноценна энергии отделения молекул от конденсированной фазы с их переходом в газообразную фазу, и ее можно определить по теплоте испарения (или сублимации). У полимеров, в отличие от низкомолекулярных соединений, суммарный эффект всех сил межмолекулярного взаимодействия оказывается очень высоким вследствие большой длины цепей. Поэтому энергия когезии здесь будет больше энергии прочности отдельных ковалентных связей в макромолекуле. Таким образом, при нагревании легче разорвать макромолекулы, чем оторвать их друг от друга.

Межмолекулярное взаимодействие (высокая энергия когезии) оказывает решающее влияние на все свойства полимеров, делая их резко отличающимися от низкомолекулярных соединений. Энергия когезии влияет на физическую структуру, на физические, физико-химические и химические свойства (химическую реакционную способность) полимеров. Межмолекулярное взаимодействие определяет агрегатное состояние полимеров, так из-за высокой энергии когезии у них отсутствует газообразное состояние, а при нагревании происходит их разложение. Межмолекулярное взаимодействие способствует упорядочению макромолекул, в том числе кристаллизации с образованием надмолекулярных структур различного типа, что влияет на фазовое состояние полимеров. Из-за высокой энергии когезии полимеры труднее, чем низкомолекулярные соединения, растворяются и для них сложнее подобрать растворители. Межмолекулярное взаимодействие делает полимеры химически менее реакционноспособными по сравнению с низкомолекулярными соединениями аналогичного химического строения, так как химическому реагенту для проникновения в массу полимера необходимо преодолеть энергию когезии.

Внутримолекулярное нехимическое взаимодействие (особенно Н-связи) между отдаленными участками одной и той же цепи оказывает такой же эффект на свойства полимеров, как и межмолекулярное. Например,

у целлюлозы и других полисахаридов, в макромолекулах которых присутствует большое число полярных гидроксильных групп, межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи будут, по сути, определять их свойства. Следует отметить, что водородные связи имеют большое значение в химии природных биополимеров – нуклеиновых кислот и белков. Эти связи легко образуются и разрушаются, что важно для процессов обмена в живых организмах.

Установить наличие водородной связи можно различными способами: измерением дипольных моментов, по особенностям растворимости, понижению температуры замерзания, теплотам смешения. Наиболее информативным способом изучения водородной связи является инфракрасная спектроскопия. Данный способ основан на том влиянии, которое оказывает водородная связь на вид инфракрасных и других спектров. Частоты колебаний в ИК спектре таких групп, как О–Н и С=О, значительно сдвигаются, если эти группы участвуют в образовании водородной связи. Например, при образовании водородных связей между гидроксильными группами полоса валентных колебаний в ИК спектре смещается в сторону меньших частот, причем тем больше, чем выше энергия водородной связи, кроме того, полоса уширяется, а интенсивность ее увеличивается. С помощью инфракрасной спектроскопии можно различить меж- и внутримолекулярные водородные связи, поскольку первые дают более интенсивный пик при повышении концентрации вещества. Для определения водородных связей также используются другие виды спектроскопии: комбинационного рассеивания (КР), электронная и ЯМР спектроскопия.

6.3. Надмолекулярная структура полимеров

Наличие у полимеров сильных межмолекулярных взаимодействий и определенная степень гибкости макромолекул приводят к возникновению надмолекулярных структур различного типа. Под надмолекулярной структурой понимают взаимное расположение (способ укладки) в пространстве макромолекул и их агрегатов. Надмолекулярная структура непосредственно связана с фазовыми состояниями полимеров. В зависимости от способа и порядка укладки макромолекул образуются разнообразные по структуре и сложности пространственно выделяемые элементы надмолекулярной структуры. К простейшим формам надмолекулярных структур относятся глобулярные или пачечные агрегаты макромолекул.

Первые представления об особенностях физической структуры полимеров сложились после изучения их строения и обнаружения длинных гибких цепных молекул (макромолекул). Первоначально полагали, что образование правильных кристаллических структур у полимеров невозможно, поэтому они могут быть только аморфными. Однако, результаты

исследований с применением методов двойного лучепреломления, рентгеноструктурного анализа, электронографии свидетельствовали о наличии у многих полимеров кристаллической решетки. Так как у таких полимеров не наблюдали сформировавшихся ограниченных кристаллов, то стали представлять кристалличность полимеров как существование упорядоченных областей, отождествляя понятие кристалличности и упорядочения (ориентации) макромолекул. Аморфные области считали неупорядоченными, хаотическими. Затем, по мере развития исследований разнообразных синтетических и природных полимеров, удалось получить некоторые синтетические полимеры в виде единичных микрокристаллов (монокристаллов). Понятие о кристаллической структуре изменилось – было сформулировано понятие кристаллической решетки полимеров. Одновременно изменились представления об аморфных полимерах, и сложилось новое современное понятие ориентированных полимеров. Выяснили, что возникновение простейших надмолекулярных структур начинается уже в аморфных полимерах, а процессы кристаллизации могут происходить лишь в ранее упорядоченных системах. Механизм образования монокристаллов полимеров оказался иным, чем у низкомолекулярных соединений.

До сих пор остаются малоизученными особенности надмолекулярной структуры полимеров. Например, множество исследовательских работ посвящено изучению надмолекулярной структуры целлюлозы. В настоящее время надмолекулярную структуру аморфных и кристаллических полимеров (синтетических и природных) рассматривают с позиций кластерной теории, позволяющей глубже проникнуть в детали микроструктуры.

Надмолекулярная структура полимеров имеет важное теоретическое и практическое значение, несмотря на все сложные и противоречивые вопросы физики полимеров. Особенности надмолекулярной структуры полимеров оказывают влияние на их свойства:

- физические (плотность, механическая прочность, температуры переходов и др.);
- физико-химические (растворимость);
- химические (реакционная способность).

С особенностями надмолекулярной структуры связана переработка полимеров в готовые изделия (получение пластмасс, волокон, пленок, бумаги и т. д.).

6.4. Агрегатные и фазовые состояния полимеров

Низкомолекулярные вещества существуют в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Состояние, в котором будет находиться в данных условиях вещество, определяется соотношением энергии межмолекулярного взаимодействия (ЭМВ) и энергии теплового движения

(ЭТД). ЭМВ определяет характер движения молекул, расстояния между молекулами, другими словами – плотность упаковки. Агрегатные состояния оценивают по наличию или отсутствию собственных объема и формы, а также по способности их сохранять.

В газообразном агрегатном состоянии подвижность молекул высокая (возможны любые виды движения), расстояния между молекулами большие, взаимодействие между ними очень слабое (проявляется лишь при соударениях молекул), плотность упаковки очень низкая. Газы не имеют собственного объема и формы.

В твердом агрегатном состоянии подвижность молекул крайне низкая (возможны лишь колебательные движения), расстояния между молекулами небольшие, взаимодействие между ними сильное, плотность упаковки высокая. Твердое тело обладает собственным объемом и формой и при внешнем воздействии их сопротивляется изменению.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение. Подвижность молекул жидкости находятся ближе к газам (возможна подвижность молекул в целом – их вращательные и поступательные движения), расстояние между молекулами и характер их взаимодействия – ближе к твердым телам. Для жидкости не сохраняется форма (она принимает форму сосуда, в который ее помещают), но сохраняет собственный объем. При внешнем воздействии жидкость изменяет форму – течет с той или иной скоростью в зависимости от вязкости.

Одно и то же вещество в разных агрегатных состояниях имеет различные физические свойства. При изменении температуры изменяется ЭТД и вещество переходит из одного агрегатного состояния в другое. При нагревании твердого вещества с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул, а ЭМВ уменьшается, хотя и незначительно. В результате сближения ЭМВ и ЭТД вещество переходит из твердого в жидкое агрегатное состояние. При дальнейшем увеличении температуры ЭТД становится выше ЭМВ и наблюдается переход жидкости в газообразное состояние. При охлаждении происходят переходы в обратном направлении.

Переходы из одного агрегатного состояния в другое могут быть фазовыми и нефазовыми. При фазовом переходе одновременно с агрегатным изменяется и фазовое состояние. К таким переходам относятся плавление, кристаллизация, переход одной кристаллической модификации в другую, конденсация, испарение и сублимация. Различают термодинамическое и структурное понятия фазы. Фаза в термодинамическом понимании представляет собой однородную часть системы, имеющую поверхность раздела, отделяющую ее от других частей. В структурном же понимании фазы отличаются друг от друга порядком в расположении молекул. У низкомолекулярных веществ существуют три фазовых состояния: кристаллическое, аморфное и газообразное.

Охарактеризуем эти состояния в структурном понимании фазы.

В кристаллическом фазовом состоянии вещества существует устойчивый дальний трехмерный порядок в расположении ионов, атомов или молекул, т. е. кристаллическая решетка, соответственно, ионная, атомная или молекулярная. Под дальним понимают порядок, соблюдающийся на больших расстояниях, «бесконечных» по сравнению с размерами молекул низкомолекулярных соединений. Кристаллическая решетка построена из элементарных ячеек и характеризуется параметрами ячейки. Элементарная ячейка – это наименьший элемент решетки, многократным повторением которого воспроизводится вся решетка.

В аморфном фазовом состоянии наблюдается лишь неустойчивый ближний порядок в расположении молекул (на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул). В газообразном состоянии у вещества какой-либо порядок отсутствует.

У низкомолекулярных веществ термодинамическое и структурное понятия фазы совпадают. Поэтому различие порядка в расположении молекул означает обязательно наличие поверхности раздела между фазами в отличие от высокомолекулярных соединений.

Между агрегатными и фазовыми состояниями существует определенная взаимосвязь. У низкомолекулярных веществ газообразное агрегатное и газообразное фазовое состояния совпадают. Вещество в жидком агрегатном состоянии находится в аморфном фазовом состоянии. Вещество в твердом агрегатном состоянии может существовать в двух фазовых состояниях – кристаллическом или аморфном. Вещество в кристаллическом фазовом состоянии находится в твердом агрегатном состоянии. Вещество в аморфном фазовом состоянии будет либо в жидком агрегатном состоянии (все вещества выше температуры плавления), либо в твердом агрегатном состоянии (аморфные твердые вещества ниже температуры плавления).

Вещество, находящееся в жидком агрегатном состоянии, может переходить в твердое агрегатное состояние (отвердевать) двумя путями: либо изменяя фазовое состояние и образуя кристаллическую решетку (кристаллизация), либо не изменяя фазового состояния (оставаясь структурно жидким) и переходя в стеклообразное состояние (стеклование). Стеклообразными (стеклами) называют вещества твердые по агрегатному состоянию, но аморфные по фазовому. И жидкости, и стеклообразные вещества находятся в одном и том же фазовом состоянии – аморфном. Стеклообразное состояние (твердое аморфное вещество) для низкомолекулярных соединений нетипично и рассматривается как переохлажденная жидкость, что встречается сравнительно редко (например, силикатные стекла или канифоль).

Процессы кристаллизации и стеклования принципиально отличаются друг от друга. У низкомолекулярных веществ кристаллизация и обратный

ей процесс плавления – фазовые переходы, происходящие со скачкообразным изменением свойств при одной и той же строго определенной температуре, называемой точкой плавления (точкой кристаллизации). Однако при резком охлаждении жидкости ниже этой температуры можно получить вещество в переохлажденном состоянии, и переохлажденная жидкость может затвердеть без образования кристаллической решетки – стеклование. Температура стеклования, в отличие от температуры кристаллизации, не является точкой, а представляет собой среднюю в определенном интервале температуру. При температуре стеклования вязкость переохлажденной жидкости становится равной вязкости твердого тела (10^{12} Па·с). Существует также особое мезофазное (мезоморфное) состояние вещества – жидкокристаллическое.

Жидкокристаллическое состояние занимает промежуточное положение между аморфным (жидким) и настоящим кристаллическим состоянием. Жидкие кристаллы обладают одновременно свойствами жидкостей (текучестью) и кристаллов (анизотропией свойств), но в отличие от твердых кристаллов у них отсутствует дальний трехмерный порядок. Различают термотропные жидкие кристаллы, образующиеся при термическом воздействии на вещество, и лиотропные, существующие в растворах некоторых веществ при определенных концентрациях и температуре.

Высокомолекулярные соединения имеют характерные особенности, которые резко отличают их от низкомолекулярных. Полимеры существуют только в конденсированных состояниях. У них возможны только два агрегатных состояния – твердое и жидкое – и два фазовых состояния – кристаллическое и аморфное. Из-за высокой энергии когезии, как уже отмечалось выше, газообразное состояние у полимеров не существует. Образование кристаллической структуры у полимеров не сопровождается возникновением поверхности раздела между фазами (за исключением монокристаллов), так как макромолекулы обычно переходят из одной фазы в другую, следовательно, нет отдельной кристаллической фазы в термодинамическом понимании. В целях устранения возможных противоречий для полимеров вместо термина «фаза» в структурном понимании используют термины кристаллические и аморфные участки (части, области).

Взаимосвязь между агрегатными и фазовыми состояниями у полимеров такая же (за исключением существования газового состояния), как и у низкомолекулярных соединений, и может быть представлена схемой (рис. 16). На этой схеме жирными линиями обозначены границы агрегатных и фазовых состояний, через которые осуществляются переходы при нагревании и охлаждении. У некоторых полимеров, как и у низкомолекулярных соединений, возможно мезофазное жидкокристаллическое состояние, условно обозначенное пунктирной стрелкой.

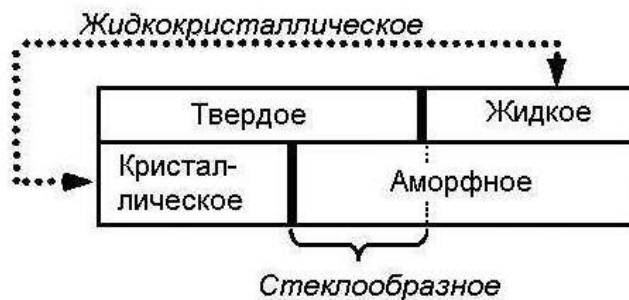


Рис. 16. Взаимосвязь между агрегатными и фазовыми состояниями полимеров

Фазовые переходы у полимеров имеют свои особенности, так у полимеров отсутствуют температурные точки фазовых и не фазовых переходов. Такие переходы происходят в определенных интервалах средних температур, которые называют температурами перехода, причем у полимеров температуры плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$) не равны. Надмолекулярная структура полимеров определяет специфику их фазовых состояний.

6.4.1. Аморфное состояние полимеров

Расположение макромолекул в аморфных полимерах не является полностью хаотичным. Ближний неустойчивый порядок у полимеров более совершенен, чем у аморфных низкомолекулярных веществ. Аморфные полимеры – самые упорядоченные из аморфных веществ. У полимеров в аморфном состоянии возникают определенные элементы надмолекулярной структуры с высокой степенью упорядоченности, однако недостаточной для образования трехмерной кристаллической решетки.

В результате изучения аморфных полимеров Карги и рядом других ученых были обнаружены видимые в электронный микроскоп элементы надмолекулярной структуры:

1. Глобулы. Гибкие цепи линейных полимеров, стремясь принять наиболее энергетически выгодную форму, свертываются в шарообразные частицы – глобулы. Глобулы могут быть моно- и полимолекулярными, способны перестраиваться из мономолекулярных в полимолекулярные. К образованию глобул склонны макромолекулы, не несущие заряда. При изменении условий макромолекулы могут разворачиваться и образовывать другие более энергетически выгодные структуры, например пачки. Макромолекулы полимеров с высокой степенью разветвленности (например, статистически разветвленные) существуют только в форме мономолекулярных глобул.

2. Пачки. Жесткие цепи укладываются в пространстве параллельно друг другу и концом к концу, образуя удлиненные агрегаты – пачки. По

длине пачки более однородны, чем отдельные макромолекулы. Один и тот же полимер в зависимости от условий может образовать либо глобулы, либо пачки. Например, макромолекулы полиакриловой кислоты $(-\text{CH}_2-\text{CHCOOH}-)_n$.

3. Фибриллы. Упорядочение параллельно расположенных макромолекул в продольном направлении может привести к образованиям нитевидной формы – фибриллам. Механическое вытягивание, например, при формировании химических волокон, способствует образованию фибриллярных элементов больших размеров.

4. Более сложные элементы. В результате слияния и перестройки ранее образовавшихся структур возникают более сложные надмолекулярные структуры, например, «полосатые структуры» в каучуках, дендриты и пр.

Глобулы у некоторых природных полимеров монодисперсны и способны укладываться по типу плотной упаковки шаров, образуя агрегаты, похожие по внешнему виду на «суперкристаллы». Однако, как показали результаты рентгеноструктурного анализа, у них отсутствует кристаллическая решетка, поскольку сами глобулы имеют аморфное строение.

В настоящее время считают, что для структуры аморфных полимеров с гибкими макромолекулами, обладающими сегментальной подвижностью, характерно существование неупорядоченных областей из хаотически перепутанных макромолекул и упорядоченных микрорегионов структурных микроблоков (доменов) с глобулярной, складчатой и параллельной укладкой участков макромолекул (рис. 17). Микроблоки служат узлами флуктуационной молекулярной сетки (по аналогии с химическими узлами в сетчатых полимерах), которые постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других. Повышение температуры уменьшает степень их упорядоченности и время жизни этих флуктуационных образований. В современной теории надмолекулярной структуры полимеров микроблоки из параллельно уложенных макромолекул и складчатые рассматривают как кластеры – области с более или менее плотной упаковкой упорядоченных макромолекул. Согласно кластерной теории, отдельные макромолекулы проходящие через ряд микроблоков (кластеров), связывая их друг с другом, называют проходными макромолекулами. Микроблоки (кластеры) могут агрегироваться с образованием более сложных надмолекулярных структур, например глобулярных или фибриллярных.

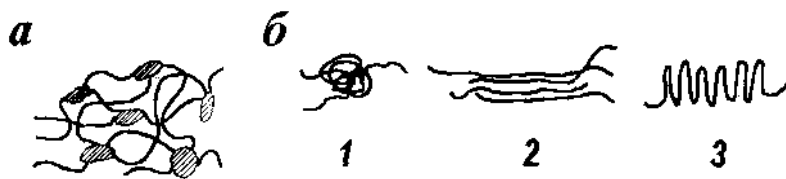


Рис. 17. Структура аморфных полимеров: а – флуктуационная сетка; б – микроблоки (1 – глобулярный; 2 – из параллельных макромолекул; 3 – складчатый)

Кластеры представляют собой переходный тип структуры от аморфной к кристаллической. У некоторых полимеров при достаточных размерах кластеров в определенных условиях может происходить кристаллизация – переход в кластерах ближнего неустойчивого порядка в дальний устойчивый трехмерный порядок. Таким образом, процесс упорядочения макромолекул происходит постепенно с образованием все более сложных и более упорядоченных структур. Поэтому надмолекулярная структура аморфных полимеров является только первым этапом упорядочения макромолекул.

