

**В.П. Дорожкин
Е.М. Галимова**

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ



Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

В.П. Дорожкин
Е.М. Галимова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Нижекамск
2013

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Нижекамского химико-технологического института (филиала)
ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Рецензенты:

Кутузов А.Г., доктор технических наук, профессор;
Сафиуллина Т.Р., кандидат химических наук, доцент.

Дорожкин, В.П.

Д 69 Химия и физика полимеров : учебное пособие / В.П. Дорожкин,
Е.М. Галимова. – 2-е изд. - Нижнекамск : Нижнекамский химико-
технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. –
240 с.

Учебное пособие по дисциплине «Химия и физика полимеров» для
бакалавров направления «Химическая технология» профиля подго-
товки «Технология и переработка полимеров» Нижнекамского хими-
ко-технологического института всех форм обучения.

УДК 544.16

© Дорожкин В.П., Галимова Е.М., 2013
© Нижнекамский химико-технологический
институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013

Предисловие

Дисциплина «Химия и физика полимеров» является базовой для бакалавров, связанных с химией, технологией получения и переработкой высокомолекулярных соединений. Она читается перед специальными дисциплинами и дисциплинами специализации, так как является во многом той теоретической базой, без которой невозможно их глубокое понимание.

Данное учебное пособие представляет собой конспект лекций, которые читаются авторами студентам Нижнекамского химико-технологического института специальностей «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и «Технология переработки пластических масс и эластомеров» и бакалавриата «Технология и переработка полимеров». Так как специализации этих специальностей и бакалавриата связаны с получением и переработкой эластомеров, то больший упор при чтении данной дисциплины делается на такой класс полимеров, как эластомеры, особенно в разделе «Химия полимеров».

Данный курс лекций не является авторским, а базируется на известных и прошедших проверку временем учебниках и учебных пособиях. По «Физике полимеров» в качестве основы были использованы учебник Кулезнева В.Н. и Шершнёва В.А. «Химия и физика полимеров», Л.: Химия, 1987 г. и учебное пособие И.И. Тугова и Г.И. Кострыкиной «Химия и физика полимеров», М.: Химия, 1989 г. При написании лекций по разделу «Химия полимеров» в основном был использован материал учебника Кирпичникова П.А., Аверко-Антонович Л.А. и Аверко-Антонович Ю.О. «Химия и технология синтетического каучука», Л.: Химия, 1987 г. и его более поздний вариант за 2008 год.

В последнее время класс биополимеров интенсивно изучается. По этой причине в НХТИ нами дополнительно читается одна лекция, посвященная белкам и ферментативному катализу. Кроме того, дополнительно читается

лекция по использованию металлоценового катализа в синтезе полимеров, так как уже появились промышленные технологии получения стереорегулярных полимеров с использованием металлоценовых катализаторов.

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Лекция 1. Вводная

1. Цели и задачи данного курса, структура курса и дисциплины. Учебная литература: Химия и физика полимеров. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. М.: Высшая школа. 1988 г.; Кирпичников П.А., А.-А. Л.А.; А.-А. Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. ; Химия и физика полимеров, Тугов И.И., Костыркина Г.И., М., «Химия», 1989г.; для углубленной проработки: Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978г.

2. История развития полимерной науки. История химии 1920-1930 годов хранит в памяти незабываемые случаи столкновения Г. Штаудингера с приверженцами «Теории агрегации малых молекул». Твердо придерживаясь своих основных взглядов и внося поправки там, где этого требовали факты, Штаудингер вышел из этих битв великим отцом макромолекулярной химии, лауреатом нобелевской премии по химии 1953 г, почетным доктором многих учебных заведений. В науке бытовало мнение, что полимеры, в частности каучук, представляют собой низкомолекулярные вещества, которые в растворе ассоциируются под действием физических сил притяжения в коллоидные частицы. В 1922 году Штаудингер доказал, что полимеры представляют собой соединения, состоящие из больших молекул, атомы в которых соединены между собой силами ковалентных связей. Для описания таких молекул он предложил термин «макромолекула». Штаудингер ввел понятие разветвленной макромолекулы и трехмерной полимерной сетки, при образовании которой полимер терял плавкость и растворимость. Штаудингер доказал, что химия макромолекулярных соединений является строгой наукой с определенными объектами исследования и своими объективными законами.

Нобелевская премия по химии 1974 года была присуждена американскому физико-химику Пол Джону Флори

за вклад в науку о полимерах. Научную деятельность Флори начал под руководством известного специалиста по синтезу полимеров Карозерса, создателя нейлона. Однако его привлекал не синтез полимеров, а изучение закономерностей поликонденсации и свойств полученных полимеров. Для решения этих сложных задач он постулировал принцип, согласно которому реакционная способность взаимодействующих функциональных групп не зависит от длины макромолекулы. При описании кинетики поликонденсации такое упрощение позволило значительно сократить число одновременно решаемых кинетических уравнений и дать простое математическое выражение для степени полимеризации и ММР образующегося полимера.

В 1941-1952 гг. Флори опубликовал ряд работ, посвященных количественному описанию кинетики трехмерной поликонденсации. Он дал математическое определение точке гелеобразования, когда система внезапно теряет текучесть. Флори дал принципиальное решение проблемы так называемых объемных эффектов в полимерах. Он доказал, что существует такая температура (тэта-точка), в которой осмотическое давление следует закону Вант-Гоффа и объемные эффекты исчезают. В 1960-х годах Флори и его сотрудники внесли крупный вклад в статистическую физику макромолекул (МК), выполнив расчеты ряда важнейших свойств синтетических и биологических полимеров.

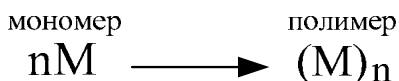
Нобелевская премия по химии 1963 года «За вклад в открытие и развитие фундаментальных методов синтеза органических макромолекул из простых ненасыщенных углеводородов каталитической полимеризацией» была присуждена Карлу Циглеру и Джулио Натта.

Обратив внимание на роль комплексных соединений, Циглер открыл знаменитый смешанный титан - алюминиевый катализатор, на котором при относительно низких давлениях и температуре с высоким выходом был получен высокомолекулярный стереорегулярный линейный поли-

этилен. Это открытие совершило переворот в науке и промышленности полимерной химии.

Для Натта переломным оказался 1953 год. Дело в том, что полученный Циглером ПЭНД был чересчур «жестким» и неудобным при переработке. Стереохимик по складу мышления, Натта понял причину этого и, используя катализаторы Циглера и попутно модифицируя их, получил новый класс синтетических высокомолекулярных соединений – стереорегулярные полимеры. Обратившись к диенам, Натта получил мечту химиков - 1,4-цис-полибутадиен. Натта, будучи технологом, довел свои процессы до промышленного освоения.

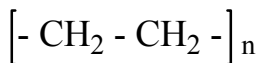
3. Несколько слов о том, что такое макромолекула.



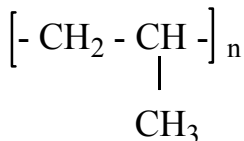
Классификация полимеров (Карбоцепные органические)

Алифатические предельные

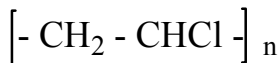
Полиэтилен



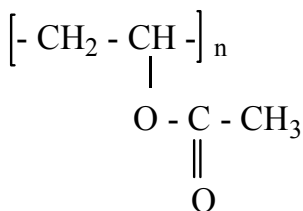
Полипропилен



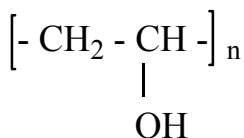
Поливинилхлорид



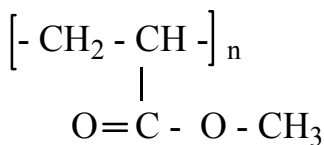
Поливинилацетат



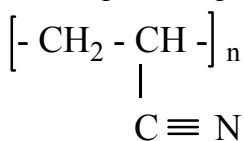
Поливиниловый спирт



Полиметилакрилат

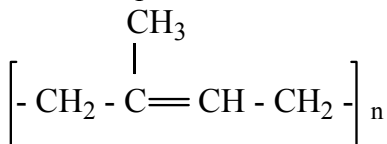


Полиакрилонитрил

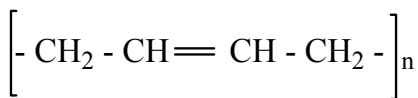


Алифатические непредельные

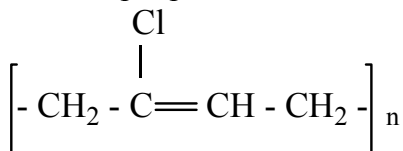
Полиизопрен



Полибутадиен

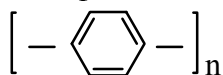


Полихлоропрен



Ароматические

Полифенилен



Органические гетероцепные полимеры

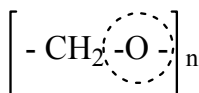
Помимо атома углерода в основной цепи содержат атомы O, N, S.

Их делят на классы в зависимости от природы элемента, повторяющегося в главной цепи: кислород, азот, серосодержащие.

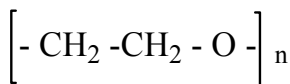
Кислородосодержащие

Простые полиэфиры:

Полиметиленоксид

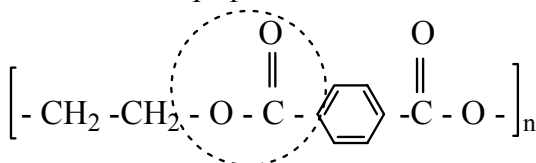


Полиэтиленоксид



Сложные полиэфиры :

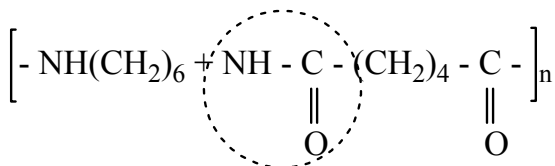
Полиэтилентерефталат



Азотосодержащие

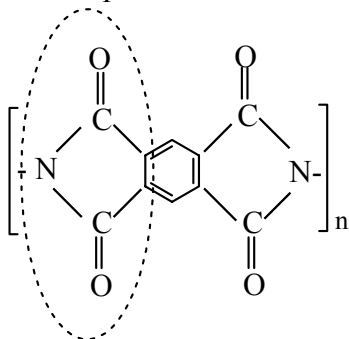
Полиамиды:

Полигексаметиленадипамид



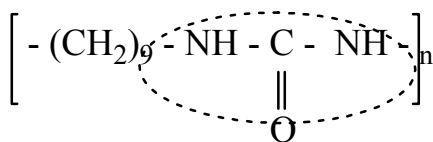
Полиимиды:

Полипиромеллитимид

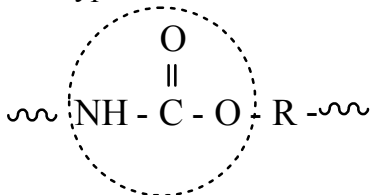


Полимочевины:

Полинонаметиленмочевина



Полиуретаны:



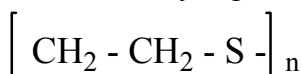
Серосодержащие

Полисульфиды (тиоколы):

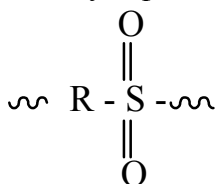


$x=1,2,4$

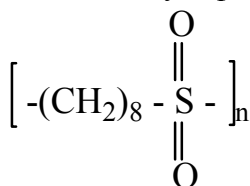
Полиэтиленсульфид



Полисульфоны



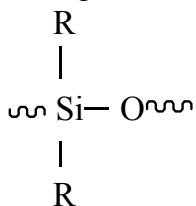
Полиоктенсульфон



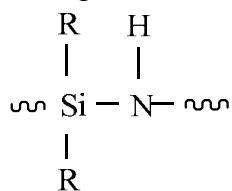
Элементоорганические полимеры

Если цепь составлена атомами кремния, фосфора и другими, к которым присоединены углеродные атомы или группы, то такие полимеры называются элементоорганическими.

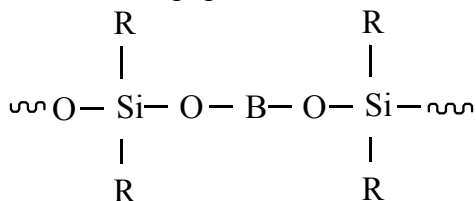
Полиорганосилоксаны



Полиорганосилазаны

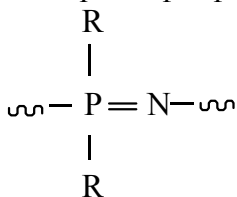


Полиборорганосилоксаны

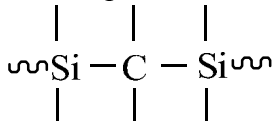


и т.д.

Полиорганофосфазены



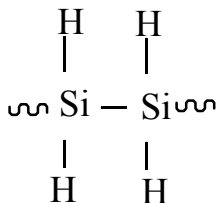
Поликарбосиланы



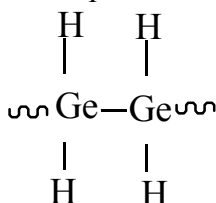
Неорганические полимеры

Если в химическом составе полимеров не имеется атомов углерода, то полимеры называются неорганическими.

Полисилил



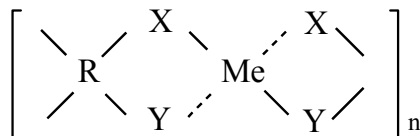
Полигерман



Полисера



Рассмотренные выше полимеры состоят из повторяющихся звеньев, в которых атомы соединены химическими ковалентными связями. Существуют полимеры, звенья которых представляют собой внутримолекулярные циклы, образованные ионом металла (комплексообразователь) и внутрисферным заместителем (лиганд). Связь между ними осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи. Эти полимеры носят название внутрикомплексных, хелатных или клешневидных.



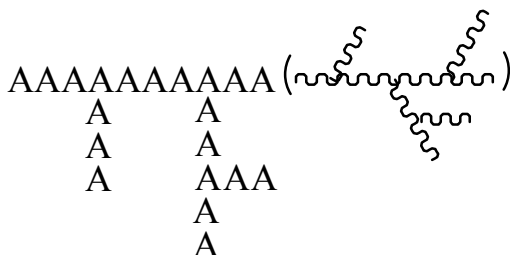
где X = O, N, S; R – алкил, арил.

Полимеры могут иметь одно и то же химическое строение, но при этом отличаться молекулярной структурой.

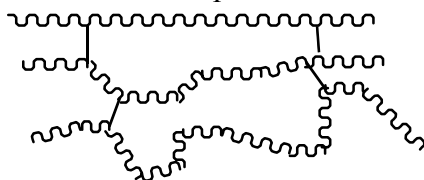
Различают линейные полимеры



Разветвленные полимеры (имеются боковые ветвления)

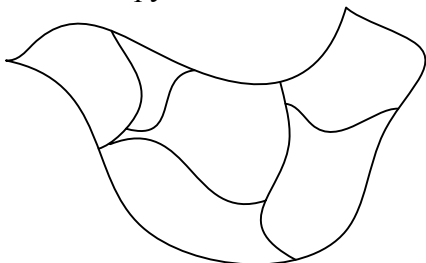


Сшитые полимеры



(линейные макромолекулы сшиты между собой относительно короткими химическими сшивками)

Сетка образована из олигомеров с концевыми функциональными группами.