6.4.2. Кристаллическое состояние полимеров

Кристаллические полимеры в сравнении с кристаллическими низкомолекулярными веществами обладают рядом особенностей. Если аморфные полимеры – наиболее упорядоченные аморфные вещества, то кристаллические полимеры являются наименее упорядоченными из всех кристаллических веществ. Для них применяется особое понятие кристаллической решетки. Полимер считается кристаллическим, если в решетке существует дальний устойчивый трехмерный порядок одновременно в расположении осей макромолекул и всех звеньев (рис. 18 а). Если порядка в расположении звеньев нет, структуру полимера нельзя считать кристаллической (см. рис. 18 б).

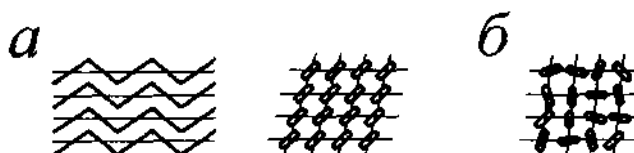


Рис. 18. Схемы расположения макромолекул и звеньев в полимере

Для полимеров характерны два основных типа кристаллических образований:

- 1) монокристаллы (настоящие единичные кристаллы, малых размеров, видимые лишь в электронном микроскопе);
- 2) кристаллиты – микрокристаллические образования (кристаллические области в структуре полимера).

Кристаллиты рассматривают как кластеры с наивысшей степенью упорядоченности, т. е. кристаллической решеткой. Кристаллиты не видны в электронном микроскопе, но их наличие обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа. Все кристаллические образования в полимерах анизотропны. И монокристаллы, и кристаллиты характеризуются параметрами элементарной ячейки. Элементы надмолекулярной структуры кристаллических полимеров – монокристаллы, фибриллы,

сферолиты – в отличие от элементов аморфных полимеров имеют дальний порядок, термодинамически и кинетически стабильны.

Следует отметить, что полимеры никогда не бывают полностью «кристаллизованными». В них всегда наряду с кристаллическими областями присутствуют аморфные области. Даже в структуре монокристалла полимера наблюдаются отклонения от дальнего трехмерного порядка, причем дефектность таких кристаллов всегда выше, чем у кристаллов низкомолекулярных соединений.

Плотность упаковки кристаллических полимеров, которую характеризуют коэффициентом молекулярной упаковки – отношением объема, занятого макромолекулами, к общему объему, – всегда ниже, чем у низкомолекулярных кристаллов, и составляет 0,65–0,73.

У кристаллических полимеров по сравнению с низкомолекулярными кристаллическими веществами более развит полиморфизм – существование в зависимости от условий образования у одного и того же полимера нескольких полиморфных (кристаллических) модификаций с разными элементарными ячейками.

Полимеры могут кристаллизоваться в ходе синтеза, из расплавов при их охлаждении, из растворов, а также при растяжении высокоупорядоченных фибриллярных аморфных полимеров. При этом образуются разнообразные элементы надмолекулярной структуры в зависимости от природы полимера и условий кристаллизации. При кристаллизации из растворов получают пластинчатые монокристаллы (ламели), а из расплавов – блочные полимеры микрокристаллического строения.

Многие свойства полимеров зависят от соотношения аморфной и кристаллической фаз – *степени кристалличности* (доля кристаллической части, выражается в процентах, обычно от 10 до 90%). В зависимости от степени кристалличности все кристаллические полимеры условно подразделяют на два типа: аморфно-кристаллические полимеры и однофазные кристаллические системы с дефектами кристаллической решетки.

Аморфно-кристаллические полимеры рассматривают как двухфазные системы. Различают фибриллярные (волокнуистые) полимеры и полимеры, не имеющие волокнуистого строения. Типичный представитель фибриллярных аморфно-кристаллических полимеров – целлюлоза, которая образует природные растительные волокна. В фибриллах все оси кристаллитов ориентированы в одном направлении. Структуру таких полимеров, в том числе целлюлозы, описывают моделью «бахромчатой» фибриллы (рис. 19). Фибриллы состоят из чередующихся кристаллических участков (кристаллитов) и аморфных участков. Резкой фазовой границы и поверхности раздела между участками нет, т. е. фазы следует рассматривать в структурном понимании. В синтетических аморфно-кристаллических блочных полимерах оси кристаллитов не имеют одного направления, и кристаллиты как бы вкраплены в аморфную фазу. С современных

позиций структура аморфно-кристаллических полимеров хорошо укладывается в рамки кластерной теории. Кристаллиты – это кластеры с максимальной степенью упорядоченности (кристаллическая решетка), соединенные проходными макромолекулами, образующими аморфные участки.

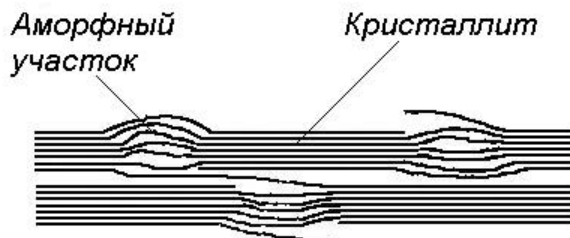


Рис. 19. Схема строения аморфно-кристаллического полимера (фрагменты двух фибрилл)

Полимеры второго типа – однофазные кристаллические системы с дефектами кристаллической решетки, получают в процессе постепенного упорядочения макромолекул, по стадиям, с образованием промежуточных элементов надмолекулярной структуры.

Возможны два механизма кристаллизации: пластинчатый и фибриллярный. При пластинчатом механизме образуются пластинчатые монокристаллы – наиболее совершенная форма кристаллизации полимеров. Такие монокристаллы получены для полиэтилена, полипропилена, поликаприама, ацетата целлюлозы и ряда других полимеров. Они получают при кристаллизации из очень разбавленных растворов (с массовой долей полимера 0,01...0,1%). При кристаллизации по фибриллярному механизму в качестве элементов надмолекулярной структуры образуются кристаллические фибриллы (микрофибриллы). Следует отметить, что фибриллы однофазного кристаллического, аморфно-кристаллического и однофазного аморфного полимеров по внешнему виду в электронном микроскопе практически не различимы, но существенно различаются по структуре, что можно установить с помощью рентгеноструктурного анализа.

До сих пор нет единого мнения по механизму кристаллизации полимеров. Так в соответствии с теорией Каргина кристаллизация идет по пластинчатому механизму: макромолекулы укладываются в пачки, которые первоначально имеют аморфную структуру, затем в пачках происходит кристаллизация (необходимый поворот звеньев) с образованием кристаллической решетки. Далее пачки многократно складываются в ленты, ленты укладываются в плоские пластины (оси макромолекул оказываются перпендикулярными к плоскости пластин), а пластины, наслаиваясь друг на друга, образуют пластинчатый кристалл. При кристаллизации по фибриллярному механизму из кристаллических пачек или лент образуются фибриллы.

По мнению других исследователей, отрицающих пачечную теорию Каргина, в процессе кристаллизации из макромолекул образуются закристаллизованные кластеры в виде ламели (тонких пластин). Из ламели строится монокристалл, так как конформация макромолекул чаще всего складчатая (рис. 20 а). Также возможно образование монокристаллов из выпрямленных или спиральных цепей, в которых существуют участки одновременно из складчатых цепей и проходных макромолекул – структура «шиш-кебаб» («шашлыка»), показанная схематически на рис. 20 б.

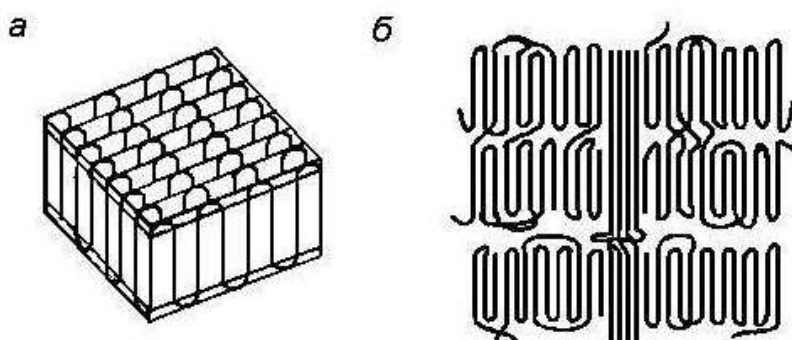


Рис. 20. Структурные образования в кристаллических полимерах: а – пластина со складчатыми цепями (ламели); б – структура типа «шиш-кебаб»

Степень кристалличности монокристаллов полимеров никогда не достигает 100%. При этом области с меньшей упорядоченностью в них рассматривают как дефекты кристаллической решетки. Они могут возникать в областях складок, проходных макромолекул и т. п. Размеры, форма и дефектность монокристаллов зависят как от природы полимера, так и условий кристаллизации. Аморфную фазу с поверхностью раздела в кристаллическом полимере можно обнаружить в виде примеси, например, глобул. В случае однофазных кристаллических полимеров структурное и термодинамическое понятия фазы совпадают.

Для некоторых полимеров процесс кристаллизации может доходить не до конца и останавливаться на промежуточных стадиях (элементах). Из этих элементов (лент, пластин, микрофибрилл) в результате их агрегации, могут получаться крупнокристаллические образования – сферолиты размером от сравнительно мелких (доли микрометра) до видимых невооруженным глазом (до нескольких сантиметров). Сферолиты – это симметричные поликристаллические структуры диско-, или шарообразной формы, включающие вытянутые цепи и в складчатой конформации. Дефектность сферолитов крайне высока, поэтому их могут рассматривать как двухфазные системы. Сферолиты соединяются друг с другом проходными макромолекулами. Они образуются при кристаллизации полимеров из концентрированных растворов и в блочных полимерах при кристаллизации из расплавов.

В целом кристаллические полимеры имеют большую прочность в сравнении с аморфными. На механические свойства полимеров оказывает значительное влияние тип кристаллической структуры. Так крупнокристаллические структурные элементы при деформации под нагрузкой легче разрушаются, чем микрокристаллические.

6.5. Ориентированное состояние полимеров

Ориентированное состояние полимеров характеризуется тем, что оси достаточно протяженных распрямленных участков цепных макромолекул (линейных полимеров), расположены преимущественно вдоль некоторых направлений – осей ориентации. Например, в полимерных пленках могут реализоваться виды плоскостной ориентации – двухосной или радиальной. Простейший и наиболее распространенный вид ориентации линейных полимеров – одноосная ориентация, которая широко распространена в растительном (древесина, хлопок, лен) и животном (сухожилия, мышечные ткани, шерсть и др.) мире.

В основном синтетические ориентированные полимеры получают вытягиванием (на десятки – тысячи процентов) изотропных полимерных тел, нагретых выше температуры стеклования. В результате цепные макромолекулы, хаотически (статистически) ориентированные в исходном теле, под воздействием внешнего направленного растягивающего усилия приобретают ту или иную степень ориентации. В аморфном гибкоцепном полимере ориентированное состояние является неравновесным и для его фиксации требуется охладить полимер ниже температуры стеклования, не снимая растягивающего напряжения.

В случае гибкоцепных кристаллизующихся полимеров ориентированное состояние полимеров можно считать равновесным ниже температуры плавления кристаллитов, и снятие растягивающего напряжения при температуре вытяжки не ведет к разориентации, т. к. кристаллиты образуют ориентированный каркас, сохраняющий аморфные участки полимерного тела в ориентированном состоянии полимеров.

При получении ориентированных гибкоцепных полимеров двухступенчатым методом вначале осуществляют ориентацию раствора или расплава полимера. Это достигается созданием потоков с градиентами скорости (поперечным или продольным), в результате чего длинные цепные молекулы ориентируются преимущественно вдоль направления потока. Происходящая при этом кристаллизация фиксирует достигнутое состояние, что приводит к образованию ориентированного полимера. Последующее вытягивание в твердой фазе доводит полимер или изделие из него до сверхвысокоориентированного состояния.

Для жесткоцепных полимеров ориентированное состояние полимеров является равновесным и достигается двухступенчатым методом: вначале при сравнительно умеренной температуре вытягиванием из раствора формуют ориентированную «заготовку», затем проводят термообработку, приводящую к значительному увеличению ориентационного порядка в полимере (явление по типу направленной кристаллизации).

Ориентированные полимеры содержат характерные надмолекулярные образования – фибриллы, с поперечным размером $\sim 10\text{--}100$ нм и протяженностью не менее $\sim 1\text{--}10$ мкм и отличаются высокой анизотропией механических, акустических, оптических, электрических и других свойств. Для такого состояния полимеров характерна аномалия термического расширения: отрицательный коэффициент расширения вдоль оси ориентации. Это связано с поперечными колебаниями распрямленных участков цепных молекул, амплитуда которых много больше, чем продольных колебаний, а также с конформационным «скручиванием» ориентированных участков макромолекул в аморфных областях, что ведет к сокращению размеров этих областей вдоль оси ориентации полимера.

Количественной характеристикой степени ориентации полимера служит величина $\cos \varphi$, где φ – угол отклонения макромолекул от оси ориентации образца. Значение этого показателя лежит в интервале от $1/3$ для неориентированного полимера до 1 для идеально ориентированного. У ориентированных аморфных полимеров ориентация всегда неполная и $\cos \varphi$ не превышает 0,5. У ориентированных аморфно-кристаллических полимеров для кристаллитов значение $\cos \varphi$ составляет $0,95\text{--}1$, а для аморфных участков – $0,6\text{--}0,7$. Это объясняет большую прочность аморфно-кристаллических полимеров по сравнению с аморфными.

Два показателя надмолекулярной структуры – степень кристаллическости и степень ориентации – вместе характеризуют плотность упаковки полимера, которая и влияет на все его свойства.

Вопросы для самопроверки

1. В чем сходство и различие в физической структуре высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений?
2. Что такое конформационный эффект для ВМС?
3. Влияние межмолекулярных сил на пространственное строение полимерного тела и его физические свойства. Типы межмолекулярного взаимодействия.
4. Надмолекулярная структура ВМС. Зависимость надмолекулярной структуры от пространственного строения макромолекул полимера.
5. Пространственно-ориентированные полимеры: преимущества и недостатки.

6. Аморфные, аморфно-кристаллические и кристаллические полимеры, сходство и различия в строении и физических свойствах.
7. Физические и физико-химические методы исследования полимеров.
8. Гибкость макромолекул Связь гибкости (жесткости) макромолекул с химическим строением: факторы, влияющие на гибкость реальных цепей.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие / А. А. Тагер. – Москва : Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.
4. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.
5. Филимошкин, А. Г. Основы физики полимерного тела : учеб. пособие / А. Г. Филимошкин, А. А. Иванов. – Томск : ТПУ, 2012. – 158 с.
6. Шестаков, А. С. Физические методы исследования полимеров : учеб.-метод. пособие / А. С. Шестаков. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 2003. – 88 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Справочник химика – <http://chem21.info/info/886246/>
2. Зименкова Л. П. Физико-химия полимеров : электронное учебное пособие. – МГУП. – Дата публикации : 11.01.2011. – Дата обновления : 11.01.2011. – <http://hi-edu.ru/e-books/xbook839/01/part-007.htm>

Лекция 7. Релаксационные состояния и свойства полимеров

Релаксационные явления в полимерах – это изменения физических свойств полимерных тел, обусловленные процессами установления статистического равновесия. Эти явления подобны релаксации в любых других телах, но из-за длинноцепочечного строения макромолекул в полимерах они протекают в широких временных диапазонах, что делает их легкодоступными для наблюдения.

Релаксационные явления в полимерах обусловлены перестройкой структуры, которая осуществляется тепловыми движениями цепей, движениями отдельных атомных групп в цепи, а также элементов надмолекулярной структуры.

Переходы из одного равновесного состояния в другое являются релаксационными процессами, т. е. при изменении температуры данное равновесное состояние полимера уже становится неравновесным, а переход из неравновесного состояния в новое равновесное в результате тепловых движений происходит во времени, которое характеризует скорость релаксационного процесса. Равновесные физические состояния называют релаксационными состояниями.

Каждому температурному интервалу соответствуют свое релаксационное состояние и определенный комплекс физических свойств данного полимера (плотность, деформируемость, скорость процессов перехода макромолекул и элементов надмолекулярной структуры в состояние равновесия и др.).

Исследование возникающих состояний вследствие релаксационных явлений широко используется как важный физико-химический метод изучения структуры полимеров.

7.1. Релаксационные состояния и температуры перехода из одного состояния в другое

Для аморфных полимеров характерны три релаксационных состояния:

1. Стеклообразное состояние – возможны только колебательные движения атомов в макромолекулах, при этом стеклообразный полимер находится в твердом агрегатном состоянии.

2. Высокоэластическое состояние – возможны колебательные движения звеньев и сегментов, их взаимная подвижность, при этом высокоэластический полимер находится в твердом агрегатном состоянии.

3. Вязкотекучее состояние – макромолекулы в целом и элементы надмолекулярной структуры подвижны, при этом вязкотекучий полимер находится в жидком агрегатном состоянии (расплав полимера).

При повышении температуры происходят переходы полимера из одного релаксационного состояния в другое, а при охлаждении – в обратном направлении. Все переходы нефазовые. В отличие от аморфных полимеров для кристаллических наблюдается фазовый переход (плавление), при котором они способны переходить в релаксационное высокоэластическое состояние и обратно (кристаллизация).

При нагревании твердого полимера, стеклообразного или кристаллического, тепловая энергия переходит в кинетическую энергию макромолекул. Тепловое движение нарушает межмолекулярное взаимодействие. Сначала полимер переходит в высокоэластическое релаксационное состояние, при этом оставаясь твердым по агрегатному состоянию, а затем в вязкотекучее (жидкое агрегатное состояние). Переходы полимера из одного состояния в другое, как нефазовые, так и фазовые, происходят не как у низкомолекулярных соединений при определенных температурных точках, а в некоторых интервалах температур (температура перехода – T_n).

Аморфные полимеры при нагревании (рис. 21 а) постепенно переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое (размягчение), а затем в вязкотекучее состояние (переход к текучести). При охлаждении происходят обратные переходы из вязкотекучего в высокоэластическое состояние (затвердевание) и из высокоэластического в стеклообразное состояние (стеклование). При охлаждении полимерной расплава повышается его вязкость и уменьшается энергия теплового движения. Вследствие больших размеров макромолекул их перемещение затрудняется, и при дальнейшем охлаждении макромолекулы фиксируются до того, как они примут жесткую вытянутую форму, характерную для кристаллического состояния.

Фиксации макромолекул способствует внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Образуются локальные межмолекулярные связи – так называемые узлы. Система приобретает свойства твердого тела, но без регулярной трехмерной структуры, характерной для кристаллического состояния, т. е. образуется стеклообразное вещество.

У полимеров, в зависимости от химического строения, определяющего энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия, молекулярной массы и молекулярной неоднородности, переход из стеклообразного состояния в вязкотекучее разделен большим или меньшим интервалом высокоэластического релаксационного состояния. У аморфных линейных полимеров этот интервал широкий. Аморфные разветвленные полимеры в зависимости от температуры также могут существовать во всех трех релаксационных состояниях. Аморфные полимеры сетчатого строения (сшитые) не могут находиться в вязкотекучем состоянии, а иногда и высокоэластическом. Способность сетчатых полимеров к размягчению зависит от частоты сетки. Так, густосетчатые полимеры существуют только

в стеклообразном состоянии, тогда как у редкосетчатых полимеров возможно и высокоэластическое состояние.

Температуру перехода аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние (и обратно) называют температурой стеклования (T_c). Иногда эту температуру называют температурой размягчения (T_p). Температуру перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называют температурой текучести (T_m). Интервал между температурами стеклования и текучести ($T_c...T_m$) соответствует интервалу высокоэластического состояния. Таким образом, у полимеров существуют две температурных характеристики – температуры стеклования и текучести.

Температуры перехода полимеров зависят от строения полимера, молекулярной массы (рис. 21 б), молекулярной неоднородности и гибкости цепей. Соединения со сравнительно низкой молекулярной массой (олигомеры) практически не имеют высокоэластического состояния. Такие соединения могут существовать в капельно-жидком состоянии (например, новолачные фенолоформальдегидные олигомеры).

Чем ниже молекулярная масса, тем ниже температуры текучести T_m и стеклования T_c и, следовательно, более узкий интервал высокоэластического состояния. С увеличением молекулярной массы этот интервал расширяется из-за большего влияния молекулярной массы на T_m , чем на T_c . При сравнительно высокой молекулярной массе T_c полимера перестает от нее зависеть, так как эта температура определяется главным образом длиной статистических сегментов, а не макромолекул в целом. При достаточно высокой молекулярной массе чаще всего начинается деструкция полимера, поэтому для них, как правило, вязкотекучее состояние отсутствует.

Температура стеклования зависит также от молекулярной неоднородности полимера. Увеличение степени молекулярной неоднородности понижает T_c и расширяет интервал $T_c...T_m$, например в результате пластификации высокомолекулярных фракций полимера низкомолекулярными. Для ряда полимеров характерно так называемое смолообразное состояние – образование твердого раствора изомеров и полимергомологов друг в друге, при котором происходит снижение T_m и проявляется склонность к затвердеванию (например, фенолоформальдегидные олигомеры и другие смолы). Такие полимеры легко размягчаются и переходят в вязкотекучее состояние.

Для полимеров обладающих очень большой жесткостью макромолекул стеклообразное состояние является единственным, так как при нагревании они не могут переходить ни в вязкотекучее, ни в высокоэластическое состояние. При нагревании таких полимеров происходит их разложение.

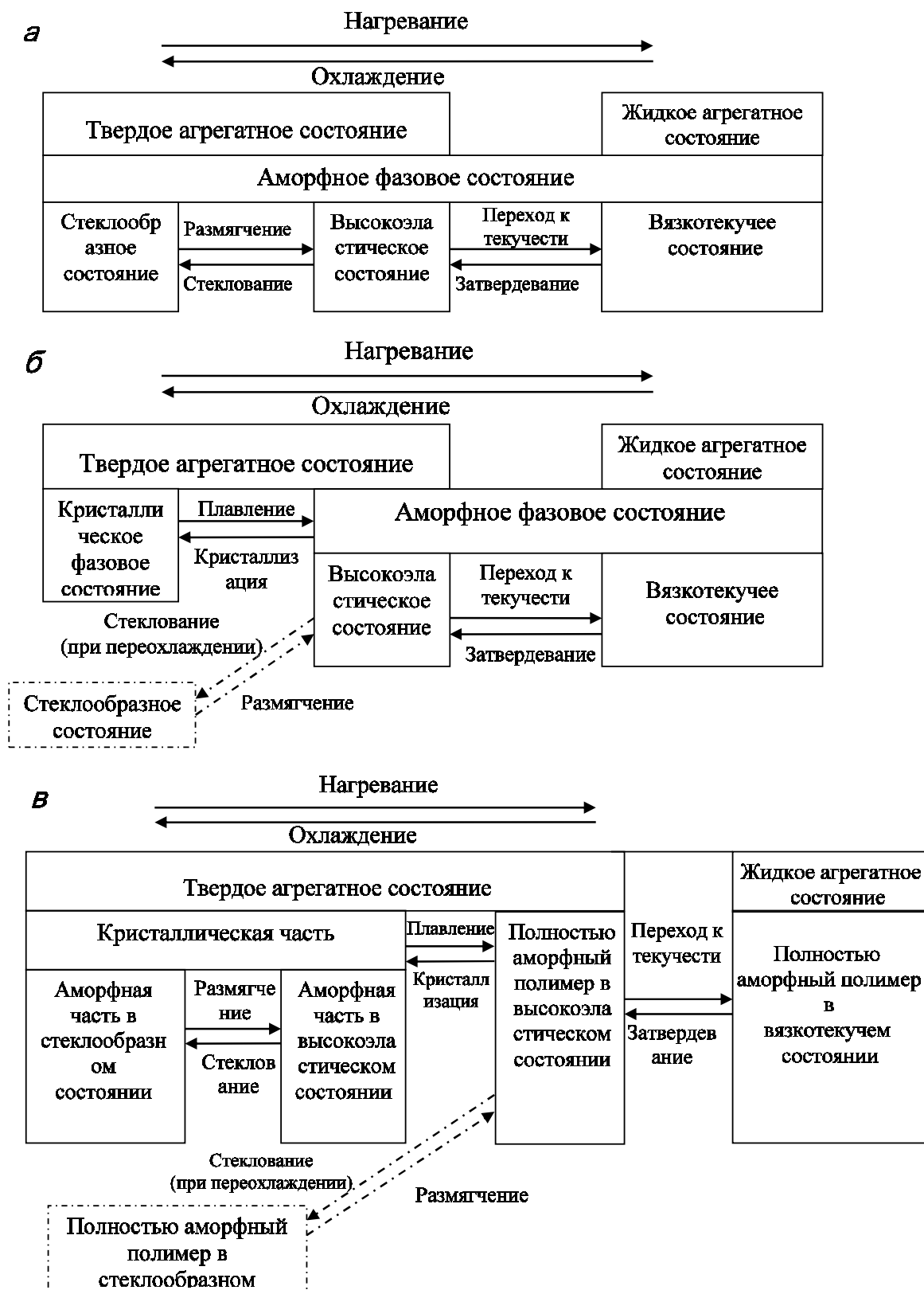


Рис. 21. Схемы переходов полимеров из одних состояний в другие при изменении температуры: а – аморфных; б – однофазных кристаллических; в – аморфно-кристаллических [Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.]

При нагревании кристаллических однофазных полимеров (рис. 21 б) происходит фазовый переход (плавление), в результате которого они теряют дальний порядок в структуре и превращаются в аморфные полимеры, находящиеся в высокоэластическом релаксационном состоянии. Далее происходит нефазовый переход из высокоэластического состояния в вязкотекучее и обратно. Температура перехода из кристаллического состояния в аморфное высокоэластическое называется температурой плавления ($T_{пл}$), а температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее будет температурой текучести (T_m). У однофазных кристаллических полимеров интервал высокоэластического состояния ($T_{нл}...T_m$) узкий из-за относительно большой жесткости цепей и сильного межмолекулярного взаимодействия, повышающих $T_{нл}$. При увеличении молекулярной массы этот интервал расширяется, вследствие быстрого увеличения T_m .

Для полимеров с низкой молекулярной массы T_m несколько увеличивается с ростом молекулярной массы, а затем перестает от нее зависеть. При сравнительно низкой молекулярной массе кристаллический полимер может практически сразу переходить в вязкотекучее состояние ($T_{нл}...T_m$), т. е. T_m будет температурой перехода полимера не только из кристаллического состояния в аморфное, но и, как у низкомолекулярных соединений, температурой перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое.

Однако в отличие от низкомолекулярных кристаллов у кристаллических полимеров плавление происходит не при определенной температурной точке, а в некотором интервале температур. Под $T_{нл}$ понимают среднюю температуру этого интервала. Кроме того, у полимеров температура плавления и температура обратного фазового перехода из аморфного (высокоэластического релаксационного состояния) в кристаллическое состояние – температура кристаллизации ($T_{кр}$) – не одинаковы, причем $T_m > T_{кр}$ (средней температуры интервала кристаллизации). С увеличением $T_{кр}$ интервал температуры плавления сужается.

Таким образом, у однофазного кристаллического полимера существуют три температурные характеристики: $T_{кр} < T_{нл} < T_m$. Температура плавления, как и T_c , зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии) и от способности макромолекул к конформационным превращениям (гибкости цепей). Чем больше энергия когезии и меньше гибкость макромолекул, тем выше $T_{нл}$. В каждом конкретном случае T_m определяется соотношением двух величин: энергии когезии и потенциального барьера внутреннего вращения.

При охлаждении расплава полимера, способного к кристаллизации, происходят обратные переходы, сначала нефазовый переход из вязкотекучего релаксационного состояния в высокоэластическое, а затем фазовый переход из аморфного (высокоэластического релаксационного) состояния в кристаллическое фазовое состояние – кристаллизация. Энергия теплового движения цепных макромолекул, их сегментов и звеньев уменьшается,

не позволяя ей преодолеть энергию межмолекулярного взаимодействия, в результате чего макромолекулы и их звенья закрепляются в некотором упорядоченном положении с образованием кристаллической решетки. Для начала кристаллизации необходимо небольшое переохлаждение полимера, так как процесс начинается при температуре несколько ниже T_m . Однако, при значительном переохлаждении до температуры ниже оптимальной ($T_{кр}$) скорость кристаллизации полимера уменьшается и может оказаться равной нулю, тогда такой критической температурой будет T_c . Следовательно, при охлаждении может произойти либо полная, либо частичная кристаллизация, а при резком переохлаждении ниже T_c вообще невозможно получить полимер в кристаллическом состоянии, так как в этих условиях пойдет только процесс стеклования.

В отличие от низкомолекулярных соединений, фазовый переход полимера из кристаллического состояния в аморфное стеклообразное возможно осуществить без превращения из твердого по агрегатному состоянию в жидкий. Кристаллический полимер нагревают до температуры, близкой к T_m , а затем резко охлаждают (переохлаждают). В результате полимер превращается в аморфный, и такой процесс называют аморфизация полимеров.

У аморфно-кристаллического (двухфазного) полимера (рис. 21в) переходы состояний носят более сложный характер. Для таких полимеров наблюдаются четыре температурные характеристики: $T_c < T_{кр} < T_{пл} < T_m$. При нагревании аморфно-кристаллического полимера до T_c ($T_{кр}$) происходит нефазовый переход аморфных стеклообразных областей в высокоэластическое состояние. При дальнейшем повышении температуры до $T_{пл}$, осуществляется фазовый переход кристаллических областей (плавление) до полного превращения полимера в аморфный высокоэластический. Затем при T_m происходит нефазовый переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее. При охлаждении будет происходить обратный нефазовый переход (затвердевание) полимера в высокоэластическое состояние. При достижении $T_{кр}$ произойдет частичная кристаллизация, а при дальнейшем охлаждении до T_c осуществляется второй переход в твердом состоянии – стеклование. После охлаждения расплава аморфно-кристаллического полимера с кристаллизацией и последующим стеклованием чаще всего происходит изменение степени кристалличности по сравнению с исходной.

Каждому релаксационному состоянию полимеров соответствует определенный вид деформации (поведение под нагрузкой). *Деформация* – это изменение формы и размеров тела под действием внешней силы. Степень деформации оценивают относительной деформацией, которую определяют как отношение абсолютного изменения какого-либо размера к его первоначальному значению (например, растяжение). Для полимеров в любом релаксационном состоянии характерно сосуществование всех трех видов

деформаций – *упругой, высокоэластической и вязкого течения* – с преобладанием одной из них. Например, у линейных эластомеров (каучуков) на обратимую высокоэластическую деформацию накладывается необратимая деформация течения, обе они развиваются во времени (ползучесть). Вулканизация каучука с образованием редкой сетки предотвращает процессы течения, при этом не мешает проявлению высокоэластических свойств. Наоборот, деформация вязкого течения расплава полимера сопровождается высокоэластической и упругой деформациями, что способствует распрямлению полимерных цепей, их ориентации и определяет способность полимера к волокнообразованию.

Таким образом, границы между релаксационными (физическими) состояниями определяются не только температурой, но и прилагаемой нагрузкой (значением, скоростью и длительностью приложения). Поэтому релаксационные состояния называют также деформационными состояниями. В зависимости от характера нагрузки один и тот же полимер при заданной температуре может вести себя как упругое, высокоэластическое или пластическое (текущее) тело. При действии «быстрых» сил (ударной нагрузки) – главным образом проявляется упругость, а в случае «медленных» сил – текучесть. Полимер, являющийся при заданной температуре высокоэластическим, при большой скорости приложения кратковременных нагрузок ведет себя как упругое тело (явление механического стеклования), а при длительно действующей силе обнаруживает текучесть. Жидкий полимер при определенных условиях может проявить высокоэластичность или упругость.

Интересным примером служит один из кремнийорганических полимеров полидиметилсилоксан ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$), получивший название «прыгающей замазки». Этот полимер может вытекать из сосуда вязкой струей, но в то же время из него можно «сформовать» шарик, который при ударе об пол подскакивает как резиновый мячик.

Температурные переходы и механические свойства являются необходимыми параметрами для характеристики полимерных материалов при их переработке в изделия, а также в качестве эксплуатационных характеристик. Комплекс различных свойств (температуры перехода, степень кристалличности, степень сшивания, механические свойства, растворимость и др.) определяет области использования полимеров в качестве жесткого пластика, гибкого пластика, эластомера, волокна и т. д.

Пластмассы и волокна эксплуатируются в стеклообразном, кристаллическом или аморфно-кристаллическом состояниях. Для таких материалов их температуры стеклования (T_c) и (или) плавления ($T_{пл}$) являются верхними границами их теплостойкости. Выше этих температур они размягчаются или плавятся.

Эластомеры (каучуки, резины, каучукоподобные полимеры) эксплуатируются в высокоэластическом состоянии, и температуры стеклования

(T_c) или кристаллизации ($T_{кр}$) являются нижними границами их морозостойкости. Ниже этих температур исчезает эластичность и резко ухудшаются деформационные свойства.

Формование изделий и волокон из расплавов полимеров производят в вязкотекучем состоянии, т. е. выше температуры текучести (T_m), которая служит характеристикой термопластичности. В отличие от термопластичных полимеров (термопластов), у которых после нагревания и обратного затвердевания при охлаждении строение и свойства не изменяются, терморезактивные полимеры (реактопласты) являются термоотверждаемыми. При нагревании такой полимер приобретает сетчатую структуру (сшивается) и теряет способность расплавляться и растворяться. При нагревании полимера до определенной высокой температуры, происходит термическая деструкция. Тогда такая температура ($T_{дестр}$) характеризует термостойкость полимера.

Взаимосвязь релаксационных состояний и деформаций позволяет применять для определения температур перехода термомеханический метод.

С помощью этого метода можно устанавливать границы существования релаксационных состояний полимеров и оценивать в широком интервале температур при заданном режиме нагружения и нагревания их деформируемость. При помощи этого метода получают график зависимости относительной деформации от температуры (термомеханическую кривую), по которому и определяют температуры перехода. Более подробно термомеханический метод, схема прибора (весов Каргина), методики анализа и обработки термомеханических кривых описаны в учебном пособии [2,3].

Вопросы для самопроверки

1. Что такое релаксационные явления для полимеров?
2. Особенности температурных переходов в зависимости от физического строения ВМС.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Термомеханический метод исследования полимеров : метод. указания к лабораторному практикуму по химии и физике полимеров / сост. А. П. Белокурова, В. А. Бурмистров, Т. А. Агеева. – Иваново : ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2006. – 36 с.

3. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие / А. А. Тагер. – Москва : Научный мир, 2007. – 573 с.

4. Шен, М. Вязкоупругая релаксация в полимерах / М. Шен. – Москва : Мир, 1974. – 270 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Зименкова Л. П. Физико-химия полимеров : электронное учебное пособие. – МГУП. – Дата публикации : 11.01.2011. – Дата обновления : 11.01.2011. – <http://www.hi-edu.ru/e-books/xbook839/01/part-007.htm#i637>

2. Справочник химика – <http://chem21.info/info/177065/>

Лекция 8. Растворы полимеров

Растворы полимеров представляют собой устойчивые однородные смеси полимеров и низкомолекулярных жидкостей, которые имеют важное практическое значение в технологии полимерных материалов и при изготовлении изделий из них. Как правило, растворы полимеров используются в исследовательских целях, для получения более полной информации о молекулярной структуре и свойстве определенного вещества. В ряде случаев, усиление межмолекулярного воздействия приводит к тому, что при растворении какого-либо полимера образуется гель или дисперсная смесь, которые могут использоваться в различных областях деятельности человека. Так из растворов искусственных полимеров, в частности из целлюлозы, формуют искусственные волокна и пленки. Клеи и лаки представляют собой растворы полимеров. Необходимо отметить, что в промышленности используют концентрированные растворы полимеров, а в анализе и исследованиях – разбавленные.

Растворить полимеры труднее, чем низкомолекулярные соединения. Подбор растворителя проводят эмпирическим путем, кроме того на растворимость влияет природа полимера и его физическая структура – гибкость макромолекул, межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярная структура.

8.1. Механизм растворения полимеров

Для самопроизвольного растворения полимера растворитель должен преодолеть его энергию когезии, зависящую от природы полимера и его надмолекулярной структуры. Тогда необходимым условием растворения становится сродство растворителя к полимеру, которое можно оценить эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном». Так, полярные полимеры растворяются в полярных растворителях, неполярные – в неполярных растворителях.

Для количественной оценки сродства используют параметр растворимости Гильдебранда (δ), являющийся функцией энергии когезии:

$$\delta = \sqrt{E/V},$$

где E – молярная энергия когезии, оцениваемая для растворителя по энергии испарения; V – мольный объем растворителя.

Параметр растворимости δ растворителя должен быть близок к параметру растворимости полимера, однако, последняя величина рассчитывается крайне сложно. Следующим параметром, характеризующим

растворитель, является его способность к образованию водородных связей ($\Delta\mu$), которую определяют с помощью ИК-спектроскопии. Величина $\Delta\mu$ – смещение максимума полосы поглощения ОД дейтерометанола (CH_3OD) при смешении его с исследуемым растворителем. Однако на практике чаще подбирают растворители опытным путем, что связано с крайне сложными расчетами, несущими большие погрешности в вычислениях.