Коротких химических сшивок нет. ММ между сшивками приблизительно везде одинакова.

Классифицируют полимеры и по количеству исходных мономеров, из которых образован полимер.

Гомополимер АААААААААА-
АА

Сополимер с регулярным АВАВАВАВАВ
чередованием звеньев
(альтернатный полимер)

Сополимер с неупорядоченным чередованием звеньев (статический сополимер) ААВАВВАА-
АВВВ-А-В

Блоксополимер АААААВВВВВВААААА-
АВВВВ

Привитой сополимер

В

В

В

АААААААААААААААА

В

В

В

В

В

Звенья одинаковых или разных мономеров в макромолекуле могут соединяться регулярно (конец одного звена-начало другого звена) или нерегулярно (конец-конец, начало-начало и т.д.). Заместители в боковых группах могут иметь еще регулярное или нерегулярное пространственное расположение.

В целом эта структура макромолекулы характеризуется ее конфигурацией и конформацией.

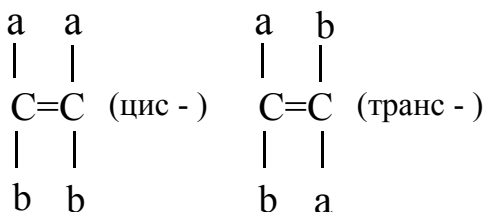
Конфигурация - это строго определенное пространственное расположение атомов в молекуле, не изменяющееся в процессе теплового движения.

Конформацией макромолекулы называют пространственное расположение атомов в молекуле, которое может

меняться под действием теплового движения без разрушения химических связей между этими атомами.

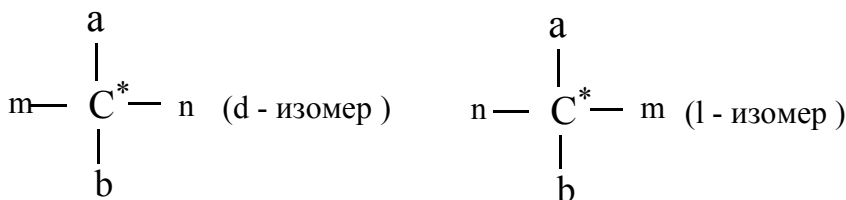
Так как разные виды конфигураций стабильны во времени, они представляют собой стабильные изомеры макромолекул.

Цис – транс – изомеры отличаются расположением заместителей относительно плоскости двойной связи.

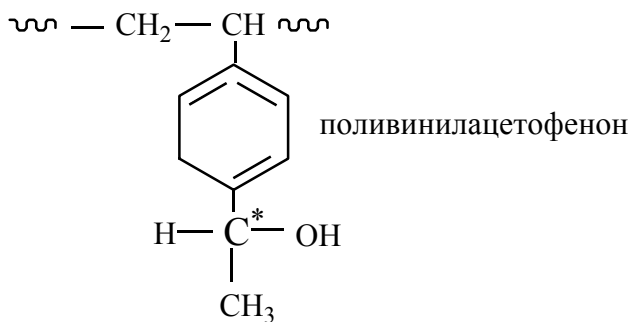


В цис-форме заместители располагаются по одну сторону от плоскости двойной связи, в транс-форме по разные стороны.

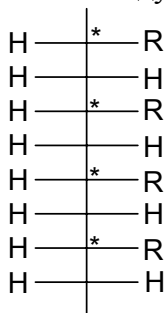
Оптическая изомерия характеризуется наличием асимметричного атома углерода в молекуле.



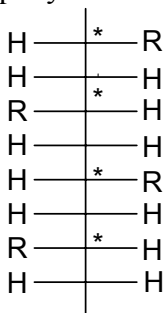
Оптические изомеры способны вращать плоскость поляризации поляризованного света соответственно вправо или влево.



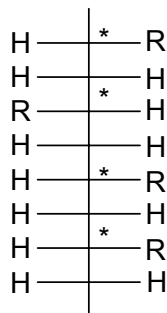
Стереорегулярные изомеры возникают благодаря наличию асимметрического атома углерода в макромолекуле полимера. Это стереоизомеры. Их строение схематично показано на следующем рисунке.



а) изотактическая



б) синдиотак-
тическая



в) атактическая

При соединении однотипных стереоизомеров (l или d) образуются изотактические структуры; при последовательном их чередовании – синдиотактические. Стереорегулярной плоскостью для таких полимеров является плоскость основной цепи, состоящая из асимметричных атомов углерода. Атактическая структура характеризуется беспорядком в последовательностях l и d стереоизомеров.

Лекция 2

1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Независимо от способа синтеза полимеров (полимеризация, поликонденсация, ступенчатая полимеризация) молекулярная масса образующихся макромолекул является величиной случайной, зависящей от очень многих факторов. Поэтому длина макромолекул может быть существенно разной.

Если на оси ординат нанести вероятности P нахождения в полимере макромолекулы той или иной молекулярной массы (ММ), а на оси абсцисс нанести значения этих ММ, то кривая зависимости P от ММ носит название кривой молекулярно-массового распределения (рис.1), а аналитическая функция зависимости P от ММ имеет название дифференциальной функции плотности распределения вероятности от величины ММ.

$$P=f(MM)$$

Вероятность нахождения макромолекулы той или иной ММ можно определить или по численной доле молекул определенной ММ среди всех макромолекул, или же по массовой доле. В первом случае распределение $P=f(MM)$ называется численным, а во втором – массовым.

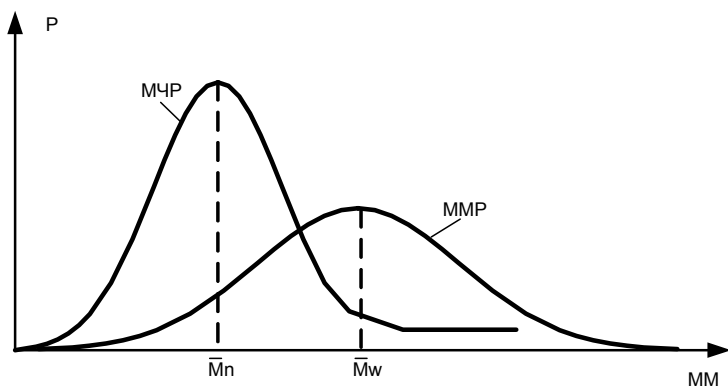


Рис.1. Кривая молекулярно-численного (МЧР) и молекулярно-массового (ММР) распределения

Для того чтобы характеризовать полимер не кривыми распределения ММ (что очень неудобно и экспериментально сложно), вводят понятие средне-численной молекулярной массы полимера (\overline{M}_n) и средне-массовой молекулярной массы (\overline{M}_w).

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i M_i ,$$

где n_i – численная доля макромолекул с ММ равной M_i ;
 N – число фракций макромолекул той или иной ММ.

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} M \cdot \rho_n(M) dM ,$$

где ρ_n – непрерывная дифференциальная числовая функция ММР

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i ,$$

где w_i – массовая доля макромолекул с ММ равной M_i ;

$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} M \cdot \rho_w(M) dM ,$$

где ρ_w – непрерывная дифференциальная массовая функция распределения

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} M^2 \cdot \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M \cdot \rho_n(M) dM}$$

По аналогии существует понятие \overline{M}_z

$$\overline{M}_z = \frac{\int_0^{\infty} M^3 \cdot \rho_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 \cdot \rho_n(M) dM}$$

Ширину ММР или МЧР оценивают соотношением средних значений массовой и числовой ММ, которое называется коэффициентом полидисперсности:

$$K_g = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

В случае $K_g=1$ полимер монодисперсен, то есть состоит из молекул одной длины и одинаковой ММ.

Реально $\overline{M}_w > \overline{M}_n$. Чем больше K_g , тем полимер более полидисперсен.

Средняя ММ полимеров в зависимости от способа синтеза и его условий проведения может колебаться от нескольких десятков тысяч до миллионов. В таблице 1 проведены молекулярные характеристики некоторых распространенных полимеров.

Таблица 1

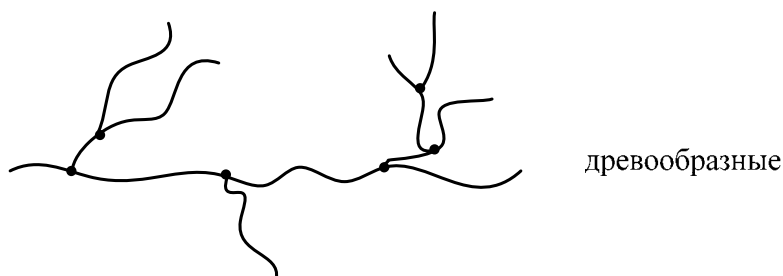
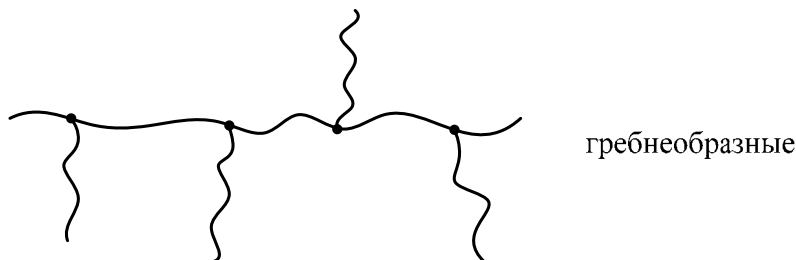
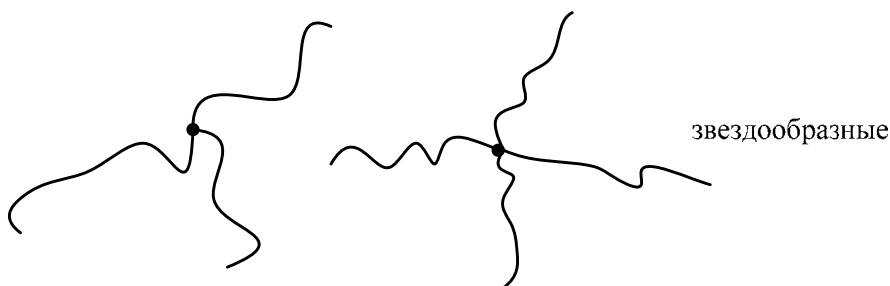
Молекулярные характеристики некоторых полимеров

| Полимер | $\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$, г/моль | $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ |
|------------------------------|--|-----------------------------------|
| ПЭНД | 50÷800 | 1,5÷25 |
| ПЭВД | 30÷400 | 5÷25 |
| СКЭП | 70÷150 | 2÷5 |
| СКД | 100÷350 | 1,2÷2,6 |
| СКИ | 500÷1000 | 3÷5 |
| БСК: | | |
| а) радикальная полимеризация | 400÷800 | 5÷7 |
| б) ионная полимеризация | 200÷250 | 2,1÷2,5 |

2. Разветвленные полимеры, виды разветвленности и ее количественная оценка

Разветвленным полимером называют полимер, имеющий наряду с основной цепью длиной l боковые цепи длиной l_6 , связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава.

Разветвленные полимеры могут быть короткоцепного ($l_6 \ll l$) и длинноцепного ($l_6 \rightarrow l$) ветвления. Длинноцепные подразделяются на звездообразные, гребнеобразные и статистические (древовидные).



Разветвленность оценивают следующими показателями:

1. Функциональностью ветвления f_b – числом цепей, выходящих из каждого узла разветвления;
2. Плотностью разветвления r_b , равной числу разветвленных звеньев n_b , отнесенных к их общему числу n . $r_b = n_b / n$;
3. Средним числом ветвей в макромолекуле l_b
4. Фактором разветвленности g .

$g^{-2} = (1 + n_b / 7)^{1/2} + 4n_b / 9\pi$, при $f=3$ для мономерного полимера

Фактор разветвленности g экспериментально определяется по степени снижения характеристической вязкости разветвленного полимера в сравнении с характеристической вязкостью линейного полимера той же ММ.

Сшитые полимеры.

3. В случае, когда линейные или разветвленные макромолекулы объединяются друг с другом в единую пространственно-сшитую структуру, образуется сшитый полимер. Внешними признаками образования сшитого полимера служит потеря им растворимости и приобретение способности лишь ограниченно набухать в растворителях; потеря полимером способности течь при приложении нагрузки; резкое увеличение прочностных свойств; появление свойства частичного или даже полного восстановления формы образцом после снятия нагрузки.

Трехмерные сетчатые полимеры, цепи которых соединены между собой в трех направлениях, могут быть построены регулярно или характеризоваться статистическим расположением макромолекул и сшивок. Пример регулярного расположения – алмаз.

Статистические пространственные полимеры иногда называют еще гелями. В реальном сетчатом полимере часть полимера, которая нерастворима, называется гелем, растворимая часть называется золев.

В статистических сетках распределение узлов сшивания, то есть точек связывания макромолекул, приближается к статистическому (нормальному) распределению. Пример: натуральный каучук, подвергнутый сшиванию серой или перекисью.

Для характеристики таких сеток наиболее часто используют следующие величины:

1. Функциональность узлов (f) сшивки, определяемая как число цепей, сходящихся в одном узле;
2. Величина ММ отрезка макроцепи, заключенного между соседними узлами сшивки, (M_c);

3. Число цепей между узлами в единице объема (N_c) или число молей цепей (n_c), заключенных между узлами.
4. Показатель сшивания (γ_c) – число сшивок на одну макромолекулу;
5. Число узлов в единице объема v_c ;
6. Степень сшивания β_c – доля сшитых звеньев на одну макромолекулу.

Все вышеприведенные показатели являются средне-статистическими и связаны между собой следующими соотношениями:

$$n_c = \rho / M_c = N_c / N_A$$

$$v_c = (N_c \cdot f) / 2 = (N_A \cdot \rho \cdot f) / 2M_c$$

$$\gamma_c = \overline{M}_n / M_c$$

$$\beta_c = M_{зв} / M_c$$

$$\gamma_c = \beta_c \cdot n$$

где ρ – плотность полимера;

N_A – число Авогадро;

M_n и $M_{зв}$ – средняя числовая ММ полимера и ММ мономерного звена;

n – степень полимеризации.

Согласно статистической теории, бесконечная сетка монодисперсных макромолекул образуется при условии $\gamma_c = 1$ и $\beta_c \approx 1/n$ (гель-точка).

В идеальных сетках все макроцепи должны быть связаны между собой и не иметь свободных концов и несвязанных макромолекул. Реальные же сетчатые полимеры имеют часть несшитых макромолекул (золь-фракция) и некоторое число макромолекул, не образующих эластически активные цепи (присоединенные к сетке только одной точкой; циклы, зацепления). Это дефекты сетки. Поэтому вводится понятие активной доли сетки (V_a):

$$V_a = 1 - 2(M_c / \overline{M}_n)$$

Тогда эффективное число узлов сетки равно:

$$\nu_{эф} = \nu_c \cdot \left[1 - 2 \left(M_c / \overline{M}_n \right) \right]$$

По плотности сшивания сетки разделяют на редкие и густые. Редкие сетки: $\nu_c < 10^{29} \text{ м}^{-3}$, густые: $\nu_c > 10^{29} \text{ м}^{-3}$.

По структуре различают сетки, полученные из одного полимера – однофазные, и из смеси двух полимеров – двухфазные и взаимопроникающие, не связанные между собой химическими звеньями.