Процесс растворения начинается с набухания полимера, при котором происходит увеличение объема и массы полимера за счет проникновения малых молекул растворителя в полимер. При контакте полимера с растворителем начинается взаимная диффузия молекул растворителя в полимер, а макромолекул полимера – в растворитель. Однако скорость диффузии будет различаться в той же пропорции, что и размеры, а также подвижности диффундирующих частиц. Резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС является причиной набухания. При набухании форма образцов изотропных полимеров не изменяется, а у анизотропных (ориентированные пленки, волокна) изменяется неодинаково в разных направлениях, так в перпендикулярном оси ориентации направлении, размеры образца увеличиваются значительно больше, чем вдоль оси.

На начальной стадии набухания происходит сольватация – энергетическое взаимодействие растворителя с полимером. Растворитель, разрывая часть межмолекулярных связей в полимере, образует с ним свои связи. Сольватированный растворитель сжимается, плотность увеличивается, вследствие перестройки его структуры. Таким образом, объем набухшего полимера оказывается меньше суммы исходных объемов полимера и растворителя. Такое явление получило название – контракция. Далее происходит выделение теплоты – теплота сольватации (теплота набухания), или, в случае воды либо водных растворов – теплота гидратации, и развивается давление набухания. Степень контракции зависит как от природы и плотности упаковки полимера, так и от природы растворителя. Чем меньше плотность упаковки, тем сильнее выражена контракция, больше теплота сольватации и выше давление набухания. Дальнейшее набухание с поглощением больших количеств растворителя происходит без выделения теплоты.

Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объемное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} ; \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где V_0 , V , m_0 , m – соответственно объемы и массы исходного и набухшего полимера.

Более точным является определение α по ее массовому выражению, так как в этом случае результаты измерений не зависят от явления контракции.

Для полимеров различают ограниченное и неограниченное набухание. Ограниченное набухание не переходит в растворение полимера. У аморфно-кристаллических полимеров, например целлюлозы, существует межкристаллитное и внутрикристаллитное ограниченное набухание. Для различных видов ограниченного набухания полимеров выделяют межструктурное набухание (растворитель проникает только между элементами надмолекулярной структуры) и внутрискруктурное набухание (растворитель проникает внутрь элементов, раздвигая макромолекулы). Если растворитель способен преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия (энергию когезии), то происходит неограниченное набухание полимера, приводящее к его самопроизвольному растворению. Степень набухания, при которой набухание переходит в растворение, должна соответствовать полной сольватации макромолекул. Сольватированные макромолекулы отделяются от набухшего полимера и переходят в раствор. При полном растворении полимера раствор становится гомогенным. Ограниченное набухание полимеров аналогично смешению двух жидкостей, а неограниченное набухание – неограниченному смешению.

Ограниченное набухание линейных полимеров отличается от сетчатых, которые в принципе нерастворимы. Растворение сетчатого полимера возможно только при разрушении сетки, однако, при редкой сетке они способны к ограниченному набуханию с образованием студней или гелей.

В отличие от низкомолекулярных соединений растворение полимеров идет постепенно, как бы по стадиям (границы которых условны):

1. Контакт полимера с растворителем. Система гетерогенная – состоит из двух фаз: полимера и растворителя.

2. Проникновение растворителя в полимер. Система также гетерогенная – состоит из двух фаз: набухшего полимера и растворителя.

3. Процесс растворения, при котором происходит отделение сольватированных макромолекул от набухшего полимера с переходом в раствор. Система гетерогенная – состоит из двух фаз: набухшего полимера и разбавленного раствора полимера в растворителе.

4. Окончание растворения, при котором все макромолекулы перешли в раствор. Система гомогенная однофазная – молекулярный раствор полимера в растворителе.

На процесс растворения и растворимость полимеров влияют следующие факторы:

1. Природа полимера и растворителя – прежде всего их полярность. Если звенья цепи полимера и молекулы растворителя сильно различаются по полярности, то набухания и растворения не происходит. Образование

водородных связей между растворителем и полимером увеличивает его растворимость.

2. Пространственная конфигурация макромолекул полимера. Растворимы, как правило, только линейные и разветвленные полимеры, при этом на растворимость влияет степень разветвленности. Образование поперечных химических связей (сшивание цепей) делает полимер нерастворимым.

3. Химический состав у сополимеров и искусственных полимеров.

4. Молекулярная масса. В одном и том же полимергомологическом ряду с увеличением молекулярной массы (степени полимеризации) растворимость уменьшается, что легло в основу фракционирования полимеров по молекулярной массе методами фракционного растворения или осаждения.

5. Гибкость цепи полимера. Растворение полимера связано с гибкостью его цепи. Механизм растворения заключается в отделении цепей друг от друга и если цепь гибкая, участки цепи могут отделиться без особой затраты энергии. Гибкая цепь легче диффундирует в растворитель и поэтому легко набухает и растворяется.

6. Надмолекулярная структура. Аморфные полимеры растворяются легче кристаллических из-за различий в энергии межмолекулярного взаимодействия, поэтому для аморфного полимера легче подобрать растворитель.

7. Температура. Влияние температуры зависит от теплового эффекта процесса растворения и от изменения в этом процессе энтропии. Как правило, с увеличением температуры растворимость увеличивается, но может встречаться и обратная зависимость.

Самопроизвольное растворение полимеров, как аналогичное неограниченному смешению двух жидкостей, подчиняется второму закону термодинамики (изменение изобарно-изотермического потенциала), который позволяет устанавливать возможность и направление протекания таких процессов.

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

где ΔH – изменение энтальпии, или энтальпия смешения (тепловой эффект); ΔS – изменение энтропии, или энтропия смешения; T – абсолютная температура.

Очевидно, для того чтобы произошло самопроизвольное растворение полимера, ΔG должно иметь отрицательное значение.

У жесткоцепных полимеров главную роль при растворении играет изменение энтальпии, однако, в изменение энергии вносит определенный вклад и энтропийный член термодинамического условия. У гибкоцепных полимеров определяющим будет изменение энтропии – ее значительное увеличение из-за роста числа конформаций при переходе полимера

в раствор. Однако при этом нельзя полностью пренебрегать энергетическим взаимодействием полимера с растворителем.

Растворение может быть экзотермическим ($\Delta H < 0$), эндотермическим ($\Delta H > 0$) и атермическим ($\Delta H = 0$). В последнем случае процесс растворения обусловлен только увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Такое растворение наблюдается у высокоэластических полимеров с очень гибкими цепями в результате диффузии растворителя в полимер и макромолекул полимера в растворитель без их энергетического взаимодействия (например, растворение каучука в бензоле).

Условие самопроизвольного растворения соблюдается в следующих случаях:

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$; растворение возможно при любой температуре.
2. $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$; то же самое.
3. $\Delta H < 0$ и $\Delta S = 0$; растворение происходит только за счет теплового эффекта при любой температуре.
4. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$; растворение происходит только при $|T\Delta S| > |\Delta H|$, т. е. при температуре T больше критической температуры $T_{кр} = \Delta H/\Delta S$, следовательно растворимость увеличивается с повышением температуры.
5. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$; растворение происходит только при $|T\Delta S| < |\Delta H|$, т. е. при температуре T меньше $T_{кр} = \Delta H/\Delta S$, следовательно растворимость увеличивается с понижением температуры. Этот случай наблюдается лишь при растворении некоторых полимеров с очень жесткими цепями, а также для ограниченного набухания полимеров, когда молекулы растворителя располагаются в набухшем полимере меньшим числом способов, чем в чистом растворителе. В результате упорядоченность в системе увеличивается и энтропия уменьшается.

Таким образом, для всякого ВМС и растворителя должна существовать критическая температура растворения $T_{кр}$, выше которой наблюдается их смешение во всех отношениях. Теоретически такая критическая температура должна существовать для любой комбинации. Например, до 55 °С ацетилцеллюлоза ограниченно растворяется в хлороформе, и раствор расслаивается на две фазы. Выше 55 °С наблюдается неограниченная растворимость, т. е. к растворам ВМС, как и к растворам низкомолекулярных веществ, применимо правило фаз (работы В. А. Каргина).

Изначально существовали две теории растворов полимеров: мицеллярная (Майер, Марк) и молекулярная. По одной теории, макромолекулы находятся в растворе в виде мицелл, по второй – достаточно разбавленные растворы ВМС содержат отдельные, не связанные друг с другом молекулы.

В настоящее время мицеллярная теория утратила свое значение в связи результатами исследований, которые показали, что ВМС в подходящих растворителях самопроизвольно диспергируются до отдельных молекул. Молекулярная же теория находит подтверждение в ряде фактов:

1. Определение молекулярных масс в разбавленных растворах полимеров однозначно показало отсутствие в таких растворах мицелл.

2. Растворение высокомолекулярного вещества, как и растворение низкомолекулярного, идет самопроизвольно, часто с выделением тепла. При диспергировании же вещества до коллоидного состояния требуется затрата энергии на преодоления межмолекулярных сил.

Вместе с тем теория растворов полимеров еще недостаточно совершенна и в настоящее время многие исследовательские лаборатории работают в этом направлении.

8.2. Свойства разбавленных растворов полимеров

В принципе для любого полимера, при наличии сродства с растворителем, можно получить истинный (молекулярный) раствор любой концентрации. Однако разбавленные и концентрированные растворы резко отличаются по своим свойствам. Концентрированные растворы не подчиняются закону Ньютона, их вязкость ближе к расплавам полимеров и зависит от градиента скорости (скорости относительного сдвига). Разбавленные растворы полимеров при малой концентрации являются ньютоновскими жидкостями. Вязкость таких растворов подчиняется закону Ньютона, согласно которому напряжение сдвига F (сила, приложенная к единице площади сдвига) при ламинарном течении пропорциональна скорости относительного сдвига, равной градиенту скорости в направлении оси y ($G = dv/dy$) при направлении приложения силы по оси x :

$$F = \eta \frac{dv}{dy} = \eta G,$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый динамической вязкостью.

В разбавленных растворах макромолекулы ВМС ведут себя как самостоятельные кинетические единицы. Однако, по ряду свойств истинные растворы полимеров, даже сильно разбавленные, похожи на коллоидные растворы. Для них характерно: малое осмотическое давление, малая диффузионная способность, неспособность проникать через полупроницаемые мембраны, способность рассеивать свет, медленное протекание всех процессов в растворе, резкое влияние малых добавок. Такое сходство обусловлено размерами частиц в растворах – макромолекул полимеров и коллоидных частиц низкомолекулярных соединений ($10^{-7} \dots 10^{-9}$ м, или 1...100 нм). При этом истинные растворы принципиально отличаются от коллоидных растворов:

1. Истинный раствор, благодаря сродству растворителя с растворимым веществом, образуется самопроизвольно без затраты энергии, тогда как для образования коллоидного раствора необходима затрата энергии.

2. Истинный раствор представляет собой гомогенную однофазную систему. Коллоидный раствор, напротив, гетерогенная система, состоящая из двух фаз: дисперсной фазы (коллоидных частиц, являющихся агрегатами молекул) и дисперсионной среды (растворителя). Тем не менее, макромолекулы полимера, ввиду больших размеров, ведут себя в растворе подобно отдельной термодинамической фазе, что и приводит к сходству истинных растворов полимеров с коллоидными.

Истинный раствор полимера – термодинамически устойчивая обратимая система, находящаяся в термодинамическом равновесии, подчиняющаяся правилу фаз Гиббса:

$$r = N + 2 - p,$$

где r – число степеней свободы (число независимых переменных, определяющих состояние системы); N – число компонентов системы; p – число фаз.

Согласно правилу фаз, для однофазной системы ($p = 1$), содержащей два компонента ($N = 2$), число степеней свободы $r = 3$, тогда состояние системы будет определяться температурой, давлением и концентрацией, а при постоянном давлении – только температурой и концентрацией.

Коллоидный раствор – неравновесная неустойчивая система, которая подвержена старению, тогда как истинные растворы могут храниться довольно долго. Однако для установления равновесия в растворе полимера может потребоваться длительное время, поскольку процесс растворения релаксационный, и вязкость раствора большая. Тем не менее, у истинного раствора полимера во времени будет наблюдаться увеличение степени диспергирования, а у коллоидного – уменьшение.

Вследствие больших размеров макромолекул и значительного межмолекулярного взаимодействия процесс растворения полимеров и свойства их разбавленных растворов имеют характерные особенности, по которым растворы полимеров отличаются от растворов низкомолекулярных соединений, как истинных, так и коллоидных. Как уже указывалось выше, растворению полимеров всегда предшествует набухание, и растворы полимеров всегда имеют высокую вязкость. При одинаковой концентрации вязкость раствора полимера всегда выше, чем вязкость коллоидного и истинного растворов низкомолекулярного соединения, что объясняется зависимостью вязкости раствора от молекулярной массы. Кроме того, разбавленные растворы полимеров проявляют некоторые термодинамические аномалии. Они имеют более высокие, по сравнению с теоретическими, значения осмотического давления и температурных

депрессий, что обусловлено участием в физико-химических процессах не цепных макромолекул в целом, а их независимых сегментов.

Свойства растворов полимеров зависят не только от молекулярной массы, но и от формы макромолекул. В растворе цепные макромолекулы принимают конформации статистического клубка, свободно перемещающегося в растворителе. Размер клубков (степень свернутости) зависит как от природы полимера, определяющей гибкость его макромолекул, так и от длины макромолекул и молекулярной массы. Различают предельные формы клубков:

- рыхлые, свободно протекаемые растворителем;
- плотные, непроницаемые для растворителя.

В растворах полиэлектролитов на гибкость цепей действует «полиэлектролитный эффект», проявляющийся в отталкивании одноименных зарядов в полиионе, за счет которого клубки «разбухают», увеличиваясь в объеме. На размер клубков также влияет растворитель и энергия его взаимодействия с полимером, которые позволяют определить термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру (по значению константы Хаггинса).

Все растворители с точки зрения взаимодействия с полимером делятся на термодинамически хорошие, идеальные и плохие. В термодинамически хорошем растворителе взаимодействие полимер – растворитель более предпочтительно, чем взаимодействие полимер – полимер. В термодинамически плохом растворителе более предпочтительно взаимодействие полимер – полимер. В идеальном растворителе предпочтительность обоих контактов одинакова. Линейная макромолекула в термодинамически хорошем растворителе стремится принять конформацию так называемого набухшего полимерного клубка. При этом размеры макромолекулярного клубка увеличиваются по сравнению с размерами полимера в идеальном растворителе. В плохих растворителях полимерные клубки сжимаются и принимают конформацию глобулы. В случае так называемых идеальных (θ -растворителей), клубок имеет конформацию, подчиняющуюся статистике Гаусса. Величина константы Хаггинса зависит от природы растворителя и полимера, его молекулярной массы и температуры. Значение равное 0,5 характеризует полимер, находящийся в состоянии идеального гауссова клубка. Значение меньше 0,5 соответствует полимерам в термодинамически хороших растворителях, больше 0,5 – в термодинамически плохих растворителях. С увеличением молекулярной массы значение константы Хаггинса увеличивается.

Каждый клубок занимает в растворе определенный объем – координационную сферу. В разбавленных растворах координационные сферы не перекрывают друг друга. Если в растворе происходит перекрывание сфер, то такой раствор будет концентрированным. Структурным критерием разделения растворов на разбавленные и концентрированные, служит

критерий Дебая, величина которого определяется, как $1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора, соответствующая той концентрации, при которой наблюдается перекрывание координационных сфер. Характеристической вязкостью называют предел (при $c \rightarrow 0$) приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$, которая является отношением удельной вязкости раствора к его концентрации: удельная вязкость $\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ – это увеличение вязкости раствора полимера по сравнению с вязкостью растворителя, отнесенное к последней.

Для разбавленных растворов концентрация $c < 1/[\eta]$, для концентрированных – $c > 1/[\eta]$. Поскольку характеристическая вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы полимера, то раствор окажется концентрированным при меньшей доле полимера.

В растворах у полимеров существуют два вида межмолекулярных взаимодействий: сольватация и ассоциация. Сольватация – это взаимодействие полимер – растворитель с образованием сольватов. У макромолекул, как и у низкомолекулярных соединений, чаще всего образуются моно-сольватные оболочки. Ассоциация – это взаимодействие полимер – полимер с образованием ассоциатов, которые не имеют постоянного состава, не являются постоянно существующими образованиями, в отличие от коллоидных частиц (агрегатов), и не рассматриваются как отдельная фаза. Процесс ассоциации имеет релаксационный характер, а сами ассоциаты образуются и разрушаются при тепловом движении макромолекул. В растворах полимеров всегда существует определенная степень ассоциации, зависящая от концентрации растворов (возрастает с увеличением концентрации) и температуры (возрастает с понижением температуры). Существование только изолированных макромолекул (полное отсутствие ассоциации), возможно лишь при бесконечном разбавлении. При исследовании макромолекул в растворах стремятся свести к минимуму влияние ассоциации на результаты измерений. Поэтому получают растворы полимеров как можно меньшей концентрации (но без заметного снижения точности) и работают с ними при постоянной температуре.

8.3. Свойства концентрированных растворов полимеров

При концентрации полимера обычно превышающей 1 г на 100 см³ растворителя происходит перекрывание координационных сфер макромолекул и такой раствор будет являться концентрированным. Границы концентраций определяются природой полимера, молекулярной массой и формой макромолекул в данном растворителе. При значительном увеличении концентрации макромолекулярные клубки начинают разворачиваться, при этом вытянутые макромолекулы теряют свою независимость в растворителе и образуют надмолекулярные структуры. Как правило,

сначала появляются ассоциаты пачечного или фибриллярного типов. Далее при определенных условиях концентрации и температуры возникает взаимодействие между ассоциатами с образованием флуктуационной структурной сетки, в которой межмолекулярные связи непрерывно разрушаются и возникают. Некоторые ассоциаты могут быть связанными проходными макромолекулами. Таким образом, концентрированные растворы полимеров еще называют структурированными растворами.

Структурированные растворы полимеров не подчиняются закону Ньютона. Они имеют аномально большие значения динамической вязкости, которая зависит от напряжения сдвига и, следовательно, от градиента скорости. Разрушение флуктуационной структурной сетки начинается с ростом напряжения, при этом коэффициент вязкости в законе Ньютона падает. Поэтому концентрированные растворы полимеров рассматривают как квазигомогенные (псевдогомогенные) системы. Иногда трудно провести разграничение между квазигомогенным раствором и коллоидным. Однако квазигомогенный раствор при разбавлении может стать истинно гомогенным и повести себя как ньютоновская жидкость.

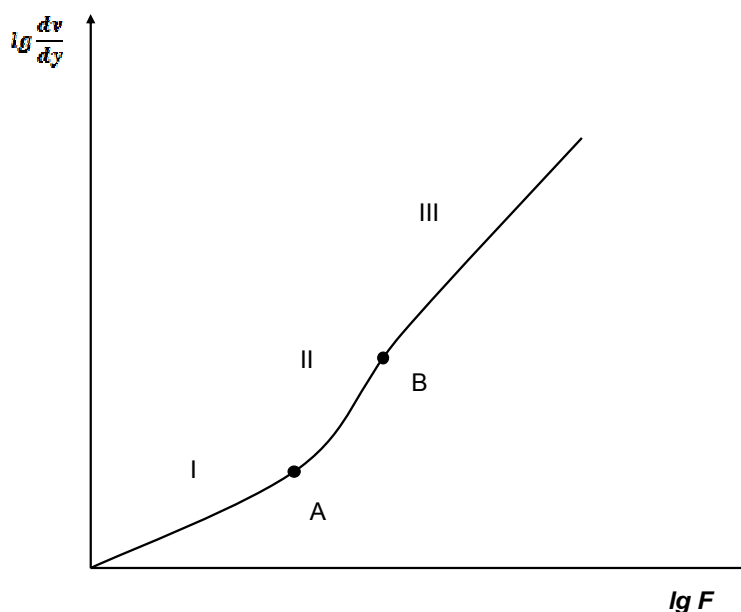


Рис. 22. Кривая течения концентрированного раствора полимера

Так как значения коэффициента вязкости у концентрированных растворов отличаются непостоянством, то принято этот коэффициент называть эффективной вязкостью, которая быстро возрастает с повышением концентрации и понижением температуры. Эффективная вязкость состоит из постоянной ньютоновской вязкости η и структурной вязкости $\eta_{стр}$, возникающей из-за добавочного сопротивления течению различных видов надмолекулярных структур в концентрированных растворах. На рис. 22 представлена кривая течения неньютоновской аномально вязкой

(псевдопластичной) жидкости, показывающая зависимость градиента скорости от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах. Кривая имеет характерную S-образную форму с двумя точками перегиба – А и В. Два прямолинейных участка (I и III) соответствуют ньютоновскому течению (с наибольшей и наименьшей ньютоновскими вязкостями). Криволинейный участок АВ (II) соответствует области аномалии вязкости (зависимости коэффициента вязкости от напряжения сдвига и, следовательно, скорости сдвига) и называется структурной ветвью. Значения градиента скорости или напряжения сдвига в точке А соответствуют порогу структурной вязкости.

Концентрированные растворы по объемной доле полимера (φ) условно подразделяют на:

- умеренно концентрированные ($\varphi < 0,3$);
- высококонцентрированные ($\varphi > 0,3$).

Высококонцентрированные растворы, содержащие 70...80% полимера, близки к пластифицированным системам. Четких границ между этими видами систем нет.

Полимеры могут растворяться с образованием коллоидных растворов – например, латексы натурального каучука, вискоза (раствор ксантогената целлюлозы в щелочи). Из любого полимера, в зависимости от сродства к растворителю, можно получить либо истинный раствор, либо коллоидный.

Концентрированные растворы полимеров и коллоидные растворы при достаточно большой концентрации способны образовывать студни. Студнем (гелем) называют систему полимер – растворитель, лишенную текучести, но способную к большим обратимым деформациям, представляющую собой сплошную пространственную сетку, связанную межмолекулярными связями и удерживающую в себе растворитель. Основное отличие студней от концентрированных растворов полимеров связано с различием типов сетки: в растворах они имеют флуктуационный характер, а в студнях – устойчивый. Студень уже не является термодинамически равновесной системой. Он изменяется со временем – стареет, и, в конце концов, происходит синерезис – выделение из студня растворителя с резким уменьшением его объема. Примерами студнеобразующих полимеров могут служить желатина, агар, пектиновые вещества.

8.4. Пластификация полимеров

Пластификация – это введение в полимер термодинамически совмещающихся с ним низкомолекулярных веществ (пластификаторов) с образование истинного раствора пластификатора в полимере с целью улучшения технологических и эксплуатационных характеристик полимерных

материалов. Суть пластификации полимеров заключается в увеличении гибкости и подвижности макромолекул в присутствии низкомолекулярного компонента в результате его взаимодействия с сегментами макромолекул. В зависимости от химической природы и физической структуры полимера, а также от природы пластификатора и его концентрации, введение пластификатора в полимер может снижать либо T_c , либо T_m , либо одновременно обе температуры перехода и хрупкость полимера. Величина снижения T_c обычно пропорциональна количеству пластификатора в полимере. Так разные пластификаторы в равных объемах понижают температуру стеклования примерно на одну и ту же величину (примерно на 2–3 °С на 1% по объему пластификатора). При содержании пластификатора больше предела его совместимости с полимером T_c перестает зависеть от концентрации пластификатора (растворение полимера в пластификаторе). В результате снижения температуры стеклования расширяется температурная область высокоэластичного состояния жесткоцепных полимеров и повышается их морозостойкость.

Различают внутримолекулярную и межмолекулярную пластификацию. При внутримолекулярной пластификации пластификатор, называемый молекулярным, имея высокое сродство с полимером, легко проникает в его структуру и образует истинный раствор пластификатора в полимере. Полярные пластификаторы разрушают межмолекулярные связи в полимерах и образуют новые связи с полярными группами полимера. Для неполярных полимеров используются неполярные пластификаторы. При малом сродстве пластификатора с полимером происходит межмолекулярная пластификация: пластификатор, называемый структурным, ограниченно совмещаясь с полимером, создает как бы смазку на его межмолекулярных поверхностях.

Вследствие понижения температуры текучести и вязкости расплавов полимеров существенно облегчается их переработка, что особенно важно для полимеров, у которых температура текучести лежит вблизи или выше температуры разложения.

Также в результате пластификации полимеров уменьшаются времена релаксации полимеров, возрастает их способность к большим высокоэластичным и вынужденно высокоэластичным деформациям. При этом существенно снижаются упругие гистерезисные потери и выделение тепла при многократных деформациях (например, резин) или температуры хрупкости стеклообразных полимеров. Модуль упругости, прочность и долговечность полимера непрерывно снижаются с увеличением концентрации пластификатора. В ряде случаев при введении совместимых с полимером низкомолекулярных веществ модуль упругости и прочность стеклообразных полимеров могут возрасти, а относительное удлинение уменьшиться. Такой эффект называется антипластификацией.

Наиболее широко пластификацию полимеров используют для улучшения переработки и эксплуатационных свойств каучуков и пластмасс.

В качестве пластификаторов используют низкомолекулярные соединения с высокой температурой кипения. Наиболее часто применяют эфиры алифатических и ароматических карбоновых кислот, сложные полиэфиры, эфиры фосфорной кислоты, эпоксидированные соединения, синтетические и растительные масла и другие вещества.

Основными характеристиками пластификаторов являются полярность, размер и форма молекул. Эффективность неполярных пластификаторов зависит от их объемной доли в полимере. При внутримолекулярной пластификации в полимер вводят до 30% пластификатора. При межмолекулярной пластификации полезный эффект достигается введением до 1% мас. пластификатора. Часто применяют смеси двух-трех и более пластификаторов разного типа. Роль пластификаторов могут выполнять и некоторые синтетические олигомеры, например, фенолоформальдегидные смолы для пластификации резиновых смесей.

Вопросы для самопроверки

1. В чем сходство и различие растворимости ВМС и низкомолекулярных соединений?
2. Механизм растворения ВМС. Условия самопроизвольного растворения ВМС.
3. Как физическая структура полимера влияет на растворимость ВМС.
4. Разбавленные и концентрированные растворы ВМС. Получение, свойства, применение. Ньютоновские жидкости.
5. Характерные особенности структурированных растворов ВМС. Неньютоновские жидкости.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.
3. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.
4. Симбирских, Е. С. Свойства растворов высокомолекулярных соединений : учеб. пособие / Е. С. Симбирских. – Мичуринск : Изд-во МичГАУ, 2006. – 25 с.

5. Медянцева, Е. А. Растворы полимеров / Е. А. Медянцева, П. Г. Морозов. – Ростов-на-Дону : РГУ, 2006. – 55 с.
6. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – Москва : Химия, 1971. – 362 с.
7. Нестеров, А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1984. – 300 с.
8. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие / А. А. Тагер. – Москва : Научный мир, 2007. – 573 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Галилео СТС – Неньютоновская жидкость – <http://www.youtube.com/watch?v=unfbSxDLYi4>
2. Растворы полимеров – <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3825.html>
3. Растворы полимеров истинные и коллоидные – <http://chem21.info/info/1316068/>

Лекция 9. Химические свойства полимеров

По своей природе химические реакции полимеров в принципе не отличаются от реакций в органической химии, но большие размеры и строение макромолекул вносят особенности в эти реакции. Проведение химических реакций полимеров направлено на изменение их свойств. Это объемное понятие, включающее управляемое и самопроизвольное изменение свойств под действием внешних и внутренних факторов. Химические реакции полимеров позволяют создавать новые классы соединений, или изменять свойства известных полимеров посредством их химической модификации.

Осуществление химических реакций полимеров на практике и их изучение позволяет:

1. Получать в результате химических превращений из одного полимера другой (синтез поливинилового спирта из поливинилацетата, превращение целлюлозы в ее производные и др.), проводить химическую модификацию полимеров путем введения в их состав различных атомов или групп (хлорирование, сульфирование, нитрование стирола и др.).

2. Проводить химические превращения при переработке полимеров в материалы и изделия (вулканизация каучуков, отверждение олигомеров, межмолекулярное сшивание полимерного составляющего пленкообразующих и композиционных материалов).

3. Осуществлять направленную деструкцию: снижать молекулярную массу природных, и (или) синтетических полимеров. Введение в состав полимерных матриц стабилизаторов, модифицирующих добавок, антиокислителей и др. позволяет улучшать эксплуатационные и физико-механические свойства полимеров и материалов на их основе.

9.1. Химические превращения, не приводящие к изменению длины макромолекул

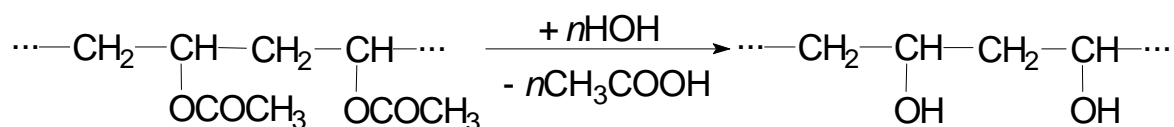
Химические реакции полимеров условно можно разделить на два типа:

1) реакции, не вызывающие существенного изменения степени полимеризации (полимераналогичные превращения – химическая модификация боковых звеньев и внутримолекулярные превращения, циклизация, миграция двойных связей и др.);

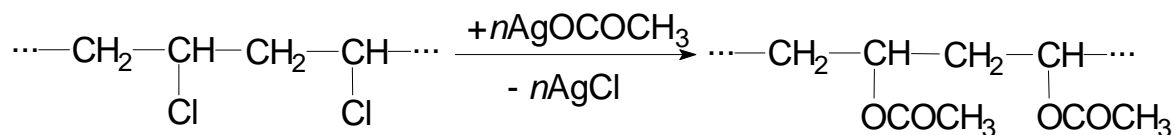
2) реакции, приводящие к изменению молекулярной массы полимера (реакции деструкции, реакции соединения макромолекул – образование разветвлений и сшивание макромолекул с образованием пространственной сетчатой структуры полимера и др.).

9.1.1. Полимераналогичные превращения

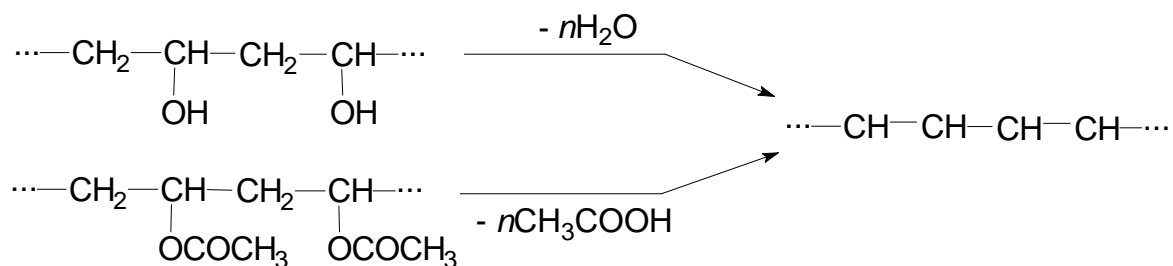
В 1934 г. Штаудингер сформулировал понятие «полимераналогичного превращения» как химической реакции между функциональной реакционноспособной группой макромолекулы и низкомолекулярным реагентом, не приводящей к изменению числа звеньев в основной цепи макромолекулы (степени полимеризации, степени поликонденсации) и не изменяющей структуру основной цепи макромолекулы. Следует отметить, что введение функциональных групп в макромолекулу с помощью соответствующих мономеров более предпочтительно, а полимераналогичные превращения используют лишь в тех случаях, когда синтез мономеров связан с большими затратами, и проведение их полимеризации затруднено или невозможно. К полимераналогичным превращениям не относят реакции концевых функциональных групп. Такие реакции часто используют на практике для модификации свойств полимеров. В результате полимераналогичных превращений образуются новые функциональные боковые группы, сложные группировки в виде циклов и других структур, а также, наоборот, происходит раскрытие боковых циклических группировок. Так как реакционноспособные группы являются частью макромолекулы, то отделить целевые продукты от исходного полимера при полимераналогичных превращениях не представляется возможным. Полное превращение достигается не всегда, а побочные реакции протекают на этой же макромолекуле. Типичным примером полимераналогичных превращений с образованием новых функциональных групп является получение поливинилового спирта из поливинилацетата:



или получение поливинилацетата из поливинилхлорида:



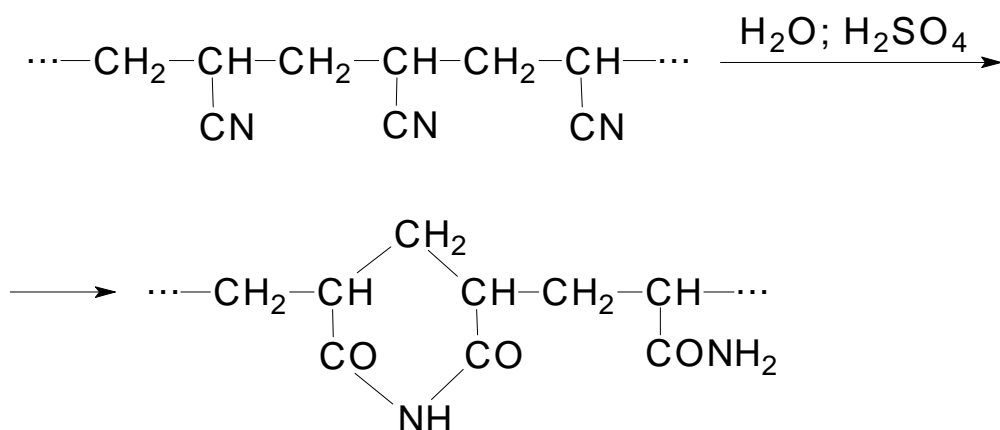
Реакции полимераналогичных превращений часто не протекают полностью из-за наличия побочных реакций, которые часто приводят к изменению химической природы основной цепи. Так, из поливинилового спирта возможно отщепление воды, а из поливинилацетата – уксусной кислоты:



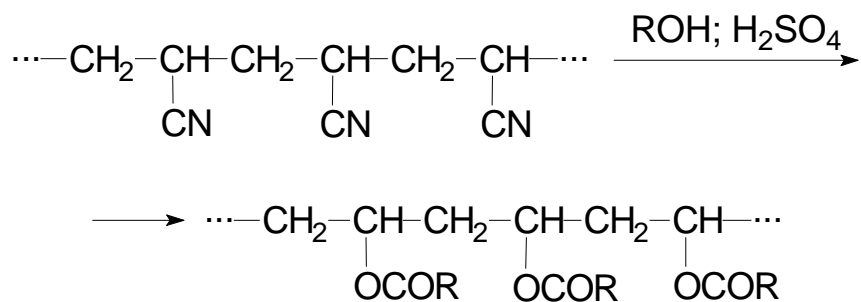
На ход процесса полимераналогичных превращений большое влияние оказывает доступность функциональных групп и в случае объемных боковых группировок, ввиду стерических затруднений, эта доступность намного меньше, чем в обычных низкомолекулярных субстратах.

Также большое влияние на реакцию полимераналогичных превращений оказывают соседние группы, которые могут как ускорять, так и замедлять процесс – «эффект соседа». Например, ацетатная группа, находящаяся между двумя гидроксильными группами, гидролизруется на два порядка быстрее, чем находящаяся между двумя ацетатными. Это происходит потому, что повышается локальная концентрация щелочи в области гидролизуемой группы (за счет адсорбции OH^- -ионов на гидроксильных группах). Теоретически установлено, что «эффект соседа» проявляется в результате влияния соседних групп из-за стерических, электростатических, электронных взаимодействий, сольватационного эффекта.

При полимераналогичных превращениях часто одновременно протекает несколько параллельных реакций с образованием сложных сополимеров. Например, при действии на полиакрилонитрил серной кислотой при комнатной температуре происходят две реакции – образование имидных звеньев в основной цепи и боковых групп акриламида, в результате которых гомополимер превращается в сополимер:



При проведении этой же реакции при повышенной температуре в спиртовой среде образуется сополимер, имеющий сложноэфирные и карбоксильные группы в боковой цепи:



Кинетические параметры многих реакций полимеров, такие как константа скорости и энергия активации, во многих случаях равны соответствующим константам для модельных низкомолекулярных соединений. Причиной этого является сегментальная подвижность функциональной группы. При этом уменьшение скорости диффузии вследствие вхождения функциональной группы в полимерную цепь компенсируется увеличением времени контакта функциональных групп, приводящем к увеличению числа эффективных соударений. Однако чаще наблюдаются отличия в реакционной способности функциональных групп высоко- и низкомолекулярных соединений.

9.1.2. Внутримолекулярные превращения

Внутримолекулярные превращения происходят под влиянием как химических реагентов, так и физических факторов (свет, тепло, радиация и т. д.). К внутримолекулярным реакциям относят такие, в результате которых изменяется строение, а часто и химический состав макромолекул. Эти процессы происходят не за счет присоединения реагентов, а вследствие внутримолекулярных перегруппировок или реакций функциональных групп одной макромолекулы. Различают несколько типов внутримолекулярных превращений: перегруппировка боковых групп, перегруппировка в основных цепях, изомерные превращения (циклизация, цис-, транс- изомеризация, миграция двойных связей в основной цепи, образование ненасыщенных связей, сложные превращения). Типичным примером таких реакций является циклодегидратация полиамидокислот с превращением их в полиамиды (схема 1 а). Эти реакции, в некотором аспекте, можно рассматривать и как полимераналогичные превращения.