Лекция 3

Внутреннее вращение в полимерных цепях. Конформации и характер конформационных превращений

Большая длина макромолекулы при возможности вращения частей молекулы вокруг простых связей обуславливает специфический вид изомерии – поворотную изомерию. Поворотная изомерия приводит к появлению у макромолекул большого числа конформаций. То есть разного пространственного расположения атомов под действием теплового движения без разрушения химических связей.

В качестве примера рассмотрим молекулу дихлорэтана (рис.2).

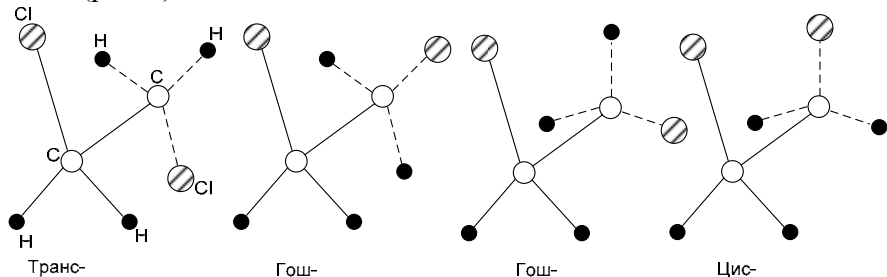


Рис.2. Различные формы конформаций молекулы дихлорэтана

Колебание вокруг связи С-С происходит с частотой около 10^{10} раз в с. Чем ближе расположены атомы Cl друг к другу, тем сильнее их отталкивание. Транс – форма – самая энергетически выгодная изомерная форма. Цис – наименее выгодная. Разница в энергиях этих двух крайних формах составляет более 12 кДж/моль. Переход из транс- в цис- форму возможен, когда возникает флуктуация тепловой энергии, что позволяет преодолеть потенциальный барьер вращения вокруг химических связей. Чем больше величина потенциального барьера, тем больше затруднено вращение.

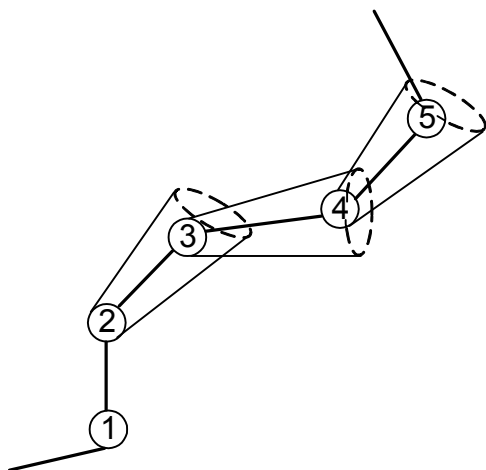


Рис.3.

Для макромолекул вся совокупность перемещений за счет поворотов вокруг связей вдоль цепи приведет к тому, что макромолекула в результате теплового движения располагается в пространстве не как жесткий стержень, а криволинейно, причем искривление может происходить в разных направлениях и меняться во времени. Другими словами, макромолекула обладает гибкостью. При очень большом числе атомов цепи (макромолекула) молекула не просто искривляется, а сворачивается и образует молекулярный кубок, в котором полимер занимает всего несколько % его объема. В результате теплового движения размеры и плотность кубка непрерывно меняются около определенного среднестатистического положения. Размер кубка удобно характеризовать по расстоянию между концами цепи r (рис.4). Среднее расстояние между концами цепи принимается как среднеквадратичное $(\bar{r}^2)^{1/2}$.

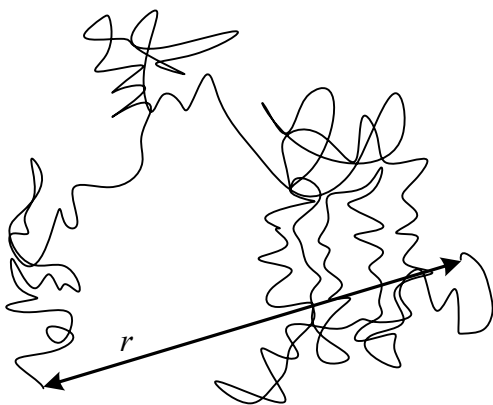
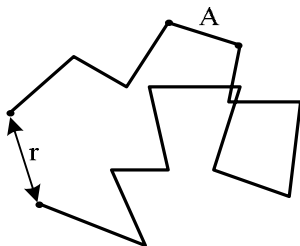


Рис.4. Схематичное изображение клубка макромолекулы

Если число звеньев в макромолекуле достаточно велико, то при удалении от условно выбранного первого атома (рис.3) на какое-то m число атомов вдоль цепи, может возникнуть ситуация когда положение в пространстве этого атома может не зависеть от положения первого. Другими словами, конформационный набор этого участка из m атомов не зависит от конформационного набора предыдущей части макромолекулы. Участок МК из m атомов называется термодинамическим сегментом. Ясно, что для макромолекул разной химической природы величина термодинамического сегмента будет разной. Кроме того, величина сегмента будет даже для одного и того же полимера разной при разных температурах и условиях. Например, в конденсированной фазе (в массе) величина сегмента будет больше из-за усиления межмолекулярного взаимодействия и т.д.

Таким образом, реально макромолекулу можно рассматривать как свободносочлененную, состоящую из сегментов длиной A .



Наиболее вероятное значение квадрата расстояния между концами макроцепи равно

$$\bar{r}^2 = 3/2 \cdot z \cdot A^2,$$

где z – число термодинамических сегментов в цепи.

В полимере наряду с химическими связями внутри повторяющихся составных звеньев между ними существует сетка из физических связей. Так как при тепловом движении некоторые физические связи разрушаются, а некоторые образуются вновь, то сетка флуктуирует по объему (флуктуационная сетка).

Термодинамическая гибкость макромолекул характеризует способность цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения и зависит от величины ΔU , то есть от разности энергий поворотных изомеров. Термодинамическая гибкость является равновесной характеристикой и определяется в условиях отсутствия каких-либо воздействий на макромолекулу, в том числе и соседних макромолекул. Термодинамическая гибкость оценивается несколькими показателями: параметром жесткости, длиной термодинамического сегмента, параметром гибкости Флори.

Параметр жесткости $\sigma_{ж}$ определяется соотношением:

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

где $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle \bar{r}_{св}^2 \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичные расстояния между концами реальной и свободно – сочлененной из звеньев цепи.

$$\langle \bar{r}_{св}^2 \rangle^{1/2} = (3/2 \cdot n \cdot l_{зв}^2)^{1/2},$$

где n – число звеньев в МК; $l_{зв}$ – длина звена. Чем больше $\sigma_{ж}$, тем меньше термодинамическая гибкость макроцепи.

$\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$ определяют экспериментально по вязкости разбавленных растворов при определенных условиях.

Параметр гибкости Флори f_0 характеризует содержание гибких связей в макромолекуле. В таблице 2 приведены величины, характеризующие гибкость разных полимеров.

Таблица 2

Характеристики термодинамической гибкости
некоторых полимеров

| Полимер | $\sigma_{ж}$ | Число звеньев в сегменте | Конформация макромолекул |
|-------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Цис-1,4-полибутадиен | 1,7 | 2-3 | Статистический клубок |
| Цис-1,4-полиизопрен | 1,7 | 2-3 | -//- |
| Транс-1,4-полихлоропрен | 1,4 | 2-3 | -//- |
| Полидиметилсилоксан | 1,4 | 4,9 | -//- |
| Полиэтилен | 2,2 | 8,3 | -//- |
| Полипропилен | 2,4 | 8,6 | -//- |
| Полистирол | 2,4 | 7,9 | -//- |
| Поливинилхлорид | 2,8 | 11,7 | -//- |
| Этилцеллюлоза | 4 | 20 | -//- |
| Поли- n -бензамид | - | 320 | Коленчатый вал |
| Биополимеры | - | - | Спираль |

Четыре первых полимера выделяются среди остальных своей гибкостью. Эти полимеры относятся к каучукам. Остальные полимеры относятся к полужестким и жестким полимерам.

По параметру Флори принято следующее деление.

| | |
|-------------|---------|
| | f_0 |
| Гибкие | $>0,63$ |
| Полужесткие | - |
| Жесткие | $<0,63$ |

Анализ таблицы 2 показывает, что полимеры диенового ряда более гибки, чем полимеры винилового ряда. Повышенная гибкость полимеров диенового ряда обусловлена наличием двойной связи, за счет чего уменьшается обменное взаимодействие (притяжение – отталкивание) между группами CH_2 . Аналогичная картина наблюдается и для макромолекул, содержащих в цепи связи $\text{Si} - \text{O}$ или $\text{C} - \text{O}$.

Меньшее влияние на термодинамическую гибкость оказывает природа заместителей. Таким образом, определяющее влияние на термодинамическую гибкость оказывают взаимодействия ближнего порядка.

Наибольшей жесткостью обладают полимеры, содержащие полярные группы на расстояниях, достаточных для реализации сил взаимодействия (поли – n – бензамид).

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

Кинетическая гибкость отражает скорость перехода макромолекулы в силовом поле из одной конформации с энергией U_1 в другую с энергией U_2 .

Для оценки кинетической гибкости пользуются понятием кинетического сегмента, то есть той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое. В отличие от термодинамического сегмента, кинетический сегмент является величиной, зависящей от скорости внешнего воздействия.

Температура не изменяет энергии взаимодействия (кроме ориентационного), но влияет на кинетическую энергию молекулы. Повышение температуры, увеличивая

кинетическую энергию макромолекулы, повышает вероятность преодоления активационного барьера и приводит к повышению кинетической гибкости.

Скорость воздействия влияет следующим образом на кинетическую гибкость. Если время внешнего воздействия больше, чем время перехода одной конформации в другую, то кинетическая гибкость высока и кинетический сегмент по величине приближается к термодинамическому.

При очень быстрой деформации величина кинетического сегмента становится соизмеримой с длиной макромолекулы и в этих условиях даже термодинамически гибкая макромолекула ведет себя как жесткая.

Для оценки кинетической гибкости изолированной макромолекулы определяют вязкоупругие характеристики разбавленных растворов с экстраполяцией данных к нулевой концентрации, то есть определяют так называемую характеристическую вязкость.

Мерой кинетической гибкости полимеров в конденсированном состоянии является величина механического сегмента, которая определяется как минимальная длина макромолекулы, начиная с которой проявляется его кинетическая гибкость при механическом воздействии на полимер.

Размер механического сегмента можно рассчитать по формуле Каргина-Слонимского

$$N_{CG} = \exp \left[\frac{C \cdot (T_T - T_C)}{D + (T_T - T_C)} \right],$$

где N_{CG} – число механических сегментов в цепи.

$N_{CG} = M/M_{CG}$ (M и M_{CG} – молекулярные массы макромолекулы и механического сегмента); T_T и T_C – температуры текучести и стеклования полимера; C и D – константы для данного полимера, зависящие от режима деформации.

Температура стеклования T_C – это нижняя температурная граница проявления гибкости. При $T < T_C$ полимер

не способен изменить свою конформацию. Поэтому T_C может служить качественной характеристикой кинетической гибкости полимеров в конденсированном состоянии.

Температура текучести T_T – это верхняя температурная граница изменения конформаций в результате заторможенного вращения вокруг одинарных связей без изменения центра тяжести макромолекулы.

Внутри - и межмолекулярные взаимодействия.

Плотность энергии когезии

Каждое повторяющееся звено макромолекулы содержит положительно заряженные ядра и электроны, в результате этого обладает локальным электрическим полем, которое оказывает влияние на другие звенья этой или иной макромолекулы. По этой причине возникает внутри- или межмолекулярное взаимодействие, проявляющееся в притяжении или отталкивании. Это так называемое физическое взаимодействие, проявляющееся в том, что при удалении взаимодействующих элементов МК проявляются силы притяжения, а при сближении – силы отталкивания. Для органических соединений эти расстояния составляют 0,3-0,5 нм.

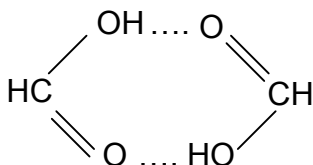
Образование физических связей не сопровождается смещением или переходом электронов и происходит на расстояниях, превышающих длину химических связей. Физические связи подразделяют на дисперсионные, ориентационные и индукционные.

Дисперсионные связи обусловлены возникновением мгновенных диполей в системах и молекулах при вращении электронов вокруг ядер.

Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие характерно для полярных молекул.

Если полярная молекула (или группа) в другой молекуле (или группе) за счет поляризации навела диполь, то взаимодействие между диполем и наведенным называется индукционным.

Промежуточное положение по энергии между химическими и физическими занимает водородная связь. Она образуется между электроотрицательными атомами (F, O, N, Cl, S) и атомами водорода.



В полимерах вследствие их цепного строения вероятность физического взаимодействия повышается по сравнению с низкомолекулярными веществами. Мерой интенсивности молекулярного физического взаимодействия является плотность энергии когезии (ПЭК). ПЭК эквивалентна работе удаления взаимодействующих молекул на бесконечно большое расстояние. ПЭК равна потенциальной энергии единицы объема вещества:

$$\text{ПЭК} = -E/v,$$

где E — мольная потенциальная энергия вещества, v — мольный объем.

Иногда пользуются показателем, называемым параметром растворимости.

$$\delta_p = \sqrt{E/v}$$

Лекция 4

Общая характеристика физических состояний полимеров. Кристаллич. и аморфные полимеры

1. Общая характеристика физических состояний полимеров

Определение температуры стеклования T_g и температуры текучести T_f полимеров производится по так называемым термомеханическим кривым. Эти кривые снимают следующим образом.

Полимер переводят в аморфное состояние нагреванием, а затем быстро охлаждают (например, жидким азотом) до очень низких температур. Затем образец полимера (как правило цилиндрической формы) нагружают небольшой нагрузкой сжатия и начинают с постоянной скоростью нагревать, регистрируя степень деформации сжатия в зависимости от температуры нагрева полимера.

В результате, если полимер обладает достаточно высокой ММ, получится кривая следующего вида в координатах: ордината – деформация сжатия; абсцисса – температура.