Внутримолекулярные перегруппировки боковых групп часто не отражаются на строении главных цепей. Например, при полимеризации метакриламида с повышением температуры процесса часто наблюдается циклизация, сопровождающаяся отщеплением аммиака (схема 1 б).

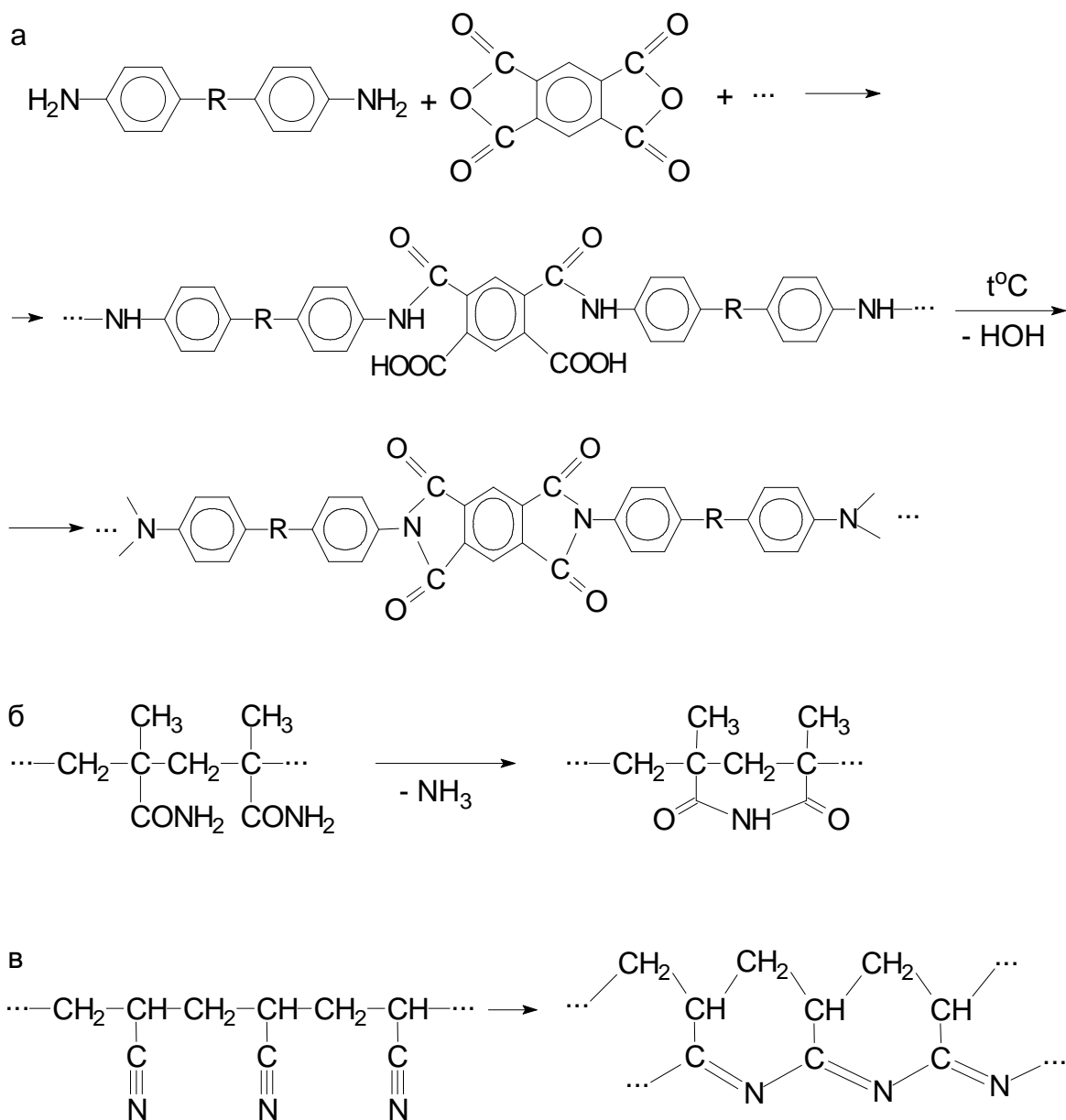
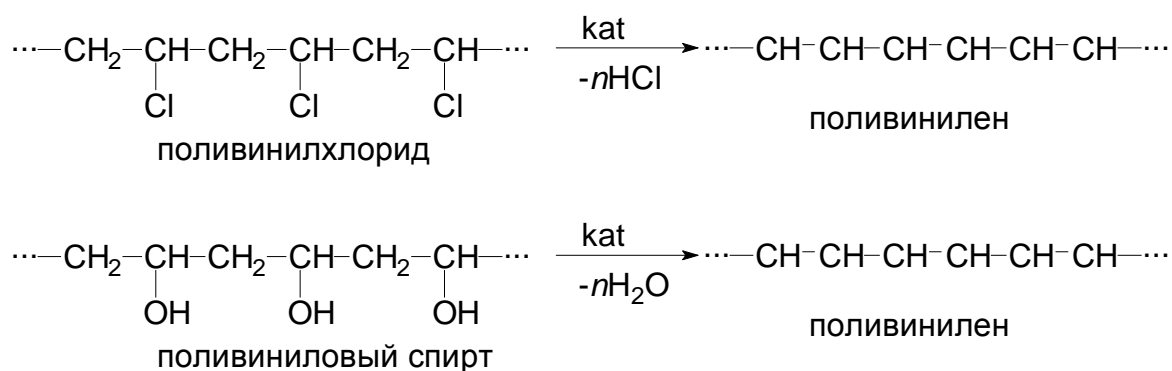


Схема 1. Реакции внутримолекулярных химических превращений полимеров, приводящие к циклизации

В результате внутримолекулярных перегруппировок под действием света, излучений, тепла и др., в присутствии кислот, оснований, катализаторов Фриделя – Крафта происходит отщепление первичных атомов от боковых полимерных цепей с образованием сопряженных ненасыщенных связей в главных цепях:



Используя внутримолекулярные реакции, иногда удается получить полимеры нового типа, обладающие совершенно новыми свойствами по сравнению с исходными полимерами. Так, при термической обработке полиакрилонитрила при 200–220 °С получают термостойкие полимеры лестничного типа, имеющие сопряженные циклические структуры (схема 1 в).

9.2. Химические превращения, приводящие к увеличению степени полимеризации и молекулярной массы

Реакции сшивания и отверждения макромолекул приводят к увеличению степени полимеризации и молекулярной массы. Управляемое на практике проведение таких реакций позволяет достичь желаемых качеств полимеров. Однако они могут протекать самопроизвольно под действием внешних факторов, что приводит к ухудшению свойств полимеров и материалов на их основе.

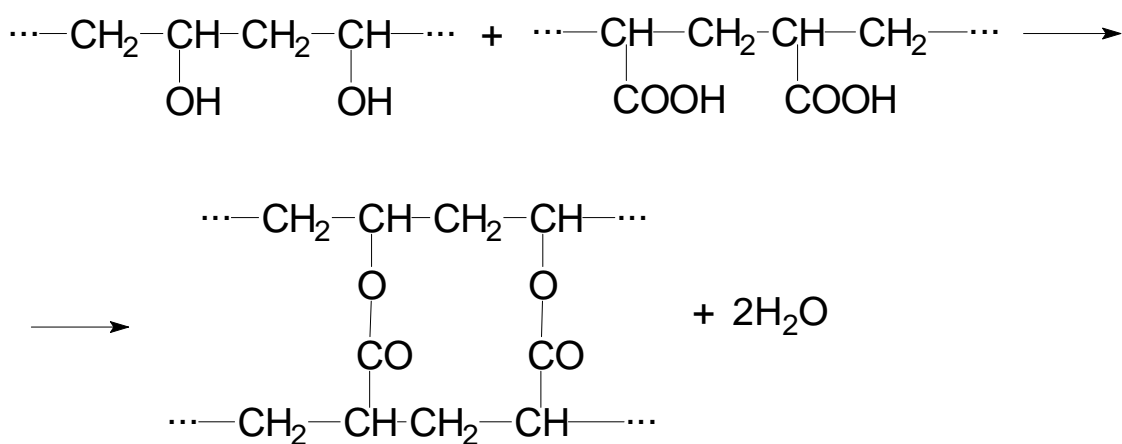
9.2.1. Сшивание макромолекул

Реакциями сшивания называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров пространственного строения (трехмерная полимерная сетка). Реакции сшивания приводят к увеличению степени полимеризации полимера. Соединение макромолекул за счет образования химических связей может быть осуществлено в результате:

- взаимодействия функциональных групп или ненасыщенных связей одного полимера;
- взаимодействия функциональных групп различных полимеров;
- реакции макромолекул с полифункциональными низкомолекулярными соединениями.

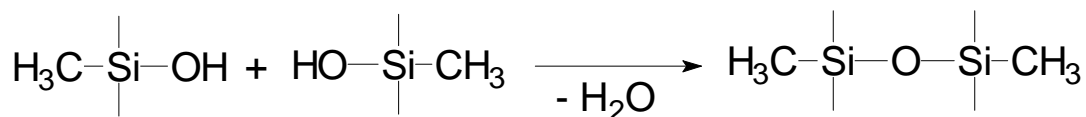
Процессы сшивания происходят также при действии на полимеры тепла, света, радиационного излучения, механических воздействий. Это явление широко используется на практике, например, при вулканизации каучуков, дублении кож, образовании лакокрасочных покрытий, при отверждении олигомеров и полимеров.

Реакции разных полимеров друг с другом имеют место тогда, когда они содержат функциональные группы, способные взаимодействовать в выбранных условиях между собой. Например, поливиниловый спирт взаимодействует с полиакриловой кислотой с образованием поперечных сложноэфирных связей:



Эти реакции нашли распространение только для полимеров, растворимых в одних и тех же растворителях, например, в воде.

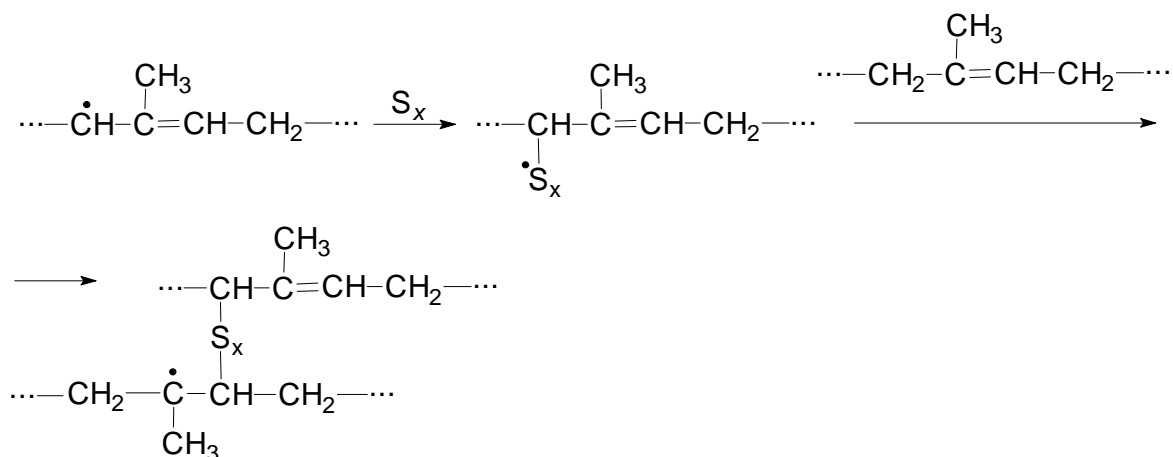
Сшивание за счет реакций функциональных групп одного и того же полимера нашло наибольшее применение для сополимеров, имеющих разнотипные функциональные группы, но возможно взаимодействие и однотипных функциональных групп, например, гидроксильных групп полисилоксанов:



Превращение линейных полимеров в трехмерные продукты может происходить за счет их взаимодействия с низкомолекулярными полифункциональными веществами – отверждение. Наглядным примером реакции сшивания является вулканизация натурального и синтетического каучуков серой, и их превращение в резину. Макромолекулы каучука при взаимодействии с серой образуют поперечные связи, при этом каучук теряет растворимость и термопластичность, приобретая высокоэластические свойства, механическую прочность, стойкость к растворителям

и другие качества, которые регулируются плотностью межмолекулярной сшивки.

Присоединение серы происходит или по атому, соседнему с двойной связью, или по двойной связи как по ионному, так и по свободнорадикальному механизму:



Содержание связанной серы в каучуке влияет на свойства получаемого продукта:

- от 3 до 5%-й массовой доле серы образуются прочные, эластичные резины;
- от 25 до 30%-й массовой доле – хрупкий продукт, называемый эбонитом.

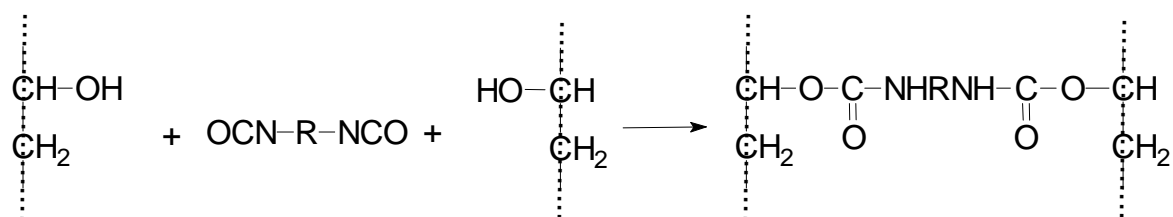
Процесс вулканизации значительно убыстряется в присутствии так называемых веществ ускорителей вулканизации (дитиокарбамидов металлов, дисульфидов и др.).

В качестве вулканизирующих агентов, кроме серы, могут быть использованы пероксиды (пероксид кумола), алкилфенолоформальдегидные олигомеры, диизоцианаты и некоторые другие вещества.

Реакциям сшивания подвержены не только полимеры, содержащие ненасыщенные связи (типа каучуков), но и насыщенные полимеры и сополимеры (сополимер этилена с пропиленом или изобутиленом). В этом случае сшивание происходит за счет перекисной вулканизации (нагревание в присутствии пероксидов). Образующиеся при распаде пероксидов свободные радикалы взаимодействуют с полимером с образованием полимер-радикалов, рекомбинация которых приводит к сшиванию цепей.

При наличии в макромолекулах функциональных групп – карбоксильных, гидроксильных, аминных, изоцианатных и других – сшивание может быть проведено полифункциональным соединением, способным взаимодействовать с полимером. Так, поливиниловый спирт или карбамидоформальдегидный полимер можно сшивать диизоцианатами, т. к.

изоцианатные группы хорошо реагируют с гидроксильными группами даже при невысоких температурах:



При действии на полимеры ионизирующих излучений (нейтронов, α -лучей, рентгеновских лучей, ускоренных электронов и др.) происходит радиационно-химическое сшивание цепей. Ввиду большой проникающей способности таких излучений его можно применять для вулканизации массивных изделий. Однако, проявляющаяся при этом хрупкость полимеров является недостатком такого сшивания.

9.2.2. Отверждение олигомеров и полимеров

Процесс отверждения – необратимое превращение олигомеров (полимеров) в твердые нерастворимые трехмерные продукты, которое происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп или ненасыщенных связей олигомеров между собой или с полифункциональными веществами, добавляемыми в реакционную среду и называемыми отвердителями. В зависимости от типа реакционных центров в олигомерах и отвердителях образование сетчатого полимера происходит по реакциям поликонденсации или полимеризации.

Процесс отверждения условно включает две стадии. На первой происходит потеря отверждаемой системой растворимости и текучести из-за образования разветвленной и частично сшитой структуры. Момент потери текучести называется точкой гелеобразования, а время от начала отверждения до потери текучести называют жизнеспособностью, которая снижается с повышением температуры выдержки и увеличением количества отвердителя. Важно, что при отверждении по механизму поликонденсации нарастание вязкости смеси происходит постепенно без индукционного периода, а при полимеризации – с индукционным периодом, после которого вязкость быстро растет. На второй стадии отверждения происходит окончательное структурирование полимерной сетки. Скорость процесса отверждения после точки гелеобразования резко снижается из-за уменьшения количества функциональных групп и уменьшения подвижности системы в целом, в результате чего процесс протекает как бы в гетерогенной фазе.

На скорость отверждения во многом влияет температура процесса. Необходимо, чтобы она была выше температуры стеклования полимера. В случае полифункционального олигомера, функциональные группы которого реагируют между собой, степень конверсии их определяет момент гелеобразования. Например, в случае отверждения по реакции поликонденсации момент гелеобразования для трёхфункциональных олигомеров наступает при степени конверсии функциональных групп 0,5, а для четырёхфункциональных олигомеров соответственно при 0,3. После наступления момента гелеобразования степень конверсии функциональных групп определяется количеством вещества, сохранившего растворимость, т. е. не присоединившегося к полимерной сетке.

Большое значение при отверждении имеет объемная усадка (изменение первоначального объема образца) и количество выделяющихся низкомолекулярных продуктов реакции. Усадка возрастает с уменьшением молекулярной массы олигомеров и увеличением в них числа функциональных групп, а также при увеличении количества выделяемых при отверждении низкомолекулярных продуктов. Обычно процесс отверждения протекает под влиянием катализаторов, которые не входят в состав трехмерной сетки полимера, инициаторов и специальных отвердителей, в отличие от первых не входящих в состав конечного отвержденного полимера. Отвердители вступают в химическое взаимодействие с олигомером и входят в трехмерную сетку. В качестве отвердителей используют полифункциональные низкомолекулярные или олигомерные вещества. Например, олигоэпоксиды отверждаются ди- и полиаминами, ангидридами кислот и др., а фенолоформальдегидные олигомеры отверждаются уротропином (гексаметилентетрамином), параформом, эпоксидными олигомерами и т. д.). Роль отвердителей могут выполнять некоторые растворители – фурфурол для фенолоформальдегидных олигомеров, стирол или метилметакрилат – для олигоэфиракрилатов и ненасыщенных полиэфиров. Инициаторы служат донорами свободных радикалов и являются активными ускорителями процесса отверждения по механизму радикальной полимеризации. Иногда наряду с инициатором используют ускорители распада инициатора. Например, при отверждении ненасыщенных полиэфиров применяют пероксид изопропилбензола или метилэтилкетона и нафтенат кобальта.

Катализаторы ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителем при отверждении по реакции поликонденсации или ионной полимеризации. В отличие от инициаторов и отвердителей они не входят в состав отвержденного полимера. Катализаторы обладают избирательной способностью в зависимости от типа олигомера. Например, реакции эпоксисоединений, в том числе и при отверждении, активизируются третичными аминами, активность которых повышается в присутствии протонодонорных веществ (спиртов, кислот и др.) и снижается под влиянием протоноакцепторных веществ (амидов кислот, альдегидов и т. п.).