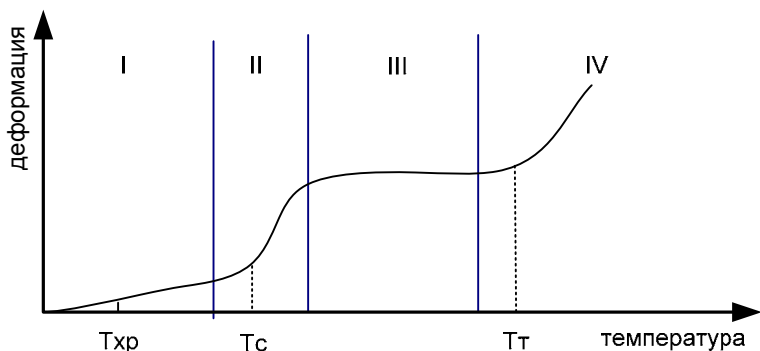


Рис.5. Типичный вид термомеханической кривой

При низких температурах деформация очень мала и мало увеличивается с повышением температуры. Аморфный полимер ведет себя как стекло. Это стеклообразное

состояние полимера. В этом состоянии сегменты МК под приложенным, не очень большим, напряжением не перемещаются, а величина тепловых флуктуаций из-за низкой температуры также не позволяет двигаться сегментам, что и обуславливает практическое отсутствие деформации. T_c – это нижняя температурная граница проявления сегментальной подвижности. При повышении температуры выше T_c начинает проявляться сегментальная подвижность МК, что выражается в резком возрастании деформации, хотя в целом она и не превышает нескольких процентов. Это зона II – называется переходной зоной от стеклообразного состояния в высокоэластическое. Внешним признаком высокоэластического состояния является легкость деформируемости полимера с возвращением к прежней форме (размерам) после снятия нагрузки. Такое поведение обусловлено перемещением сегментов под нагрузкой и перестройкой флуктуационной сетки за счет разрушения отдельных старых межмолекулярных физических связей и возникновением новых. Такая деформация непременно связана с изменением формы макромолекулярных статистических клубков и поэтому называется высокоэластической деформацией, а полимер во всем интервале температур, ограниченном плато на термомеханической кривой, находится в высокоэластическом состоянии (область III). Высокоэластическая деформация – величина, которая определяется изменением формы макромолекул, мало зависит от температуры, что и видно из графика. При высокоэластической деформации центр тяжести МК практически остается на месте и сама МК мало перемещается. Однако с повышением температуры флуктуационная сетка под приложенным напряжением полностью разрушается, а из-за повышенной температуры образование новой флуктуационной сетки не происходит. Поэтому, начиная с некоторой температуры называемой температурой текучести T_t , под действием напряжения макромолекулы начинают переме-

щаться относительно друг друга, полимер переходит в вязкотекучее состояние (область IV).

Все эти три состояния называются физическими или релаксационными состояниями. Помимо состояния, в котором находится полимер, он характеризуется еще степенью упорядоченности макромолекул, или надмолекулярной структурой.

В результате действия водородных и межмолекулярных сил МК полимеров в конденсированном состоянии вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной сложности и различным временем жизни. Строение агрегатов зависит от химического состава МК, степени регулярности МК, температуры, давления и т.д.

Рассмотрим подробнее стеклообразное состояние полимера.

Переход полимера в стеклообразное состояние при охлаждении носит название структурного стеклования. Это значит, что этот переход сопровождается фиксацией определенной структуры определенного ближнего порядка, который не меняется при дальнейшем охлаждении. Фиксация структуры, исключение возможности ее перестройки при охлаждении делает стеклообразный полимер неравновесным. Неравновесность проявляется в зависимости T_g от скорости охлаждения. Так, если ПВА выдерживать при повышении температуры при каждом значении температуры 0,02 ч или 100 ч, то получим соответственно T_g равными 32 и 23° С, т.е. разница в 9°.

Выше уже отмечалось, что в стеклообразном состоянии полимер при умеренных величинах напряжения становится малодеформируемым. Полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, также может потерять способность к большим обратимым деформациям, если сильно уменьшить продолжительность действия силы (большая частота приложения силы к образцу в ходе циклического воздействия, или очень высокая скорость воз-

действия силы). За очень короткий период воздействия силы макромолекулярные клубки не успевают развернуться и деформация будет отсутствовать. Полимер может стать как бы стеклообразным при температурах, значительно превышающих T_c . Это так называемое механическое стеклование полимера. Это явление часто наблюдается при высоких скоростях экструзии полимера на литьевых и червячных машинах и сказывается отрицательно на качестве шприцуемых изделий. Чем больше скорость действия силы, тем выше T_c при механическом стекловании. Чем выше скорость охлаждения, тем выше T_c при структурном стекловании. Это значит, что стеклование есть не структурный (фазовый), а релаксационный переход, определяемый не перестройкой надмолекулярной структуры, а величиной отклика системы на внешнее воздействие. Это отличает стеклование от фазовых переходов: кристаллизации и плавления, которые сопровождаются качественным изменением структуры и тепловыми эффектами. Выше уже отмечалось, что T_c определяется кинетической гибкостью МК, т.е. величиной кинетического сегмента. В этой связи интересно проследить влияние ММ полимера на T_c .

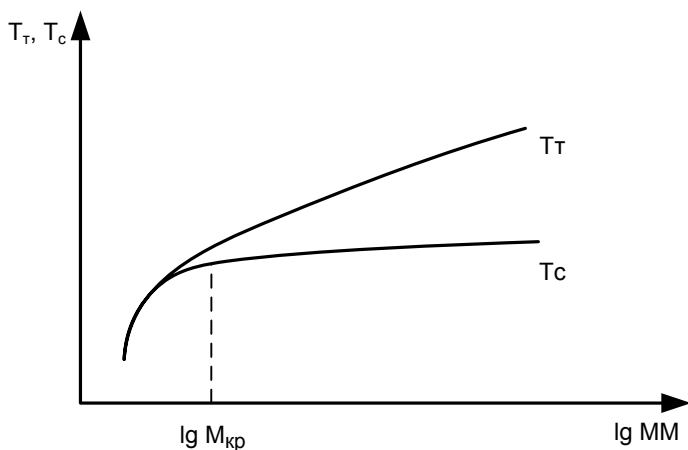


Рис.6. Влияние ММ полимера на его температуру стеклования и текучести

На рис. 6 показаны зависимости T_c и T_g от $\lg MM$. T_c при увеличении MM сначала растет, а затем при определенном значении $M_{кр}$ практически становится постоянной. Величина $M_{кр}$ определяется структурой полимера и соответствует MM механического сегмента. Для ПБ $M_{кр}=1000$; ПИЗ – 1000; ПВХ – 12000; ПС – 40000.

Для повышения кинетической гибкости, т.е. снижения T_c в полимер вводят вещества – пластификаторы. Пластификаторы уменьшают межмолекулярное взаимодействие, так как или раздвигают МК при химическом растворении в полимере (истинные пластификаторы), или понижают уровень организации НДС за счет растворения в аморфных и переходных областях (структурная пластификация).

В ряде случаев первичные агрегаты МК или их отдельных частей (например, сегментов) объединяются во вторичные образования, вторичные – в образования третьего и четвертого порядка. Все это объединено под названием надмолекулярная структура.

Чем сложнее химическое строение макромолекулы, чем разнообразнее условия, в которых синтезировали, перерабатывали и хранили полимер, тем сложнее и разнообразнее надмолекулярные структуры в нем. Поскольку состав сырья, рецептуры и их режимы переработки полимеров могут колебаться, их надмолекулярные структуры (НДС) различаются даже в пределах производственных партий.

Влияние НДС на комплекс физических, физико-механических, физико-химических и химических свойств огромно, поэтому актуальна проблема целенаправленного регулирования НДС химическими, физическими и технологическими методами.

Аморфные полимеры характеризуются минимальной сложностью НДС и низким их содержанием. Впервые мысль о том, что аморфные полимеры могут иметь какую-

то степень организации, высказал Алфрей в 1947 году. Идеи о том, что сегменты МК аморфных полимеров способны образовывать упорядоченные области (микропачки), активно развивал академик Каргин. Сейчас этот термин почти забылся и его чаще называют домен. На рис.7 показана модель структуры аморфного полимера, предложенная Иехом.

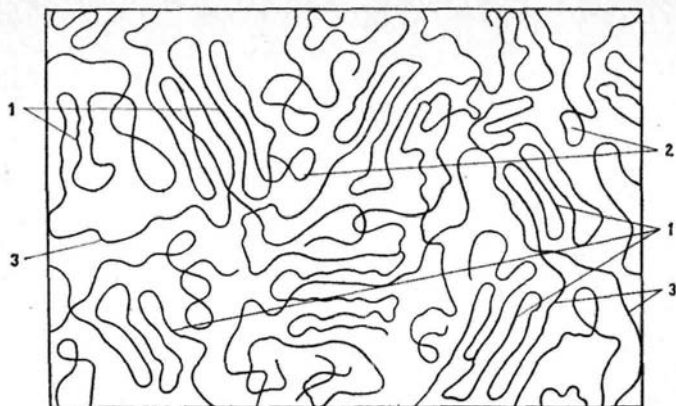


Рис. 7 Модель структуры аморфного полимера:

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

В этой модели домены образуются из многократно сложенных и параллельно расположенных участков одной или нескольких макромолекул. Домены могут играть роль зародышей кристаллизации, являясь типом переходной структуры от аморфного к кристаллическому. Между доменами находятся междоменные аморфные области, заполненные петлями и концами макромолекул, а также МК низкой ММ. Предполагается, что некоторые длинные МК входят в состав нескольких доменов, т.е. являются проходными. Очевидно, что такую упорядоченность ближнего порядка легче всего осуществить участкам макроцепи, равным кинетическим сегментам. Размеры областей ближнего порядка составляют в разных полимерах 2-15 нм. Области ближнего порядка образуют своеобразную про-

странственную сетку. Имеются и другие узлы пространственной физической сетки, образованные переплетениями длинных МК. Тепловое движение может приводить к распаду одних доменов и возникновению других. Существует следующая полуколичественная характеристика подобных флуктуационных физических сеток: в неполярном эластомере при комнатной температуре время оседлой жизни сегмента, не входящего в состав домена составляет $10^6 \div 10^4$ с; по прошествии этого времени сегмент перемещается в очередном акте теплового движения; время оседлой жизни сегмента, входящего в состав узла сетки (домен или зацепление), составляет $10^1 \div 10^4$ с, т.е. достигает почти трех часов.

Доказательства наличия упорядоченных областей ближнего порядка в аморфных полимерах следующие:

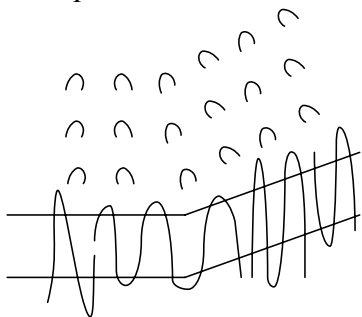
1. Плотность аморфных полимеров обычно незначительно отличается от плотности кристаллических полимеров того же состава (ПЭ кристаллического вида имеет плотность 1000 кг/м^3 , а аморфный ПЭ 800 кг/м^3);

2. Физико – химические методы (дифракция рентгеновских лучей и нейтронов, электронная микроскопия и т.д.) показывают на наличие в аморфных полимерах областей с локальной упорядоченностью звеньев длиной нескольких нанометров и переходных областей между ними без четких границ.

Кристаллические полимеры

Кристаллические полимеры отличаются от аморфных более четкой организацией структур ближнего порядка и наличием структур дальнего порядка, образованных из структур ближнего порядка. Повторяющимся элементом кристалла является элементарная ячейка размером a , b , c и углами α , β , γ , содержащая определенным образом сгруппированные атомы. По форме кристаллографические ячейки делят на несколько видов: кубическая, орторомбическая, гексагональная и др. В ячейку входит только часть МК. Степень кристалличности у полимеров редко достига-

ет 100 %, т.е. имеются аморфные области. Степень кристалличности зависит от регулярности строения МК и условий кристаллизации. Для полимерных кристаллов характерна складчатая структура. В процессе кристаллизации растущий кристалл при достижении определенной длины начинает складываться «сам на себя» и снова входит в кристалл, образуя складку. При такой схеме происходит минимизация поверхностной энергии, что термодинамически выгодно. Такая складчатая структура называется еще ламелярной.



Образование ламели из сложенных цепей

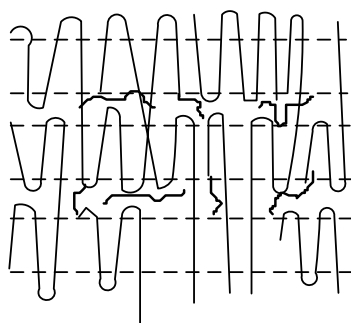


Схема соединения ламелей проходными молекулами. Наличие аморфных областей между ламелями

Толщина ламелей обычно составляет 10-15 нм. Ламелярные образования имеют обычно характерную черту: это плоские образования, в которых толщина определяется длиной складки (10-15 нм). Обычно длина и ширина превышают во много раз толщину и поэтому образуются пластинчатые образования. Если длина намного превосходит толщину и ширину, то образуются игольчатые кристаллы (фабрилярные).

Характерной чертой полимеров является возникновение сферолитов. Сферолит – это кристаллическое образование округлой формы. Размеры – сотни микрон. Сферолит построен из ламелей, растущих из единого центра. Иногда ламели изгибаются в виде спирали (кольцевой

сферолит); плоские ламели образуют радиальный сферолит). (ПЭВД – кольцевой сферолит, ПП - спиральный.)

Наиболее совершенной формой кристалла является монокристалл. Монокристаллы образуются только из раствора. При этом создаются условия, необходимые для того, чтобы в ламелях оформилась гладкая поверхность. Наиболее часто образуются плоские монокристаллы или в виде полый пирамиды. Везде сегменты МК ориентированы перпендикулярно плоскости монокристалла.

Кинетика кристаллизации описывается уравнением Колмогорова – Аврами.

$$\frac{W_{\text{кр}}}{W_0} = 1 - e^{-zt^n},$$

где $W_{\text{кр}}$ – масса кристаллической части; W_0 – общая масса полимера; t – время; z – константа кристаллизации, зависит от типа кристаллической структуры (сферолиты – $n=4$, пластинч. кристаллы – $n=3$, фибриллы – $n=2$).

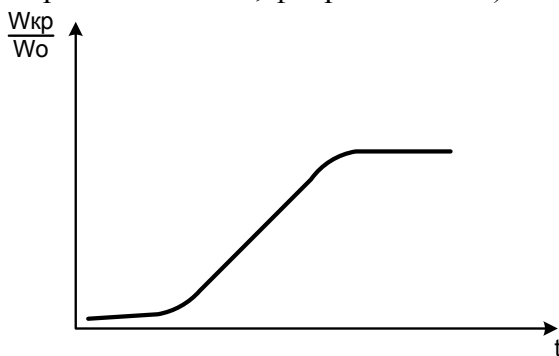


Рис.8. Типичная кинетическая кривая кристаллизации полимеров

Зависимость скорости кристаллизации от температуры T выглядит следующим образом (рис.9).



При $T > T_{пл}$ кристаллизации нет.

При $T \approx T_{пл}$ скорость кристаллизации мала из-за высокой подвижности сегментов.

При $T \rightarrow T_c$ скорость кристаллизации мала из-за низкой подвижности сегментов.

Рис.9. Зависимость скорости кристаллизации от температуры полимера

Для НК скорость кристаллизации максимальна при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полимеры, которые кристаллизуются не слишком быстро и у которых T_c больше комнатной температуры, могут существовать в аморфном стеклообразном состоянии при $T > T_{пл}$ (например, политерефталат — $T_{пл}=265^{\circ}\text{C}$, $T_c=80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При растяжении полимер, как правило, легче кристаллизуется. Это объясняется тем, что при растяжении происходит ориентация МК и, следовательно, упорядочивание в расположении сегментов, что облегчает возникновение дальнего порядка. В результате растяжения возникают ориентированные кристаллы. Их трудно расплавить, поскольку механические напряжения препятствуют нарушению дальнего порядка. Скорость кристаллизации при растяжении растёт.

Механические свойства полимеров

Образование кристаллической решетки в полимере приводит к ограничению подвижности сегментов. Поэтому с повышением степени кристалличности полимер становится более жестким за счет роста модуля упругости. С понижением степени кристалличности, то есть с ростом аморфной части увеличивается способность к деформации.

Сочетание жесткости и податливости делает кристаллические полимеры менее хрупким, чем стеклообразные полимеры.

Кривая напряжение σ – деформация растяжения ϵ высококристаллизованного полимера делится на три участка, отражающие три стадии процесса растяжения.

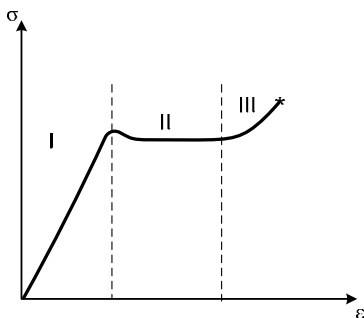


Рис.10. Механическая характеристика высококристаллизованного полимера при одноосном растяжении

Первая стадия - линейный участок – характеризует деформацию неразрушенной структуры кристаллитов. Данная область может составлять от долей % до нескольких десятков процентов. Эта область упругой деформации характеризуется обратимостью деформаций.

Вторая стадия начинается с момента начала микроразрушения. В одном из микродефектов начинается перенапряжение, приводящее к развитию дополнительной деформации за счет распада части кристаллических структур, в которых сегменты были ориентированы произвольно к направлению деформации. Затем происходит переориентация сегментов в направлении действия силы и образование новых кристаллов.

Одна из возможных схем перестройки кристаллической структуры следующая. На начальной стадии, до возникновения шейки, идет смещение ламелей относительно друг друга по аморфным прослойкам, а также деформация аморфных прослоек. В момент образования шейки начина-

ется разрушение ламелей и перемещение обломков так, что они под действием проходных молекул выстраиваются в относительно регулярно чередующиеся ряды кристаллических и аморфных областей. За счет этой частичной ориентации объясняется уменьшение сечения шейки. За счет упрочнения материала в шейке начинают предпочтительно деформироваться области полимера в участке, прилегающем к шейке. Эти области как бы вытягиваются в шейку до тех пор, пока весь образец не перейдет в ориентированное состояние (участок II). Напряжение в материале при этом процессе примерно постоянно. Напряжение, при котором начала образовываться шейка, называется пределом текучести σ_T .

Стадия III соответствует деформации сформировавшейся шейки. Здесь окончательно распадаются кристаллиты, в которых сегменты не полностью ориентированы. Процесс продолжается вплоть до полного разрыва высокоориентированного образца.

Так как в стеклообразном состоянии сегменты лишены возможности совершать тепловые перемещения в соседние положения, можно сделать вывод, что стеклообразный полимер не способен к большим деформациям. Однако механическое поведение стеклообразного полимера сходно с механическим поведением кристаллизующихся полимеров (рис.11).

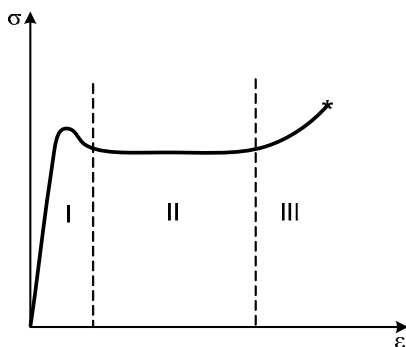


Рис.11. Механическая характеристика аморфного стеклообразного полимера при одноосном растяжении

На I стадии стеклообразный полимер растягивается упруго. Деформация достигается за счет увеличения валентных углов вдоль цепи макромолекулы или малого смещения (без разрушения) узлов флуктуационной сетки. Деформация ϵ составляет доли процента или несколько процентов, то есть значительно меньше, чем у кристаллизующихся полимеров.

В полимере всегда имеются неоднородности разного рода (микротрещины, флуктуации плотности, микропустоты, обусловленные местным концентрированием свободного объема и т.д.). Величина перенапряжений в этих областях может в десятки раз превышать среднее значение σ в образце в целом. Это приводит к вынужденному перемещению части сегментов в области перенапряжений (сегменты или НДС), что приводит к их ориентации в силовом поле. Следствием ориентации является уплотнение материала в этом месте, на образце возникает шейка. На механической кривой появлению шейки соответствует \max на кривой $\sigma - \epsilon$.

При дальнейшем растяжении (область II) область шейки растет до тех пор, пока весь образец не перейдет в шейку. Деформация в зоне II может достигать сотен %. После снятия нагрузки образец, будучи застеклованным, не сократится самопроизвольно. Однако, если полимер расстекловать повышением температуры, то образец сократится до длины, близкой к исходной. Таким образом, под действием напряжения может происходить вынужденное разворачивание молекулярных клубков, а после нагревания выше T_g – свертывание макромолекул. Формально это похоже на высокоэластическую деформацию. Академик Александров назвал способность стеклообразных полимеров к большим деформациям вынужденной эластичностью, а сами деформации – вынужденно-эластическими.

Лекция 5

Релаксационные свойства полимеров

В термодинамике понятие «релаксация» относят к процессу перехода термодинамической системы из одного равновесного состояния в другое при внешнем воздействии на систему. Чаще всего скорость релаксации характеризуют временем перехода. В системе с подвижными молекулами (или сегментами) равновесие устанавливается достаточно быстро и наоборот. Имеются различные виды релаксационных процессов. По существу, можно провести разделение на релаксационные процессы физического и химического характера. В свою очередь, физические релаксационные процессы условно делят по скорости на быстрые и медленные. К быстрым относят те виды физической релаксации, которые характеризуются временем релаксации $\tau \leq 10^{-4}$ с.

К ним относятся релаксация валентных углов вдоль макроцепи ($\tau \leq 10^{-7}$ с); релаксация сегментов макромолекул, не входящих в НДС ($10^{-1} \div 10^{-4}$ с); диполь-дипольная релаксация ($10^{-12} \div 10^{-13}$ с) и т.д. К медленной физической релаксации можно отнести процессы входа или выхода сегментов из НДС ($10^1 \div 10^4$ с), перестройки НДС, перестройки структур типа полимер-наполнитель ($10^5 \div 10^6$ с) и т.п.

Химическая релаксация, обусловленная распадом одних химических связей и возможным возникновением других, может занимать времена $\geq 10^7$ с.

Экспериментально отдельные виды релаксационных процессов фиксируются с помощью тех или иных приборов, позволяющих регистрировать определенные времена релаксации.

Наиболее сильно на эксплуатационные свойства полимерных материалов влияют медленная физическая и химическая релаксации. Скорость релаксации тем больше, чем меньше τ . С другой стороны, τ тем меньше, чем больше скорость теплового движения кинетических релаксирующих элементов (сегменты, НДС, хим. связи, саже-

каучуковая структура и т.д.). Меняя только температуру можно существенно изменить время релаксации. Оценку влияния изменения скорости релаксации на то или иное эксплуатационное свойство полимера можно сделать, только сопоставив полученное время конкретного вида релаксации со временем действия внешней силы.

Отсюда следует очень важное правило:

Весь комплекс механических свойств полимерного материала определяется соотношением между временем релаксации и временем действия силы: τ/t .

Это так называемый критерий Деборы (Д). Чем меньше Д, тем быстрее релаксирует система, тем она более податлива. Очень малое значение Д характерно для низкомолекулярных жидкостей. Однако, если время действия возмущающей силы очень велико, то Д будет мало даже для больших τ , характерных для эксплуатационных показателей полимеров. Так, полимер, особенно несшитый, может проявить текучесть (ползучесть, податливость) даже под действием собственного веса (хладотекучесть). Хладотекучесть характерна для бутилкаучука, тиоколов и т.п.

Итак, значение Д может изменяться как с изменением времени воздействия (частоты), так с изменением времени релаксации (температуры). Зависимость времени релаксации τ от температуры выражается уравнением Аррениуса – Эйринга – Френкеля.

$$\tau = A \cdot e^{-U/RT},$$

где U - энергия активации процесса релаксации,

A – предэкспоненциальный коэффициент.

Аналогия влияния температуры и частоты (времени) действия силы на механические свойства полимеров может быть полезно использована в практике.

Анализ уравнения Аррениуса – Эйринга – Френкеля показывает на сильное влияние температуры на τ , а следовательно, и Д, то есть на механические свойства полимера (например, модуля упругости). Зависимость критерия Д, то есть механических свойств, от частоты действия силы го-

раздо более слабая. По этой причине построение зависимости какого-либо свойства полимеров, обусловленного протеканием релаксационного процесса, в широком диапазоне температур (от минусовых до высокотемпературной области) по времени снятия этого показателя может отличаться на много десятичных порядков. Часто полного завершения релаксационного процесса при низких температурах невозможно дожидаться, поскольку он занимает многие годы. Для выхода из этого положения применяют принцип температурно-временной эквивалентности, основы которого заложены в работах русских ученых А.П. Александрова и Ю.С. Лазуркина.

На рис.12 показано построение обобщенной кривой зависимости модуля упругости полиизобутилена при 25 °С от времени действия силы при постоянной степени деформации.

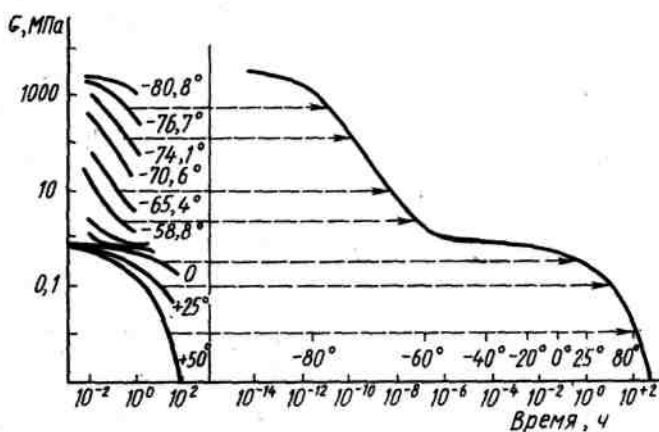


Рис.12. Обобщенная кривая зависимости G от времени релаксации

Первоначально были сняты кривые зависимости G от времени действия силы в диапазоне $10^{-2} \div 10^{+2}$ ч при разных температурах. (Диапазон времени четыре десятичных порядка). Видно, что кривые при разных температурах сим-

метричны и их можно совместить при движении по шкале времени. Поскольку исходные кривые построены в ограниченной области времен, то каждая является неполной по всему диапазону времени. За основу приведения возьмем кривую при 25°C и ее не будем двигать. В результате получим единую кривую, которую бы мы получили экспериментально при постоянной температуре 25 °C, если бы меняли время воздействия силы от 10^{-14} с до 10^2 , что было бы трудно осуществить практически.

Приведение кривых можно осуществить и относительно любой другой температуры. Можно осуществить построение обобщенной кривой относительно какой-либо частоты. Тогда по абсциссе откладывались бы значения температуры. Особенно важно иметь такие обобщенные кривые для реологических характеристик полимеров, т.к. это позволяет производить расчеты скоростей переработки полимеров на перерабатывающем оборудовании в зависимости от его температуры.

Если для многих полимеров измерить величину смещения кривых при разных температурах по шкале времен, то окажется, что величина смещения одинакова для всех полимеров, если приведение осуществлять относительно температуры стеклования полимера. Таким образом, T_c является некоторой характеристической температурой, определяющей комплекс свойств полимера.

Вернемся к зависимости реологических характеристик полимеров от температуры. Обработка обобщенных кривых зависимость вязкости полимера от температуры для разных полимеров привела к появлению уравнения Вильямса–Ланделла – Ферри (ВЛФ).

$$\lg \eta_0 = \lg A + \frac{B \cdot (T - T_c)}{C + (T - T_c)},$$

где η_0 – вязкость полимера при температуре T ;

T_c – температура стеклования полимера;

A, B, C , - константы, характерные для каждого полимера;

T – температура, К.

Весьма важной для практического использования полимеров является релаксация напряжения изделия при постоянной степени его деформирования и релаксация деформации при приложении постоянной нагрузки (ползучесть). Оба этих вида релаксации чаще всего являются нежелательными, так как ведут к изменению эксплуатационных свойств полимера во времени (разуплотнение прокладок, изменение размеров полимерного изделия во времени и т.д.).

Процесс релаксации напряжения наблюдается, если образец быстро деформируется на заданную величину ε , а затем заданная степень деформации сохраняется во времени. Релаксация будет наблюдаться в виде уменьшения напряжения σ во времени t (рис.13).

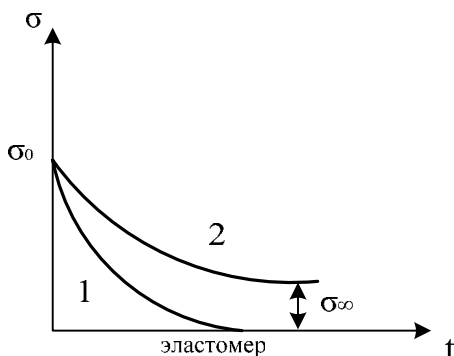


Рис.13. Релаксация напряжения
1 – линейный; 2 – пространственно-сшитый

Напряжение σ_0 – начальное – соответствует состоянию, когда молекулярные клубки развернулись под действием силы, а узлы флуктуационной сетки еще не успели распасться и перегруппироваться. Постепенно в линейном эластомере происходит распад флуктуационной сетки, а молекулярные клубки начинают снова сворачиваться. Чем больше узлов сетки распалось, тем больше происходит свертывание, тем меньше остающееся в образце напряже-

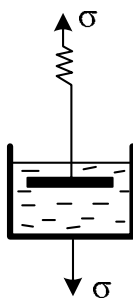
ние. Момент, когда напряжение упадет до нуля, соответствует полной перегруппировке флуктуационной сетки и возврату макромолекул в прежнее свернутое, статистически более вероятное состояние. Естественно, для сохранения начальной деформации необходимо, чтобы процесс перестройки флуктуационной сетки сопровождался смещением макромолекул относительно друг друга.

При наличии химической сетки процесс ее распада под напряжением протекает значительно медленнее, чем перестройка флуктуационной сетки. Оставшееся напряжение σ_∞ после полной перегруппировки флуктуационной сетки воспринимается только узлами химической сетки. Надо отметить, что в зависимости от величины σ_0 , T и, естественно, химической природы сшитого полимера, часть узлов химической сетки тоже может распасться.

Релаксация напряжения описывается уравнением Максвелла:

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_0} = \sum_{i=1}^n A_i \cdot e^{-K_i \cdot t},$$

где A_i – доля i -того вида процесса релаксации;
 K_i – константа скорости i -того процесса релаксации;
 t – время.



Модель Максвелла

Ползучесть (сгепр) осуществляется в режиме $\sigma(t)=const$. При этом измеряют $\varepsilon=f(t)$.