9.3. Химические превращения, приводящие к уменьшению степени полимеризации и молекулярной массы

Под влиянием различных внешних факторов (температуры, облучения, окисления, механического воздействия и т. д.) макромолекулы полимера могут распадаться с разрывом связи в основной цепи. Такое явление называют деструкцией полимера. Деструкция (распад) может происходить по определенным направлениям, например, начиная с одного из концов отрывается молекула мономера (деполимеризация), но чаще происходит разрыв любой связи главной цепи по закону случая (статистическая деструкция).

Между исходным состоянием полимеризации и деструкцией полимера существует непосредственная связь. Так, при термической деструкции полимеров, имеющих низкое значение теплот полимеризации, образуется в основном мономер – процесс деполимеризации (например, при деструкции полиметилметакрилата образуется мономер – метиловый эфир метакриловой кислоты). Если полимер содержит в цепях вторичные и третичные атомы углерода и имеет высокое значение теплот полимеризации, то при термической деструкции вместо мономера образуются устойчивые макромолекулы пониженной молекулярной массы. Для замедления реакции деполимеризации применяют метод сополимеризации с мономером, склонным к реакции передачи цепи при деструкции. Так, сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом (небольшое количество) менее склонен к реакции деполимеризации, чем полиметилметакрилат за счет стабильности радикала, образованного в результате отрыва атома водорода от звена полиакрилонитрила.

При деструкции полимеров по закону случая среднестатистическая длина образующихся макромолекул и характеризующая средней степенью полимеризации \bar{n}_τ , зависит от степени полимеризации исходного полимера \bar{n}_0 и среднего числа связей p , распадающихся в каждой макромолекуле за период времени τ :

$$\bar{n}_\tau = \bar{n}_0(p + 1)$$

Скорость реакции деструкции (V) можно определить по уравнению:

$$V = \ln\left(1 - \frac{1}{n_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{n_\tau}\right) = K_\tau,$$

где K константа скорости распада; τ – продолжительность распада.

На рис. 23 изображены типичные кинетические зависимости изменения молекулярной массы полимера при деструкции по закону случая и деполимеризации.

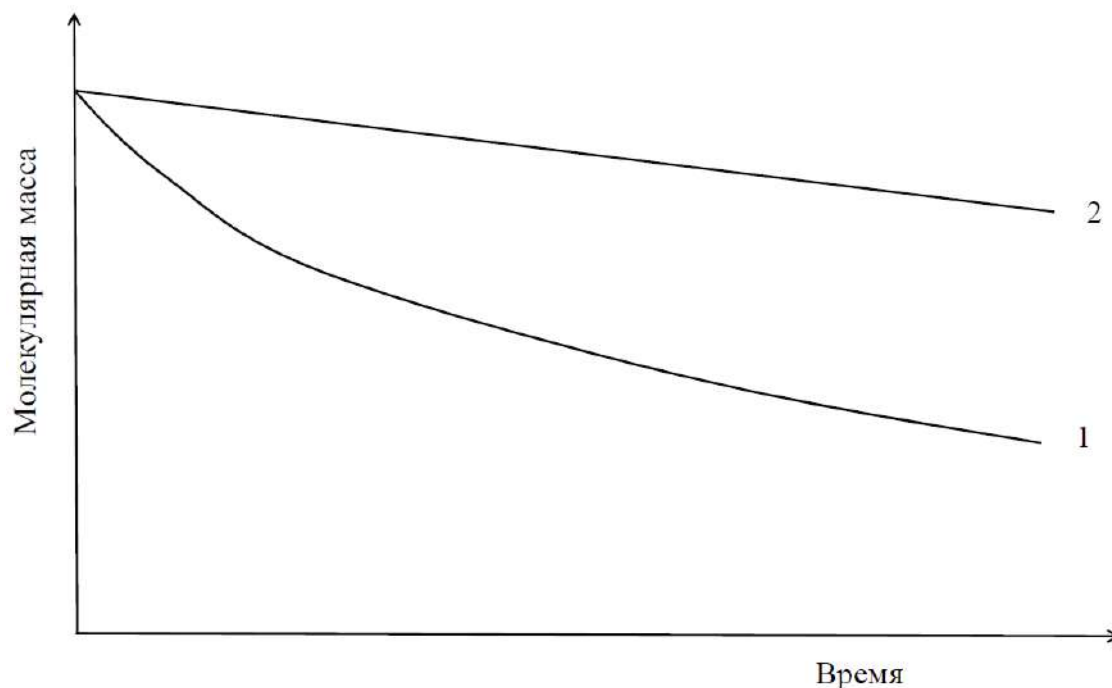


Рис. 23. Типичные кинетические зависимости изменения молекулярной массы полимера при статистической деструкции (1) и деполимеризации (2)

Деструкция полимеров может протекать под действием различных химических агентов (химическая), тепла (термическая), радиационного излучения (радиационная), механической энергии (механическая), света (фотодеструкция).

9.3.1. Химическая деструкция

Химическая деструкция протекает под действием кислот, оснований, спиртов, воды, кислорода и др., наиболее характерна для гетероцепных полимеров и протекает избирательно. Углерод-углеродная связь более устойчива к действию химических агентов, чем углерод-гетероатом, и поэтому полимерные углеводороды достаточно устойчивы к химической деструкции.

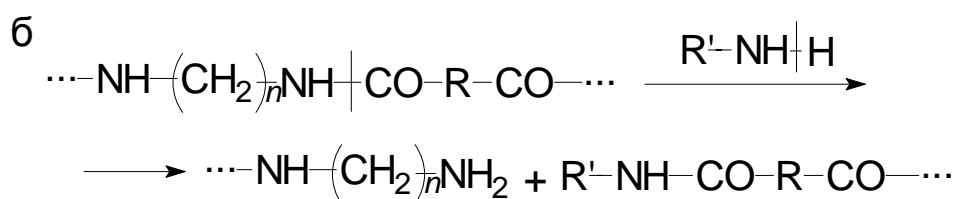
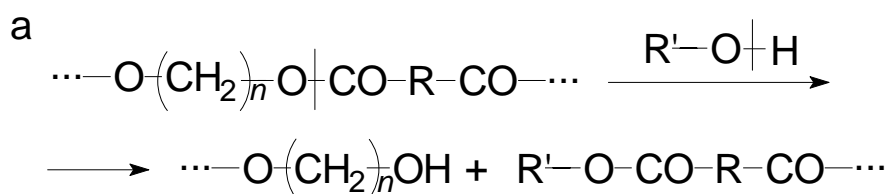
Существенное влияние на процесс химической деструкции оказывают низкомолекулярные вещества, выделяемые при синтезе полимера, и различные примеси, содержащиеся в мономерах. Наиболее часто имеет место гидролиз – расщепление макромолекул под действием воды. Катализаторами гидролиза являются водородные или гидроксильные ионы. Этому типу деструкции наиболее подвержены полиацетали, полиэферы и полиамиды. Карбоцепные полимеры наоборот устойчивы к гидролизу. Большое практическое значение имеет гидролиз полисахаридов. Например,

при полном гидролизе крахмала и целлюлозы образуется моносахарид – глюкоза.

На практике часто встречается деструкция под действием органических кислот – ацидолиз, которому подвержены сложные эфиры:



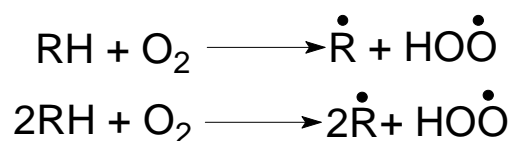
Скорость ацидолиза зависит от природы, молекулярной массы полимера и количества кислоты, чем ее больше, тем интенсивнее идет процесс деструкции. Многие полимеры подвержены действию спиртов – алкоголизу (а), аминов – аминолиту (б):



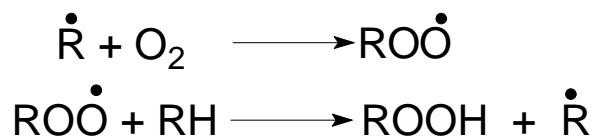
При синтезе и эксплуатации полимеров часто имеет место окислительная деструкция, которая протекает менее избирательно, чем другие виды химической деструкции. Ей одинаково подвержены как гетероцепные, так и карбоцепные полимеры.

Окисление полимеров является цепным свободнорадикальным процессом. На первых стадиях процесса такой деструкции образуются пероксидные и гидропероксидные соединения, которые нестабильны и распадаются на свободные радикалы, дающие начало новым цепям окислительных реакций. Согласно теории цепного процесса механизм окисления полимеров может быть представлен следующими элементарными стадиями:

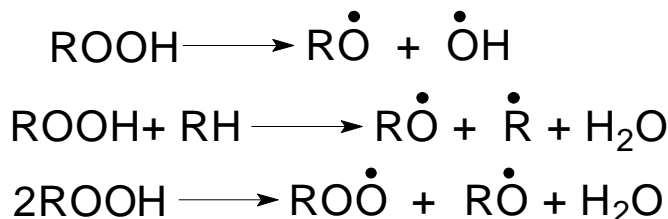
1. Образование свободных радикалов – инициирование



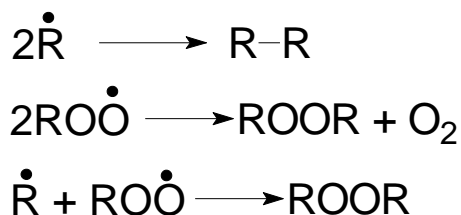
2. Образование пероксидных радикалов и гидропероксидов – передача цепи



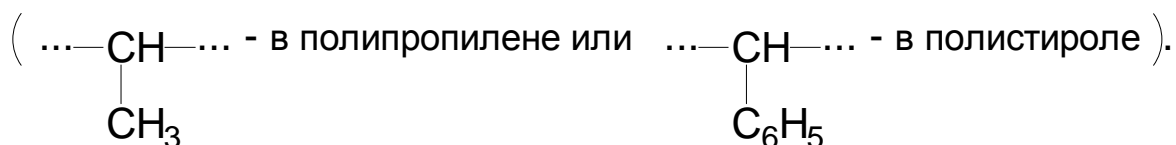
3. Распад гидропероксидов – разветвление цепей



4. Обрыв реакционной цепи



Процессу окисления подвергаются в первую очередь алифатические фрагменты макромолекул. Процесс начинается с наиболее активных связей, например с окисления третичного атома углерода:



Свободные радикалы и макрорадикалы на стадии зарождения цепи окисления могут возникать под влиянием света, ионизирующего облучения, механических воздействий и примесей, содержащихся в полимере. Это приводит к образованию дополнительного количества радикалов, развивающих цепь окислительных реакций.

Процесс окисления полимеров, как правило, имеет автокаталитический характер: образовавшиеся на первой стадии пероксиды нестабильны и распадаются с образованием большого количества новых свободных радикалов, которые также отрывают атом водорода от молекулы полимера, как и в случае жидкофазного окисления углеводородов (рис. 24).

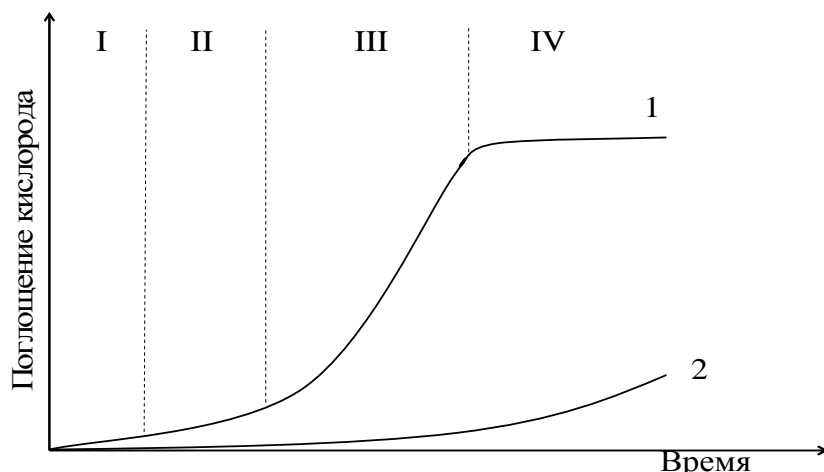


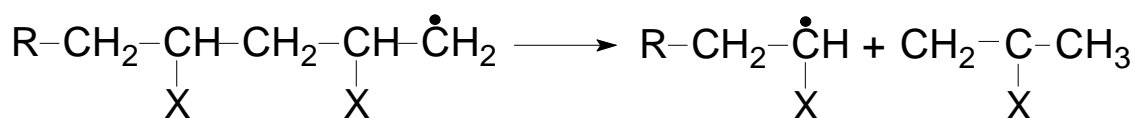
Рис. 24. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окисления: 1 – нестабилизированного полимера (области: I – быстрого присоединения кислорода; II – индукционного периода окисления; III – автокатализа; IV – снижения скорости окисления ввиду истощения активных центров); 2 – стабилизированного полимера

Общая скорость процесса окислительной деструкции определяется скоростью диффузии кислорода вглубь полимера и скоростью самого процесса окисления. Химическая природа и структура полимера оказывают существенное влияние на процесс окисления. Например, ненасыщенные высокомолекулярные соединения окисляются быстрее, чем насыщенные, поскольку в них легче образуются пероксиды, ускоряя стадию иницирования. Полимеры трехмерной и жесткоцепной структуры менее подвержены окислительной деструкции, чем линейные и разветвленные.

На практике одновременно с химической имеет место физическая деструкция (под действием тепла, света, ионизирующего облучения, разрушающих механических нагрузок).

9.3.2. Термическая деструкция

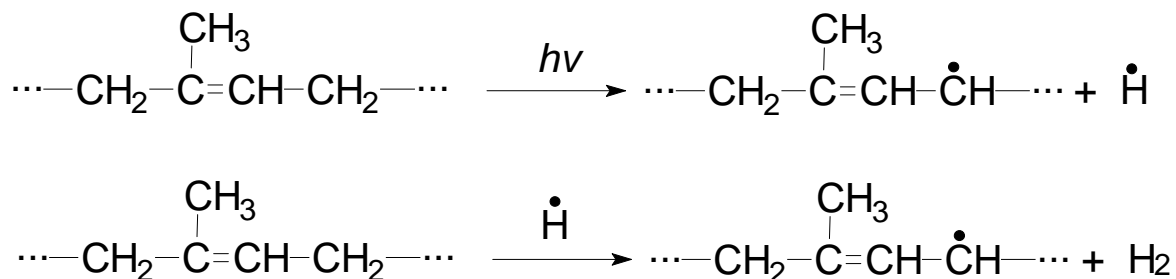
Термическая деструкция является наиболее распространенным видом деструкции полимеров, которая протекает в основном по свободно-радикальному механизму. На устойчивость полимеров к температуре и характер термораспада влияет химическое строение полимера. На первых стадиях такого процесса образуются макрорадикалы за счет разрыва наиболее слабых связей с возможной дальнейшей деполимеризацией:



Стойкость полимера к термической деструкции определяется его термостойкостью – способностью сохранять химическое строение и основные свойства при высоких температурах переработки и эксплуатации полимеров. Наиболее высокой термостойкостью обладают трехмерные сетчатые и лестничные полимеры, содержащие в своей структуре большое число ароматических звеньев. Достаточно устойчивы к термической деструкции некоторые гетероцепные полимеры, такие как полиимиды, полибензоксазолы, полиоксифенилен и др. Часто термическая деструкция, особенно при эксплуатации полимеров, сопровождается окислением. Это явление совместного действия тепла и кислорода называют термоокислительной деструкцией. Устойчивость материалов к термоокислительной деструкции характеризуется потерей их массы при нагревании. Для характеристики полимеров по этому показателю применяется термогравиметрический метод анализа (ТГА).

9.3.3. Фотодеструкция

В процессе фотодеструкции (влияние света на полимер) кванты света, поглощенные полимером, вызывают разрыв химических связей в макромолекулах с образованием свободных радикалов. Фотодеструкции подвержены полимеры, содержащие группировки (хромофорные группы), способные поглощать свет с короткой длиной волны (менее 400 нм). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции распада, деполимеризации, изомеризации, передачи цепи и т. д. Следует иметь в виду, что возбужденные хромофорные группы могут дезактивироваться, поэтому квантовый выход (отношение числа квантов, вызвавших реакцию, к общему числу поглощенных квантов) обычно очень мал, порядка 10^{-4} . Например, политрифторхлорэтилен имеет в 40–45 раз меньшую стойкость, чем политетрафторэтилен. При действии на полимеры световой радиации может происходить не только деструкция, но и структурирование с возрастанием молекулярной массы облученного полимера. При действии на полиизопрен ультрафиолетового света, возможно протекание химических реакций с отрывом атома водорода и образованием свободных радикалов с последующей их деструкцией:



Водород отрывается от α -метиленовой группы, так как энергия С–Н связи ослаблена за счет сопряжения с двойной связью.

Особенно чувствительны к световому излучению тонкие пленки из полимеров (полиэтилена, полиметилметакрилата, целлюлозы и др.), которые намного быстрее разрушаются в сравнении с монолитными материалами из тех же полимеров. В настоящее время известно, что полиэтиленовая пленка, используемая в парниках, не служит больше одного сезона. Причиной ее разрушения является фотоокислительная деструкция. Роль света в этом процессе заключается в инициировании процесса окисления.

9.3.4. Радиационная деструкция

При действии на полимеры ионизирующих излучений с высокой энергией (γ -лучей, быстрых электронов, рентгеновских лучей и пр.) происходят деструкция и сшивание цепей, разрушение кристаллических структур и прочие явления. Под действием излучений макромолекулы полимера ионизируются и возбуждаются. Возбужденная молекула может распадаться на два радикала – деструктироваться. Реакции деструкции и сшивания идут в полимере параллельно, в зависимости от его химического строения и значения теплот полимеризации. Так, деструкции более подвержены полимеры 2,2-замещенных этиленовых углеводородов (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол), целлюлоза, галогенсодержащие полимеры, которые имеют невысокие теплоты полимеризации. Полимеры с большой теплотой полимеризации, не имеющие четвертичных атомов углерода в цепи, при облучении в основном сшиваются. Количество разорванных и сшитых связей зависит от интенсивности облучения.

Эффективность радиационной деструкции полимеров характеризуют плотностью разрывов (P), которая пропорциональна дозе облучения (r):

$$P = P_0 r,$$

где P_0 – доля разорванных звеньев главной цепи, приходящаяся на единицу поглощенной дозы.

Если за единицу поглощенной дозы радиации принять мегарад, то величина P_0 оказывается связанной с числом ($G_{\text{разр}}$) разорвавшихся связей главных цепей:

$$G_{\text{разр}} = \frac{0,96 \cdot 10^6 P_0}{M_0},$$

где M_0 – молекулярная масса полимера до облучения.