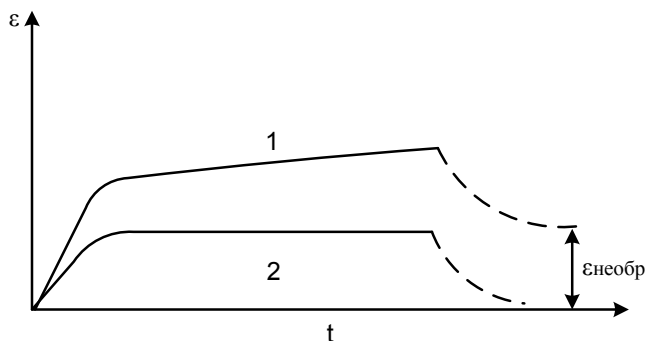
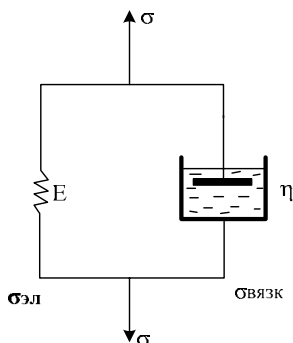


Рис.14. Ползучесть линейного (1) и сшитого полимера (2)

Под действием напряжения макромолекулярные клубки разворачиваются и, если σ достигнуто достаточно большое, смещаются относительно друг друга. Таким образом, наблюдается два вида деформации: обратимая высокоэластическая и необратимая вязко-текучая. Поэтому если напряжение снять, то произойдет только частичное восстановление образца из линейного полимера (рис.14). После полной реализации высокоэластической деформации будет происходить только вязкотекучая с постоянной во времени скоростью. Ползучесть пространственно-сшитого полимера лучше всего описывается уравнением, полученным из модели Кельвина-Фойхта.

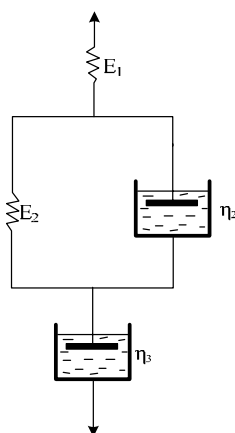


Модель Кельвина-Фойхта

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-t/\tau})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma = \sigma_{эл} + \sigma_{вязк} \\ \sigma_{эл} = E \cdot \varepsilon \\ \sigma_{вязк} = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \end{array} \right.$$

Ползучесть линейного полимера хорошо описывается также объединенной моделью Максвелла – Кельвина – Фойхта.



$$\varepsilon_{общ} = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta_3} \cdot t,$$

где $\eta_2 = E_2 \cdot \tau$ - микровязкость полимера (связана с перемещением сегментов);

η_3 - вязкость полимера (связана с перемещением макромолекул).

Механические модели не всегда правильно передают основные особенности механического поведения полимеров. Обычно каждая модель достоверно передает лишь какую-либо одну из особенностей механических свойств эластомеров.

Гистерезис

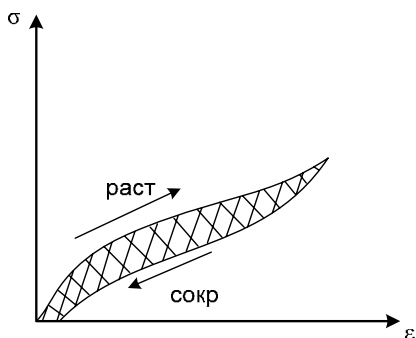


Рис.15. Кривая гистерезиса

Если образец сетчатого полимера сначала растянуть с какой-нибудь постоянной скоростью, а затем дать ему возможность сократиться с такой же скоростью, то в результате получится кривая, изображенная на рис.15. Площадь под кривой растяжения пропорциональна работе, затраченной на растяжение образца. Площадь под кривой сокращения пропорциональна работе, совершенной образцом при его сокращении. Таким образом, заштрихованная площадь на рис.15 (площадь петли гистерезиса) равна энергии, необратимо рассеянной в образце в ходе такого циклического испытания.

Потеря механической энергии происходит при превращении ее в теплоту, которая выделяется за счет внутреннего трения сегментов в эластомере. Следствием теплового выделения может быть активизирование химических реакций, в частности, окисления эластомеров.

Совпадение кривых растяжение-сокращение наблюдается при очень большой скорости деформации, когда не успевают распасться узлы флуктуационной сетки, либо при очень медленной равновесной деформации. В обоих случаях в процессе сокращения образца успевает восстановиться надмолекулярная структура, которая существовала в момент растяжения.

Распад узлов сетки, которые не успевают восстановиться, приводит к наличию остаточной деформации. При прогреве за счет ускорения скорости релаксации часть остаточной деформации исчезнет; останется только истинно необратимая деформация. Характеризуют гистерезис величиной относительного гистерезиса; удельного; полезной упругостью; удельной энергией сокращения.

Лекция 6

Вязкотекучее состояние

Общая деформация полимера $\varepsilon_{\text{общ}}$ складывается из обратимой эластической $\varepsilon_{\text{эл}}$ и необратимой вязкой $\varepsilon_{\text{необ}}$. $\varepsilon = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{необ}}$.

Равновесный модуль E_{∞} пропорционален абсолютной температуре (несильная зависимость). В то же время интенсивность теплового движения с повышением температуры сильно повышается. Температура, при которой в общей деформации доля $\varepsilon_{\text{необ}}$ становится значительной (преобладающей), называется $T_{\text{т}}$ (рис.5). Этой температуре соответствует перегиб на термомеханической кривой, который показывает, что полимер перешел в вязкотекучем состоянии.

Область науки, которая занимается вопросами течения жидкостей, в том числе полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, называется реологией.

Реология полимеров является теоретической основой их переработки. Только зная основы реологии, можно рассчитывать скорость движения полимера по каналам формирующего инструмента (оборудования) и определить условия, обеспечивающие изделие нужного качества. Некоторые полимеры деструктируют при высоких температурах, поэтому их перерабатывают в виде растворов (получение пленки из ацетата целлюлозы) с последующим удалением растворителя. Поэтому реология занимается и растворами полимеров.

Чтобы вещество потекло (перешло в текучее состояние), необходимо приложить напряжение сдвига (τ). В реологии изучают зависимости вязкости от величины напряжения сдвига или скорости сдвига ($\dot{\gamma}$); либо зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига, получившей в реологии полимеров название кривой течения.

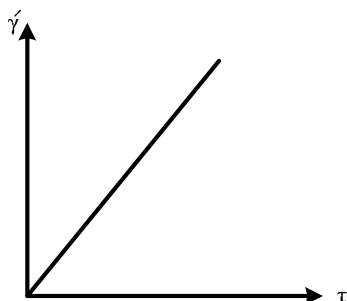


Рис.16. Кривая течения ньютоновской жидкости

Наиболее простой случай, когда τ прямо пропорционально зависит от $\dot{\gamma}$ (рис.16).

$$\tau = \eta_0 \cdot \dot{\gamma},$$

где η_0 — коэффициент пропорциональности, называемый еще вязкостью [Па·с].

Вышеприведенное выражение представляет собой закон Ньютона. Жидкости, которые подчиняются этому уравнению, еще называют ньютоновскими. Полимеры не подчиняются закону Ньютона в широком диапазоне $\dot{\gamma}$, поэтому их относят к так называемым неньютоновским жидкостям. Вязкость η_0 ньютоновских жидкостей не зависит от скорости деформирования. Вязкость полимеров зависит от $\dot{\gamma}$ и τ .

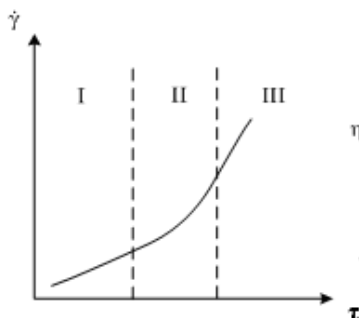


Рис.17. Кривая течения полимер

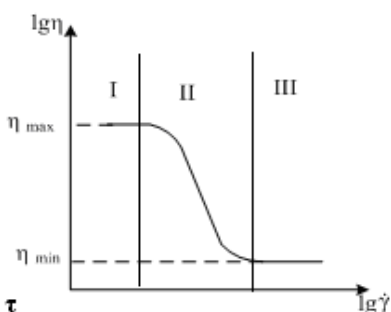


Рис.18. Зависимость lg вязкости от lg скорости сдвига

На рис. 17 показана типичная кривая течения полимера. На ней можно выделить три участка, которые особенно хорошо видны в логарифмических координатах (рис.18)

I – область низких скоростей сдвига, здесь выполняется закон Ньютона; Вязкость в этой области наибольшая, ее также называют наибольшей ньютоновской вязкостью полимеров (η_{\max}).

II область, зависимость τ от $\dot{\gamma}$ нелинейная. Это область аномалии вязкости. Зависимость τ от $\dot{\gamma}$ в этой области чаще всего описывают степенным законом.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где k и n – реологические константы конкретного полимера (k – коэффициент вязкости, n – индекс течения). Формально эту область можно выразить законом Ньютона:

$$\tau = \eta_{\text{эфф}} \cdot \dot{\gamma}^n,$$

но $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективная вязкость, будет непостоянной в данном диапазоне скоростей сдвига.

III область - большие скорости сдвига. Зависимость τ - $\dot{\gamma}$ опять линейна; это область наименьшей ньютоновской вязкости.

Рассмотрим на молекулярном уровне течение полимера во всех трех областях.

При малой скорости сдвига время действия силы велико $t_0 = 1/\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^{-1}$. Это время намного больше времени релаксации сдвига всех структурных единиц. По этой причине в каждый момент времени существует динамическое равновесие по структуре полимера. Практически структура физических связей успевает релаксировать, поэтому она хотя несколько и перестраивается, но не исчезает под действием напряжения сдвига. Именно этим и объясняется большая величина вязкости в этой области (η_{\max}). То же

самое можно сказать и структурах полимер-наполнитель, если полимер содержит наполнитель.

С увеличением $\dot{\gamma}$ время действия силы t_0 приближается к времени структурной релаксации. В первую очередь не успевают релаксировать будут крупные структурные единицы с большим временем релаксации (НДС, МК большой длины, сажекаучуковые структуры и т.д.). поэтому течение осуществляется более подвижными структурными единицами с меньшими временами релаксации. Это приводит к снижению вязкости. Динамическое равновесие сдвигается в сторону разрушения структуры. При условии больших скоростей сдвига практически все более или менее крупные структурные единицы не успевают релаксировать и не участвуют в течении. Полимер переходит в квазисшитое состояние, для которого характерна лишь высокоэластическая деформация. Расплав теряет текучесть. Если полимер содержит структурные единицы с очень малыми временами релаксации (например, низкомолекулярные фракции, которые не входят в единую флуктуационную физическую сетку), то течение такого полимера переходит в область III с наименьшей ньютоновской вязкостью.

Приведенная кривая течения еще называется **полной кривой течения**.

В момент перехода полимера в квазисшитое состояние, т.е. когда начинает проявляться высокоэластичность, ламинарное течение нарушается и возникает срыв струи, приводящий к неустойчивому течению полимера в перерабатывающем оборудовании и снижению качества заготовок и изделий.

Перейдем теперь к понятиям «тиксотропия» и «реопексия».

Явление «тиксотропии» характерно для некоторых полимеров, особенно для саженаполненных резиновых смесей. Это явление проявляется в обратимом снижении вязкости во времени даже при постоянной скорости сдви-

га. После снятия напряжения сдвига вязкость полимера возрастает до прежнего значения. Объяснение этому явлению следующее: при приложении напряжения сдвига структурные единицы переходят в новое состояние равновесия, но не все сразу, а в порядке возрастания времени релаксации. При длительном приложении сдвига при небольших скоростях начинают релаксировать даже такие крупные, малоподвижные структуры, как сажекаучуковые. Это приводит к распаду этих структур и снижению вязкости. После снятия нагрузки эти структуры снова медленно восстанавливаются и вязкость растет. Явление «реопексии» подобно «тиксотропии», но связано не с падением вязкости во времени, а, наоборот, с обратимым ростом. Например, водный раствор гипса.

Аномально-вязкие жидкости делят на три основные группы: псевдопластичные, дилатантные и бингамовские.

Псевдопластичные жидкости характеризуются постепенным понижением эффективной вязкости с повышением $\dot{\gamma}$.

Дилатансией называется увеличение вязкости при возрастании скорости сдвига наполненных расплавов полимеров вследствие разрушения полимерных прослоек между частицами наполнителя. $\eta_{\text{эфф}}$ дилатантных жидкостей увеличивается с увеличением $\dot{\gamma}$.

К бингамовским относят системы, обладающие в состоянии покоя определенным пределом текучести σ_t . Они начинают деформироваться и течь только тогда, когда напряжение сдвига τ становится больше σ_t . После этого течение описывается как неньютоновская жидкость. $\eta_{\text{эфф}}$ уменьшается при увеличении $\dot{\gamma}$ (пример – студни).

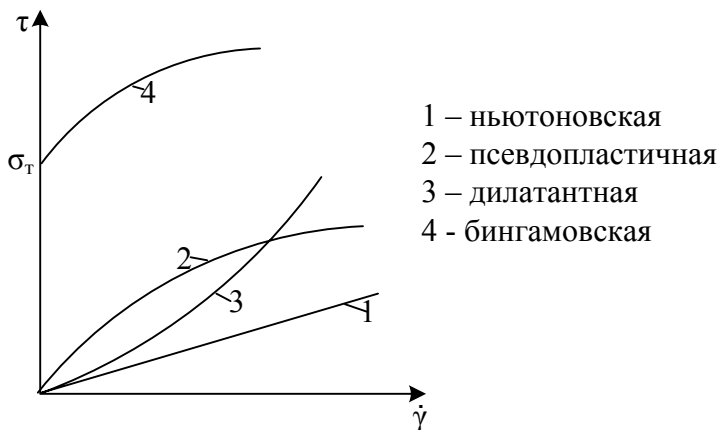


Рис.19. Кривые течения разных видов жидкостей

Необратимая пластическая деформация полимеров при их течении почти всегда сопровождается высокоэластической деформацией. Особенно она велика при течении полимеров с жесткими макромолекулами. Высокоэластическая деформация обуславливает ряд специфических явлений, имеющих большое значение в технологии переработки полимеров. Например, эффект Вайссенберга (эффект нормальных напряжений). Он возникает при вращении мешалки, помещенной в раствор или расплав полимера. При вращении мешалки в ньютоновской жидкости (например, вода) поверхность становится вогнутой (рис.20,а), а в неньютоновской – выпуклой (рис.20,б). Выпуклая форма поверхности возникает из-за появления нормальных напряжений в полимере за счет стремления вытянутых макромолекул свернуться в клубок. Вытягивание макромолекул происходит вследствие действия касательных напряжений, возникающих в полимере при вращении мешалки. Стремление макромолекул свернуться обусловлено тем, что форма клубка является наиболее термодинамически выгодной в сравнении с вытянутой формой.

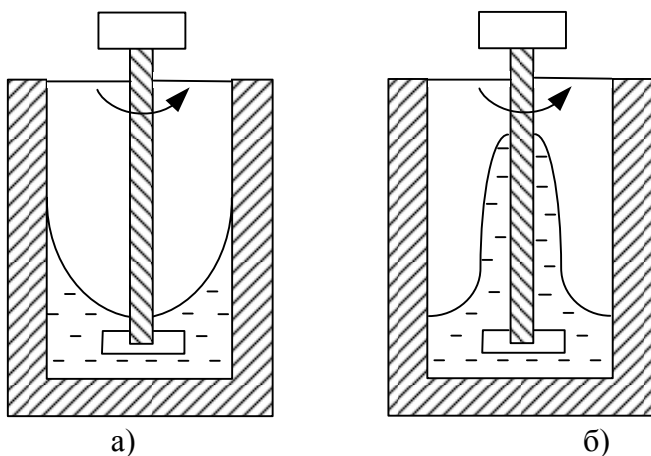


Рис.20. Демонстрация эффекта Вайссенберга

Второе явление – эластическое восстановление (эффект Барруса), заключающееся в разбухании экструдата после выхода из кольцевого канала и сокращении по длине (усадка). Дело в том, что эластические деформации, накапливающиеся при течении за счет частичного вытягивания макромолекул в силовом поле, релаксируют при выходе из щели. Свертывание макромолекул приводит к усадке, а так как объем полимера при деформации практически не меняется, то усадка ведет к увеличению поперечного сечения, т.е. разбуханию.

Аномальные явления, вызванные эластичностью полимеров, снижают либо повышением температуры переработки, либо снижением ММ полимера, либо рецептурными факторами (например, введением неэластичного наполнителя), либо снижением скорости переработки или увеличением длины канала.

Лекция 7

Высокоэластическое состояние полимеров

Выше уже неоднократно показывалось, что при достаточно больших значениях напряжений растяжения или сдвига в полимере может возникнуть высокоэластическая деформация, проявляющаяся в значительных обратимых деформациях. Мы ввели понятие флуктуационной физической сетки, образованной местным частичным упорядочением сегментов разных МК. Если напряжения велики или время их действия тоже велико, то флуктуационная сетка не в состоянии препятствовать перемещению макромолекул относительно друг друга и несшитый полимер начинает течь. Для того чтобы этого не происходило, создают специально узлы сшивки макромолекул, препятствующие необратимому течению полимера.

В промышленности чаще всего создают в линейных эластомерах на заводах резиновой промышленности узлы сшивки химической природы (ковалентные поперечные S-S или C-C связи – «вулканизация»). В промышленности пластмасс создают реактопласты, которые сшиваются ковалентными связями в процессе синтеза (например, резольные фенол-формальдегидные смолы) или сшивают путем ввода отвердителей (эпоксидные смолы).

Кроме того, сейчас бурно развивается производство так называемых ТЭП (термоэластопластов), в структуре которых образуются многофункциональные физические узлы сшивки за счет микрофазового разделения. Дело в том, что ТЭП имеют блочную химическую структуру, в состав которой входят участки макромолекул резко различающейся термодинамической гибкости. Жесткие участки макромолекул объединяются в отдельные микрофазы, выполняющие роль многофункциональных физических узлов сетки. Гибкие участки обеспечивают большие высокоэластические деформации полимеров. Именно по этой причине в названии этих полимеров звучит слово эласт (эластомер) и пласт (пластмасса). Слово «термо» показывает, что

при повышенных температурах физические многофункциональные узлы сшивки распадаются и ТЭП начинает течь при приложении нагрузки. При охлаждении микрофазовое разделение восстанавливается и ТЭП снова ведет себя как сшитый эластомер.

ТЭП получают различными способами. Наиболее распространенный тип ТЭП – это тройной блочный сополимер типа АВА, где А – жесткий стирольный блок, а В – гибкий бутадиеновый (изопреновый) блок. Получают эти ТЭП методом анионной полимеризации, через «живые» макроцепи.

Вначале синтезируется полистирольный блок, имеющий активные концы; затем в реакционную систему добавляется бутадиев и после образования полибутадиенового блока в реакционную систему вновь вводят стирол.

ТЭП синтезируют еще методом ступенчатой полимеризации путем реакции полиэфиров с концевыми гидроксильными группами и ароматическими диизоцианатами.

Термодинамика высокоэластической деформации

Равновесному состоянию абсолютного большинства полимеров и, особенно гибкоцепных, соответствует конформация статистического клубка. Если энергия внешнего механического воздействия превышает величину потенциального барьера U_0 поворота связей на угол φ , то макромолекул начнет разворачиваться, переходя в неравновесное состояние. Полимер будет испытывать высокоэластическую деформацию. После снятия нагрузки макромолекулы полимера, релаксируя, снова вернутся в прежнее равновесное свернутое состояние. Внешним признаком этого является обратимость деформации.

Образец длиной ℓ под действием силы f удлинился на длину $d\ell$. Работа деформации равна

$$dA = fd\ell$$

Согласно первому закону термодинамики, прирост внутренней энергии складывается из теплоты, поведенной к системе и работы, совершенной над системой.

$$dU=dQ+dA$$

Известно, что для равновесного процесса $dQ=TdS$.

Будем рассматривать случай равновесной одноосной деформации полимера. T – абсолютная температура в К. Тогда dS – это изменение энтропии при деформации:

$$dU=f dl+TdS \quad (1)$$

По второму закону термодинамики, внутренняя энергия системы складывается из свободной dF и связанной энергий TdS .

$$dU=dF+TdS \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует, что:

$$dF= f dl \quad (3)$$

При постоянной температуре и объеме образца, согласно (3)

$$f = \left(\frac{dF}{dl} \right)_{T,V=const} \quad (4)$$

Так как dF из (2) равна $dF= dU-TdS$, то

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \cdot \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} \quad (5)$$

Таким образом сила, приложенная к образцу, идет частью на изменение внутренней энергии и частью на изменение энтропии

$$f=f_U + f_S$$

Сетчатые эластомеры при температуре, намного большей T_c , ведут себя как идеальные эластомеры, в которых вклад высокоэластической составляющей силы (f_s) существенно выше энергетической составляющей силы (f_U): $f_s \gg f_U$.

Другими словами, возникающее при деформации напряжение обусловлено только изменением энтропии. Изменение (уменьшение) энтропии происходит за счет выпрямления молекулярных клубков. Возникновение ориентации означает уменьшение беспорядка в системе, т.е. происходит уменьшение энтропии.

$$f \cong -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} \quad (6)$$

Экспериментально, на примере ненаполненного серного вулканизата НК, было выяснено, что вклад изменения внутренней энергии в напряжение составляет 5-15% в зависимости от степени удлинения. Наибольшая доля вклада изменения внутренней энергии наблюдается при малых степенях деформации.

Чем ближе температура деформирования к T_c , т.е. чем менее гибки макромолекулы, тем больше роль энергетической составляющей f_U .

Пример: пространственно-сшитый полигексилметакрилат ($T_c = -3^\circ\text{C}$).

| | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | 30 | 50 | 80 | 100 |
| f_U/f | 0,97 | 0,65 | 0,41 | 0,28 |

При невысоких температурах полимер ведет себя как жесткая пластмасса, а при 100°C его свойства близки к свойствам эластомера.

Высокоэластическая природа деформации сшитых гибкоцепных полимеров особенно наглядно видна на следующем примере: если стальной стержень с висющим на нем грузом нагреть, то стержень удлинится. Если же стальной стержень заменить резиной, то эффект окажется обратным, т.е. произойдет сокращение полоски при нагревании. Джоуль подтвердил эти данные Гука и, в свою очередь, получил новые оригинальные результаты, представленные на рис. 21.

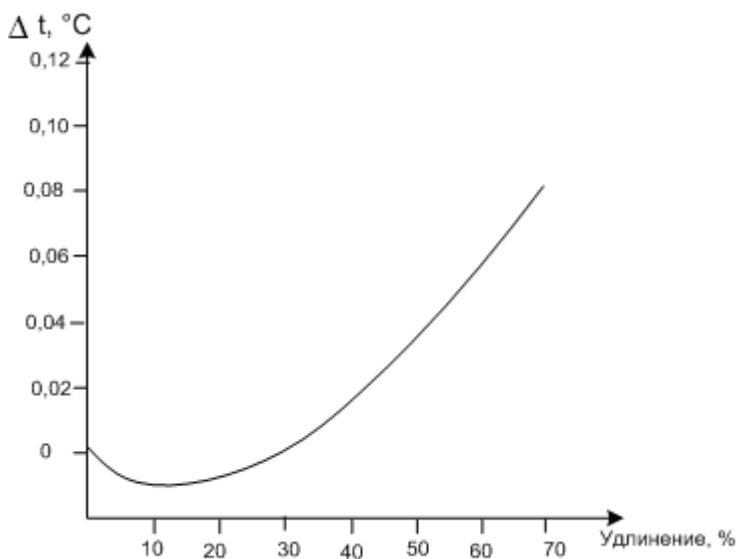


Рис.21. Изменение температуры НК в процессе деформирования

Адиабатический режим ($s=\text{const}$)

$$\left(\frac{dT}{dl}\right)_S = \frac{1}{c_V} \left(\frac{dQ}{dl}\right)_T$$

Так как энтропия не меняется, то меняется температура, как менялось бы количество теплоты в системе с теплоемкостью c_V в изотермическом режиме.

Статистическая теория высокоэластической деформации сшитых эластомеров

После того как в науке о полимерах четко укоренились основные понятия о длинных молекулах, обладающих вследствие определенной термодинамической гибкости набором конформационных состояний, многие ученые стали работать на проблемой установления аналитических зависимостей, описывающих механо-деформационное поведение сетчатых эластомеров, т.е. установлению связи

между напряжением в образце σ и степенью его деформации. Эта задача имела и большое прикладное значение, поскольку получение такой зависимости позволяет рассчитывать напряжения в реальных изделиях из сшитых эластомеров в зависимости от их деформации, т.е. предсказывать механическое поведение изделия.

Благодаря трудам Алфрея и других, такая зависимость для случая одноосного растяжения была получена.

В основу статистической термодинамической теории высокоэластической деформации сетчатых эластомеров были положены следующие положения и упрощения.

1. Вклад высокоэластической (энтропийной) составляющей деформации значительно превышает вклад энергетической составляющей деформации.
2. Молекулярная масса отрезков макроцепей между соседними узлами сшивки (M_c) одинакова.
3. Расстояние между концами отрезка макроцепи между соседними узлами сшивки подчиняется нормальному закону распределения вероятностей, т.е. функции Гаусса.

$$W_r = \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \cdot e^{-b^2 r^2},$$

где r^2 – квадрат расстояния между концами отрезка, а b для модели свободно-сочлененной цепи равна

$$b^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{n \cdot a^2}, \text{ (n, a – число и длина звеньев полимера по } M_c)$$

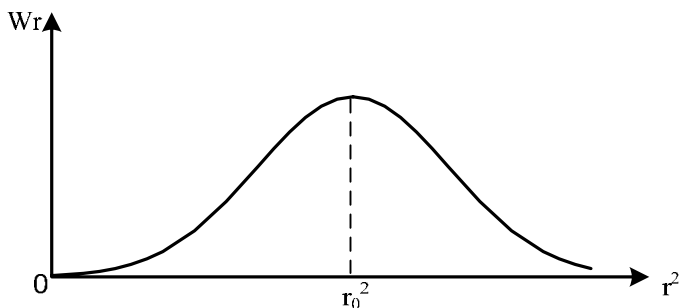


Рис.22. Зависимость величины вероятности от значения расстояния r между концами отрезка макромолекулы между двумя соседними сшивками

Наиболее вероятное значение r_0 равно:

$$r_0 = \frac{1}{b} = \left(\frac{2 \cdot n}{3} \right)^{1/2} \cdot a$$

4. Объем полимера при деформации не меняется ($\Delta V = 0$).

5. Аффинность деформации предполагается, т.е. изменение проекции на ось деформации расстояния между концами отрезка макроцепи между соседними узлами сшивки пропорционально изменению размеров образца на эту ось.

При таких условиях и допущениях конечное уравнение имеет следующий вид:

$$\sigma_{\text{усл}} = E \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right),$$

где $\sigma_{\text{усл}} = \frac{f}{S_0}$ (S_0 – начальная площадь сечения образца);

λ – степень деформации: $\lambda = \frac{l}{l_0}$; где l_0 – начальная

длина рабочего участка образца, l – длина рабочего участка при приложении силы f .

E – модуль упругости сшитого эластомера, является постоянной величиной для данного вида при определенной температуре.

$$E = 3 \cdot R \cdot T \frac{\rho}{M_c},$$

где ρ – плотность полимера;

R – газовая постоянная;

T – температура, К;

M_c – молекулярная масса отрезка макроцепи между двумя соседними сшивками.

Так как объем сетчатого полимера при деформировании не меняется, то:

$S_0 l_0 = S \cdot l$ (S – площадь поперечного сечения при приложении нагрузки f).

Отсюда $\sigma_{ист} = \frac{f}{S} = \sigma_{усл} \cdot \lambda$ и

$$\sigma_{ист} = E \cdot \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

Температурная зависимость модуля объясняет сокращение резиновой полоски при нагревании: так как с ростом температуры растет модуль упругости, то под действием прежнего груза деформация будет меньше.

Вышеописанная классическая теория высокоэластической деформации хорошо описывает экспериментальную кривую $\sigma - \epsilon$ в пределах относительной деформации ϵ не более 50 %. Отклонения теоретических от экспериментальных значений объясняются многими причинами и, прежде всего тем, что некоторые исходные положения теории не очень хорошо отражают реальную ситуацию. Это относится к тому, что предполагается идеальная сетчатая структура. На самом деле M_c не одинакова по объему сетки; макроцепи имеют циклы, захлесты и существуют просто неактивные для восприятия нагрузки макроцепи. Далее, не учитывается зависимость ΔF от λ при больших

значениях λ . Кроме того, не учитывается заторможенность внутримолекулярного вращения; неравновесность деформирования, $\Delta V \neq 0$; неизотермичность. Помимо этого, всегда присутствует и вязкотекучая деформация за счет наличия несшитых макромолекул (золь-фракция) и разрыва некоторых узлов сетки. В связи с этим были предприняты попытки получить другие зависимости, которые лучше бы описывали экспериментальные данные. Согласно молекулярно – кинетической теории Бартенева, было получено простое уравнение для равновесной деформации растяжения.

$$\sigma_{уст.\infty} = E_{\infty}(\lambda - 1),$$

где E_{∞} - равновесный модуль упругости.

Эта зависимость является линейной до 200% ϵ . Это уравнение также применимо и для неравновесной деформации в равноскоростном или одновременном режиме деформирования, но с другими значениями модуля.

Наибольшее распространение в экспериментальной практике получило эмпирическое уравнение Муни-Ривлина:

$$\sigma_{уст} = 2C_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + 2C_2(\lambda - \lambda^{-2}),$$

где C_1 и C_2 – константы.

Уравнение можно несколько преобразовать:

$$\frac{\sigma_{уст}}{(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}$$

Константы C_1 и C_2 находятся для каждого типа сшитого эластомера из графика:

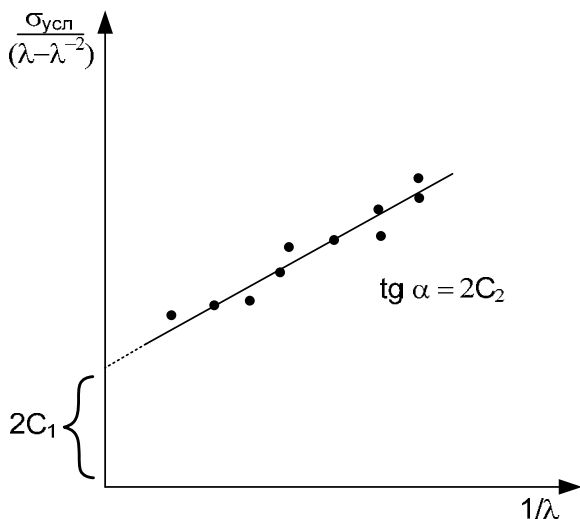


Рис. 23. Данные деформирования сетчатого эластомера в координатах уравнения Муни-Ривлина

Выяснилось, что константа C_2 очень чувствительна к наличию флуктуационной сетки и характеризует степень отклонения от статистической теории высокоэластичности.