Долю структурных элементов цепи сшитых в результате облучения дозой (r), называют плотностью поперечных связей (q). Экспериментально установлено, что плотность поперечных связей, образующихся при облучении, пропорциональна дозе и не зависит от его интенсивности:

$$q = q_0 r,$$

где q_0 – постоянная, представляющая собой долю сшитых мономерных звеньев, приходящихся на единицу дозы облучения, которую определяют через радиационно-химический выход процесса сшивания $G_{\text{сшив}}$ (число звеньев, сшитых при поглощении энергии равной 100 эВ).

9.3.5. Механическая деструкция

При переработке полимеров в материалы обычно применяют механическое смешение компонентов, их вальцевание, каландрирование из-за которых возникают внутренние напряжения, являющиеся причиной разрыва макромолекул. Аналогичное явление наблюдается и при эксплуатации полимерных материалов. Разрыв макромолекул приводит к образованию макрорадикалов, способных инициировать химические реакции в полимерах, называемые механохимической деструкцией. В отличие от предыдущих видов механическая деструкция не затрагивает боковых групп и концевых звеньев.

Механодеструкцию характеризуют по степени деструкции, которая пропорциональна числу разрывов в макромолекуле, и соответственно увеличением числа молекул (X):

$$X = \frac{N_A}{m} \left(\frac{1}{n_\tau} - \frac{1}{\bar{n}_0} \right),$$

где N_A – число Авогадро, m – молекулярная масса мономерного звена, \bar{n}_0 и \bar{n}_τ – среднечисловая степень полимеризации до начала деструкции и в текущий момент времени.

В процессе механодеструкции степень полимеризации сначала резко снижается, затем процесс стабилизируется. На устойчивость полимеров к механодеструкции большое влияние оказывает энергия химических

связей в цепи полимера, внутри- и межмолекулярное взаимодействия, в результате чего устойчивость увеличивается с ростом энергии химических и межмолекулярных связей.

В развитии механодеструкции большое значение имеют вид механического воздействия, величина прикладываемой нагрузки, температура среды и т. д. Легче подвержены деструкции жесткие полимеры, тогда как первичные гибкие структуры подвержены ей в меньшей степени. Высокомолекулярные соединения в стеклообразном состоянии наиболее подвержены механодеструкции, менее в высокоэластическом состоянии и в наименьшей степени в вязкотекучем.

На механодеструкцию большое влияние оказывает и среда процесса. Особенно интенсивно она протекает при повышенной температуре в атмосфере кислорода. Часто механические напряжения не вызывают разрыва макромолекул, а активируют другие химические реакции в полимерах. Иногда механодеструкцию проводят специально, например, для снижения молекулярной массы полимеров, и соответственно облегчения их переработки в изделия, а также при получении привитых и блок-сополимеров. Деструкция под действием механических напряжений в присутствии кислорода воздуха используется для пластикации полимеров с целью облегчения их переработки за счет снижения температуры размягчения материала.

9.4. Старение и стабилизация полимеров

Как говорилось выше, в процессе хранения и эксплуатации полимеров и материалов на их основе происходит ухудшение физико-химических и эксплуатационных свойств полимеров под действием внешних факторов: света, радиации, температуры, химических веществ, влаги и других, происходит ухудшение (снижаются их механические, реологические и другие характеристики). Все это происходит в результате деструкции или сшивания цепей, приводящих к образованию обрывков макромолекул или чрезмерно разветвленных и сшитых структур, что приводит к существенному изменению первоначальной структуры, а соответственно, свойств полимера. Все эти процессы приводят к старению полимеров – совокупность изменений в полимерных материалах, приводящих к ухудшению качества и сокращающих срок службы изделий.

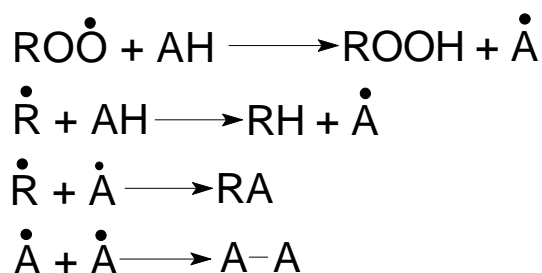
Полимеры и материалы (изделия) из них, при эксплуатации, подвергаются воздействию одновременно многих перечисленных выше факторов, что затрудняет выявление действия каждого из них. В свою очередь, это усложняет изучение процесса старения и разработку методов защиты (стабилизации) свойств полимеров.

Основным способом защиты полимеров является введение специальных веществ – стабилизаторов, которые предохраняют полимерные материалы от старения. Количество стабилизаторов зависит от их эффективности и от некоторых побочных воздействий, которые они могут оказывать на свойства полимеров. Основные стабилизаторы вводят в количестве до 5% мас. Для придания полимеру определённого комплекса свойств используют смеси стабилизаторов. В настоящее время разработаны целые классы (типы) стабилизаторов:

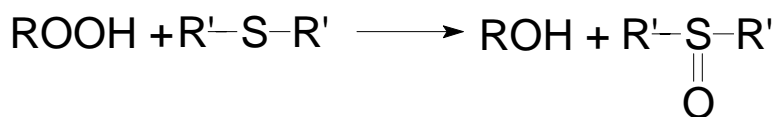
- антиоксиданты, способные взаимодействовать со свободными радикалами, предотвращая их действие на полимер, замедляют окислительную деструкцию;
- ингибиторы и замедлители реакций не дают возможность возникать свободным радикалам, ингибируют цепные процессы разложения или процессы соединения макромолекул;
- светостабилизаторы рассеивают или поглощают свет, не давая возникнуть радикалам;
- антирады вещества, рассеивающие или поглощающие радиоактивное излучение. К ним относятся ароматические углеводороды с конденсированными кольцами (нафталин, антрацен, фенантрен и др.), амины, фенолы;
- антиозонанты защищают полимер от разрушения при действии озона, применяют почти исключительно для защиты резиновых изделий. Часто против деструкции полимера под действием озона добавляют так называемые физические противостарители – парафин, воски и др., которые покрывают поверхность полимерного материала, препятствуя действию озона.

В качестве антиоксидантов используются фенолы, ароматические амины, сульфиды, меркаптаны, которые ингибируют цепной процесс окисления путем взаимодействия со свободными радикалами или предотвращают разложение гидропероксидов, образующихся при окислении.

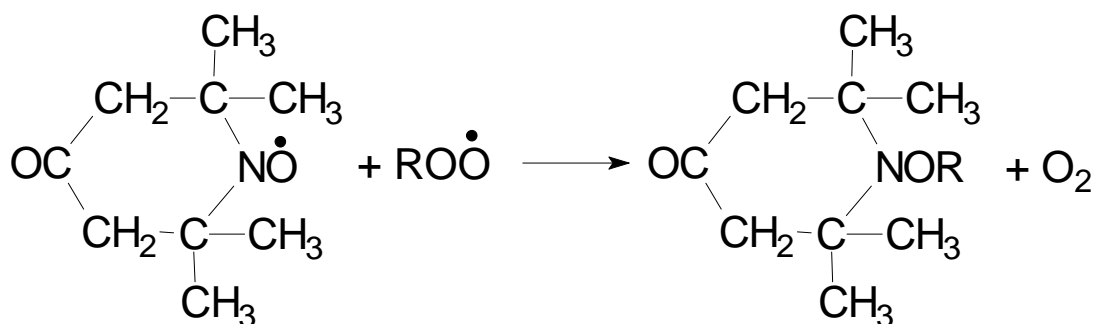
Механизм действия одних антиоксидантов основан на реакции подвижного атома водорода антиоксиданта с радикалом, которая обрывает реакцию окисления полимера:



Другие антиоксиданты (сульфиды, дитиокарбаматы и др.) разлагают гидропероксиды, превращая их в стабильные молекулы:



Стабильные радикалы являются перспективными антиоксидантами, так как их активность проявляется только в определенных условиях, например при повышении температуры. К таким стабильным радикалам относятся как низкомолекулярные соединения типа триацетоназотоксида, так и полимеры с сопряженными двойными связями (например, поливинилен), которые всегда содержат некоторое количество стабильных радикалов:



Защитить полимер от света можно четырьмя способами:

1. Отражение света. Например, белая сажа, которая в ультрафиолете отражает свет. Она как бы не черная, но белая, а абсолютно белое тело отражает весь свет. Итак, сажа для резин – это фотостабилизатор. Она отражает свет в ультрафиолете и поглощает его в видимой области.

2. Ультрафиолетовые абсорберы света. Если свет не отражен, то его можно поглотить. Существует большой класс абсорберов света. Например, 2-гидроксифенол, который поглощает свет, а затем продукты реакции излучают энергию в виде тепла, и система возвращается в исходное состояние.

3. Тушители возбужденных состояний. Если свет попав на полимер перевел его из нормального в возбужденное состояние, то до того, как полимер разложится, с него можно снять возбуждение и вернуть его в исходное состояние. После рассеивания энергии в виде тепла тушитель возвращается в исходное состояние. В качестве примера можно привести соединение – 2-(2-гидроксифенил)бензотиазол.

4. Взаимодействие образовавшихся при воздействии света на полимер радикалов (аллильных) с высокоэффективными светостабилизаторами. Такими стабилизаторами являются производные пиперидинов, которые

при фотодеструкции образуют стабильные азотокисные радикалы. Эти радикалы взаимодействуют с первичными (аллильными) радикалами фотолиза полимеров, обрывая цепи фотодеструкции.

УФ абсорберы технического и промышленного значения включают в себя оксибензофеноны, оксифенилтриазины и триазолы, бензилиденмалонаты, оксаланилиды, производные коричной кислоты, сложные эфиры салициловой и п-оксибензойной кислот. Для пленок изготавливаемых из полиэтилена, доказано, что пространственно затрудненные амины являются наиболее эффективными светостабилизаторами. Их действие основано на химическом взаимодействии с радикально-цепным механизмом фотоокисления. Пространственно затрудненные амины классифицируются как низкомолекулярные мономеры и как олигомеры.

К веществам, применяемым в качестве светостабилизаторов, предъявляется ряд специальных требований:

- они должны хорошо растворяться в полимере и не улетучиваться из него при нагревании (т. е. обладать низкой летучестью);
- эффективно защищать полимер от старения – повышать его стабильность, не влияя на другие свойства полимера.

Часто для защиты полимера и изделий из него применяют одновременно комплекс веществ, защищающих от действия световой и радиационной энергии, кислорода, температуры. Многие вещества, например, амины и фенолы сами выполняют многофункциональную стабилизирующую роль, одновременно являясь ингибиторами окислительного, радиационного и светового воздействия.

Вопросы для самопроверки

1. Сходство и различие в химических свойствах ВМС и низкомолекулярных соединений.
2. Химические реакции полимеров без изменения молекулярной массы. Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения.
3. Деструкция ВМС. Влияние внешних факторов на деструкции.
4. Способы защиты полимеров от влияния внешних факторов.
5. Использование химических реакций макромолекул для химического и структурно-химического модифицирования полимерных материалов и изделий.
6. Химические свойства и превращения полимеров. Особенности реакционной способности функциональных групп (влияние локального окружения, конфигурации, конформация макромолекул и надмолекулярной структуры полимера).
7. Пластификация полимеров. Внутри- и межструктурные пластификаторы.

Список использованной и дополнительной литературы

1. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В. И. Азаров, А. В. Куров, А. В. Оболенская. – Санкт-Петербург : СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.
3. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – Москва : Академия, 2006. – 366 с.
4. Билибин, А. Ю. Функциональные свойства полимеров : учебник для вузов / А. Ю. Билибин. – Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1998. – 136 с.
5. Карасёва, С. Я. Химические реакции полимеров : учеб. пособие / С. Я. Карасёва, В. С. Саркисова, Ю. А. Дружинина. – Самара : СамГТУ, 2012. – 125 с.
6. Нейман, М. Б. Старение и стабилизация полимеров / М. Б. Нейман. – Москва : Наука, 1964. – 332 с.

Интернет-ресурсы по тематике

1. Зименкова Л. П. Физико-химия полимеров : электронное учебное пособие. – МГУП. – Дата публикации : 11.01.2011. – Дата обновления : 11.01.2011. – <http://www.hi-edu.ru/e-books/xbook839/01/part-005.htm#i310>
2. Стабилизаторы полимеров – <http://www.polymerbranch.com/publ/view/53.html>
3. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров (статья) – <http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-kremniyorganicheskikh-modifikatorov-na-strukturnye-harakteristiki-i-ekspluatatsionnye-svoystva-polimerov>
4. Справочник химика – <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3514.html>

Содержание

Введение	3
Лекция 1. Общие сведения о ВМС и их классификация. Номенклатура ВМС. Полимеры, их разнообразие и химические особенности	5
1.1. Основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных	7
1.2. Природные, искусственные и синтетические высокомолекулярные соединения	8
1.3. Структура молекул, важнейшие свойства и классификация синтетических высокомолекулярных соединений	9
1.4. Классификация полимеров	12
1.4.1. Классификация по форме макромолекул	14
1.4.2. Классификация по химическому строению основной полимерной цепи	14
1.4.3. Классификация по происхождению	15
1.5. Свойства ВМС и классификация методов исследования	16
Вопросы для самопроверки	22
Список использованной и дополнительной литературы	22
Интернет-ресурсы по тематике	23
Лекция 2. Синтез полимеров	24
2.1. Полимеризация	24
2.1.1. Радикальная полимеризация	25
2.1.2. Ионная полимеризация	33
2.1.3. Полимеризация циклических мономеров	36
2.1.4. Способы проведения полимеризации	37
2.2. Сополимеризация	39
2.3. Поликонденсация	41
2.3.1. Типы реакций поликонденсации	42
2.3.2. Закономерности реакций поликонденсации	45
2.3.3. Способы проведения поликонденсации	48
2.4. Полиприсоединение	50
Вопросы для самопроверки	52
Список использованной и дополнительной литературы	52
Интернет ресурсы по тематике	52
Лекции 3–5. Основные классы синтетических ВМС	53
Лекция 3. Каучуки. Производство синтетических каучуков, физические и химические свойства	53
3.1. Производство синтетических каучуков полимеризацией в растворе	55
3.1.1. Изопреновый каучук	56

3.1.2. Бутадиеновый каучук марки СКД	59
3.1.3. Бутилкаучук	60
3.1.4. Бутадиен-стирольные каучуки, получаемые полимеризацией в растворе	61
3.2. Производство синтетических каучуков полимеризацией в эмульсии	62
3.2.1. Хлоропреновые каучуки	63
3.3. Производство синтетических латексов	65
3.4. Свойства и применение силоксановых каучуков	65
3.5. Уретановые каучуки	69
Вопросы для самопроверки	70
Список использованной и дополнительной литературы	71
Интернет-ресурсы по тематике	71
Лекция 4. Химические волокна. Получение, свойства, применение	72
4.1. Основные требования к волокнообразующим полимерам	72
4.2. Развитие производства химических волокон	73
4.3. Классификация и способы получения химических волокон	76
4.3.1. Классификация волокон	76
4.3.2. Способы получения химических волокон	80
4.4. Свойства и методы испытаний химических волокон	82
4.4.1. Линейная плотность (толщина) волокон	83
4.5. Вискозное производство	84
4.6. Другие виды синтетических волокон	86
Вопросы для самопроверки	90
Список использованной и дополнительной литературы	91
Интернет-ресурсы по тематике	91
Лекция 5. Синтетические смолы и пластмассы	92
5.1. Состав, свойства и применение пластмасс	92
5.2. Фенолоформальдегидные смолы и пластмассы на их основе (фенопласты)	95
5.3. Пластмассы на основе синтетических смол, получаемых цепной и ступенчатой полимеризацией	99
5.4. Кремнийорганические смолы	107
Вопросы для самопроверки	109
Список использованной и дополнительной литературы	110
Интернет-ресурсы по тематике	110
Лекция 6. Физическая структура полимеров	111
6.1. Форма и гибкость макромолекул	111
6.2. Внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействие в полимерах	118
6.3. Надмолекулярная структура полимеров	121
6.4. Агрегатные и фазовые состояния полимеров	122
6.4.1. Аморфное состояние полимеров	126
6.4.2. Кристаллическое состояние полимеров	128

6.5. Ориентированное состояние полимеров	132
Вопросы для самопроверки	133
Список использованной и дополнительной литературы	134
Интернет-ресурсы по тематике	134
Лекция 7. Релаксационные состояния и свойства полимеров	135
7.1. Релаксационные состояния и температуры перехода из одного состояния в другое	135
Вопросы для самопроверки	142
Список использованной и дополнительной литературы	142
Интернет-ресурсы по тематике	143
Лекция 8. Растворы полимеров	144
8.1. Механизм растворения полимеров	144
8.2. Свойства разбавленных растворов полимеров	149
8.3. Свойства концентрированных растворов полимеров	152
8.4. Пластификация полимеров	154
Вопросы для самопроверки	156
Список использованной и дополнительной литературы	156
Интернет-ресурсы по тематике	157
Лекция 9. Химические свойства полимеров	158
9.1. Химические превращения, не приводящие к изменению длины макромолекул	158
9.1.1. Полимераналогичные превращения	159
9.1.2. Внутримолекулярные превращения	161
9.2. Химические превращения, приводящие к увеличению степени полимеризации и молекулярной массы	163
9.2.1. Сшивание макромолекул	163
9.2.2. Отверждение олигомеров и полимеров	166
9.3. Химические превращения, приводящие к уменьшению степени полимеризации и молекулярной массы	168
9.3.1. Химическая деструкция	169
9.3.2. Термическая деструкция	172
9.3.3. Фотодеструкция	173
9.3.4. Радиационная деструкция	174
9.3.5. Механическая деструкция	175
9.4. Старение и стабилизация полимеров	176
Вопросы для самопроверки	179
Список использованной и дополнительной литературы	180
Интернет-ресурсы по тематике	180
Об авторе	184



Заведующий
кафедры химии и
методики
обучения химии
Томского
Государственного
Педагогического
Университета

Иваницкий Алексей Евгеньевич

Учёная степень: кандидат технических наук

Ученое звание: доцент

Учебное издание

Иваницкий Алексей Евгеньевич

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
(физико-химические основы)

Конспект лекций

Учебное пособие

Ответственный за выпуск: Л. В. Домбраускайте
Технический редактор: Н. Н. Сафронова

Бумага: офсетная
Печать: трафаретная
Усл. печ. л.: 8,9
Уч. изд. л.: 11,0

Сдано в печать: 8.06.2016 г.
Формат: 64×80/16
Заказ: 1304/У
Тираж: 500 экз.

Издательство Томского государственного педагогического университета
634061, г. Томск, ул. Киевская, 60
Отпечатано в типографии Издательства ТГПУ
г. Томск, ул. Герцена, 49. Тел. (3822) 31-14-84.
e-mail: tipograf@tspu.edu.ru

ISBN 978-5-89428-809-3



9 785894 288093 >