При $C_2 = 0$ последнее уравнение переходит в классическое уравнение и $2 C_1$ равно модулю упругости E .

Уравнение Муни –Ривлина хорошо описывает экспериментальные данные до $\lambda = 4-5$; особенно для ненаполненных резин.

Лекция 8

Прочностные свойства полимеров

Прочностью называется свойство материалов сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Прочность – важная техническая характеристика полимера, зависящая в первую очередь от химической и физической структуры полимера, вида деформации, режима деформирования, состояния окружающей среды, предыстории испытываемого полимера.

Существует понятие теоретической прочности материала

$$\sigma_T = N \cdot F_m,$$

где N – число атомов или связей, приходящихся на единицу площади сечения;

F_m – прочность связи (сила взаимодействия) двух соседних атомов.

Величина N зависит от степени ориентации МК: увеличение степени ориентации увеличивает плотность упаковки макромолекул, а значит, увеличивает число химических связей на единицу площади разрушаемого тела. Кроме того, увеличивается число физических связей с увеличением степени ориентации.

F_m зависит от химической природы двух соседних атомов.

Реальная прочность полимера во много раз меньше теоретической. Вызвано это различными видами дефектов химической и физической структуры полимера, а также дефектов, появившихся в результате изготовления образца для испытания.

Теоретическая прочность ориентированных полимеров составляет величину порядка 200-500 МПа, а для неориентированных полимеров примерно в 10 раз меньше.

Наличие дефектов и их влияние на прочность ярко иллюстрируют следующие результаты.

На рис.24 приведены результаты испытаний большого числа образцов одной и той же резины, отличающихся толщиной рабочего участка.

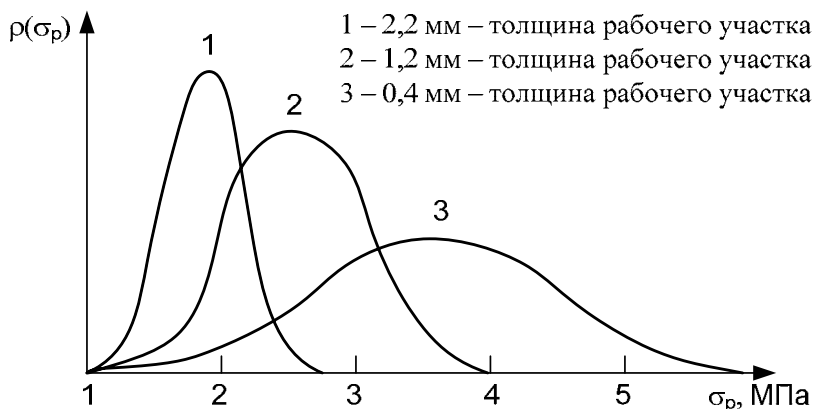


Рис.24. Распределение численной вероятности значений прочности резиновых образцов разной толщины и одинаковой ширины рабочего участка

где $\rho(\sigma_p) = \frac{\Delta n}{N}$ (Δn – число образцов, показывающих прочность в пределах $\sigma + \Delta\sigma$; N – общее число испытываемых образцов данной серии).

Анализ представленных данных показывает, что 1) наиболее ожидаемое значение прочности растет с уменьшением толщины образца; 2) разброс показателей прочности увеличивается с уменьшением толщины образца.

Объяснения этим фактам можно сделать, если предположить следующее:

1. В каждом образце имеется большое число дефектов разного вида и различной степени опасности, которые распространены по объему образца статистически.
2. Разрушение образца обусловлено ростом во времени под действием нагрузки самого опасного дефекта.

3. С увеличением объема увеличивается число дефектов, а значит, и вероятность появления в объеме наиболее опасного дефекта, т.е. прочность уменьшается.
4. Так как распределение термофлуктуаций по объему имеет случайный характер, то с уменьшением объема образца вероятность термофлуктуационного развития опасного дефекта снижается и прочность увеличивается.

Обратим внимание на симметричность кривых. Это позволяет найти наиболее вероятное значение прочности как среднеарифметическое из результатов параллельных испытаний.

Механизм разрушения полимеров.

Теория Гриффита

Деформируя образец, мы подводим к нему механическую энергию, которая накапливается в образце в виде энергии упругости. Если этой энергии достаточно для разрушения образца, то на наиболее опасном микродефекте начинает зарождаться трещина, которая затем во времени разрастается и после достижения критических размеров разделит образец на части.

В процессе роста трещины энергия, запасенная в образце, тратится в двух направлениях. Во-первых, она идет на образование новой поверхности. Эта энергия численно равна удельной поверхностной энергии полимера, помноженной на площадь поверхности разрушения. Во-вторых, энергия затрачивается на всевозможные процессы перемещения структурных элементов на пути движения трещины. Это приводит к рассеянию энергии за счет внутреннего трения и переходу её в теплоту.

Теория разрушения материалов, в которых энергия разрушения идет только на образование новой поверхности, носит название теории Гриффита.

Теория Гриффита применима для полимеров, находящихся в стеклообразном или хрупком состоянии.

В основе теории Гриффита лежат следующие положения:

1. Материал представляется как идеально упругий, содержащий микродефекты различной формы, сосредоточенные на поверхности и в объеме.
2. На краях микротрещины возникает локальное перенапряжение σ^* , которое намного превосходит среднее напряжение, приходящееся на сечение образца. Когда σ^* становится равной σ_T , то происходит разрастание микротрещины со скоростью распространения звука в данном материале и образец разрушается.
3. Вся работа расходуется на увеличение свободной поверхностной энергии; роль теплового движения не учитывается;

Прочность по Гриффиту рассчитывается по уравнению:

$$\sigma_p = \left(\frac{2\alpha E}{\pi l_0} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где α - удельная (на единицу площади) энергия той поверхности, которая возникла при разрыве;

E – модуль упругости;

l_0 – длина микродефекта.

Расчет удельной поверхностной энергии из экспериментальных данных по данному уравнению даёт сильно завышенные величины α , что говорит о необходимости учета энергии, затрачиваемой на перемещение структурных единиц.

При низких температурах ($T \approx T_p, T_c$) в микрообъеме в вершине трещины может развиваться значительная вынужденно - эластическая деформация. В этом случае в вершине возникающей трещины находятся ориентированные сегменты полимера.

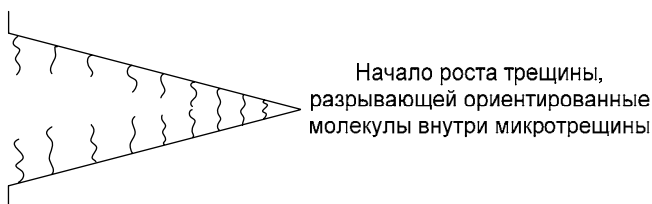


Рис.25. Схема роста трещины полимера, находящегося в стеклообразном состоянии

Если микротрещина дальше не развилась, то после снятия нагрузки вынужденно - эластическая деформация сегментов исчезнет (отрелаксирует) и микротрещина «залечивается».

Из-за ориентации показатель преломления гораздо больше в микротрещине, чем в окружающей среде полимера. Возникает блеск, похожий на металлический. Поэтому иногда микротрещины в отличие от наиболее опасных трещин, приводящих к разрушению, называют трещинами «серебра».

Чем больше образуется микротрещин, тем больше расходуется энергии на их образование, тем труднее разрушить полимер и тем выше его стойкость к ударным нагрузкам.

К моменту разрыва полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, достигают значительных деформаций, что, конечно, влияет на механизм разрыва.

На рис.26 схематично показано, как в эластомере трещина с острой вершиной при деформации постепенно расширяется, но не растет.

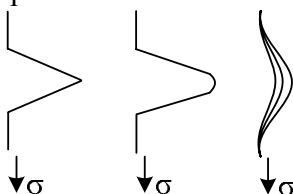


Рис.26. Схема роста трещины полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии

Причина этого в низком модуле эластомера по сравнению с модулем хрупкого полимера. Дело в том, что перенапряжение в трещине эластомера обуславливает за счет низкого модуля возникновение дополнительной деформации. Перенапряжения при этом частично релаксируют, а полимер в вершине трещины дополнительно ориентируется, а значит, упрочняется. Возникает множество тяжей, состоящих из ориентированного полимера, которые рвутся постепенно по мере накопления энергии в процессе растяжения. Этот процесс продолжается до тех пор, пока в уменьшающемся поперечном сечении напряжение не достигнет критического значения, достаточного для разрушения образца.

На величину прочности эластомера сильно влияет скорость деформации и температура, при котором происходит испытание.

Следующая диаграмма очень наглядно это демонстрирует.

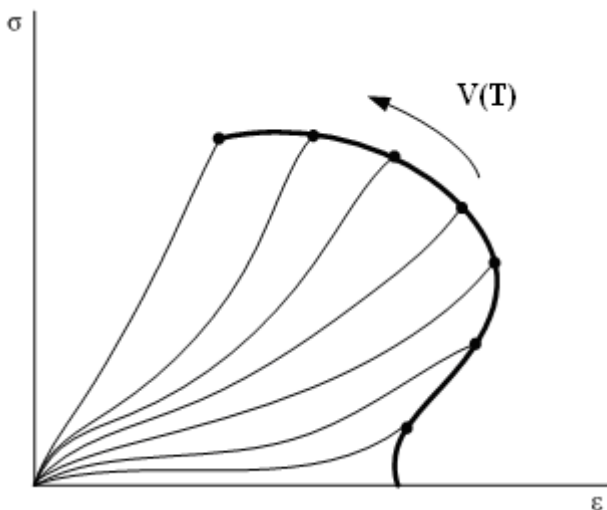


Рис.27. Диаграмма (огибающая разрывов), показывающая зависимость хода кривой $\sigma - \epsilon$ от скорости деформации (v) или температуры (τ).

Стрелкой показано увеличение скорости растяжения или уменьшение температуры.

Видно, что с ростом скорости растяжения (или при понижении температуры) темп нарастания прочности резко замедляется из-за снижения способности эластомера к развитию больших деформаций, т.е. из-за снижения способности к ориентации. При $V = 1000 \%$ за секунду прочность даже снижается из-за неспособности полимера к ориентации и релаксации перенапряжений в вершине трещины.

Повышение температуры выше T_t приводит полимер в вязкотекучее состояние. В условиях растяжения исходная НДС деформируется до момента её разрушения, когда начинается интенсивный процесс пластоэластического течения (рис.28).

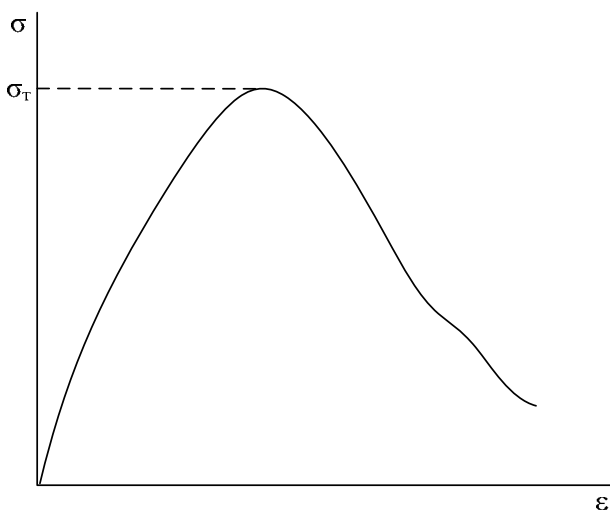


Рис.28. Диаграмма $\sigma - \epsilon$ для пластичного материала

Вначале σ растет с увеличением ϵ , достигая максимума, когда происходит разрушение исходной НДС и в образце возникает шейка. Эффект ориентации в шейке невелик, так как происходит вязкая, необратимая деформация,

сопровождающаяся релаксацией упругих напряжений и свертыванием МК в исходные клубки.

Поэтому образование шейки приводит к резкому падению σ и дальнейшему разделению образца на части. σ_p совпадает с пределом текучести σ_t . Определение пластической прочности (когезионной прочности) имеет большое значение при получении заготовок из резиновых смесей.

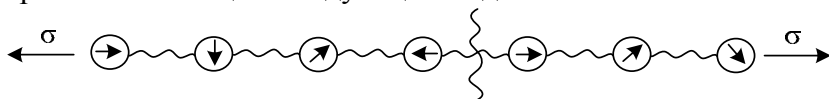
Долговечность полимеров

Опытами показано, что разрушить образец полимера можно при напряжениях гораздо меньших, чем прочность. Для этого нужно, чтобы действующая нагрузка действовала длительно. Таким образом, мы приходим к выводу, что полимерный материал необходимо характеризовать не только прочностью, но и долговечностью – временем, в течение которого он не разрушается под действием заданного напряжения.

Почему полимер разрушается под действием напряжения много меньшего, чем критическое?

Объяснить это старением полимера нельзя, так как долговечность много меньше необходимого времени старения.

Причины разрушения можно наглядно продемонстрировать с помощью следующей модели.



В данной модели шары имитируют атомы вдоль цепи макромолекулы, а пружинки – ковалентные связи, соединяющие атомы в цепь. Стрелками показано направление колебания атома в какой-то момент времени.

Приложим напряжение к системе шаров, соединенных пружинами. Прочность пружин больше, чем величина приложенного напряжения. Период колебания шаров и направление движения каждого шара неупорядочены, поэтому долгое время система не разрушается. Однако случайно

в какой-то момент времени может возникнуть ситуация, при которой два соседних шара будут двигаться в противоположных направлениях и с максимальным ускорением. Особенно благоприятная ситуация возникает, когда направление движения этих шаров совпадет с направлением приложения напряжения. Это вызовет максимальное дополнительное напряжение в соединяющей шары пружине, которое вместе с приложенным напряжением может превысить прочность пружины. Произойдет разрушение системы. Подобная картина наблюдается и в полимерах.

Случайные флуктуации энергии могут привести к тому, что отдельные связи в полимере могут разрушиться. Приложенное напряжение ослабляет прочность связей и способствует их распаду за счет термофлуктуации. Со временем в отдельном дефекте полимера число разрывов становится настолько большим, что происходит образование магистральной трещины, приводящей к разрушению всего образца. Рвущиеся связи могут быть не только химической, но и физической природы. Теория, объясняющая такую природу долговечности, получила название кинети-ческой теории прочности.

Чем больше приложенное напряжение, тем больше вероятность разрыва химической (физической) связи при данной температуре. С другой стороны, при одинаковом приложенном напряжении вероятность разрыва связи тем больше, чем выше температура, т.е. значительно большее флуктуации тепловой энергии.

Эти закономерности количественно выражены в формуле Журкова

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{KT}},$$

где $K \cdot T$ – есть мера энергии колебательного движения атомов в молекуле;

τ_0 – период тепловых колебаний атомов, составляет для полимера $10^{-12} \div 10^{-13}$ с.;

τ – долговечность;

U_0 – энергия активации разрыва связи при напряжении, стремящемся к нулю;

σ – величина приложенного напряжения;

γ – структурный коэффициент, характерный для данного полимера и зависящий от химического строения МК и НДС полимера.

Чем больше микронеоднородностей в полимере, играющих роль концентраторов напряжения, тем больше γ .

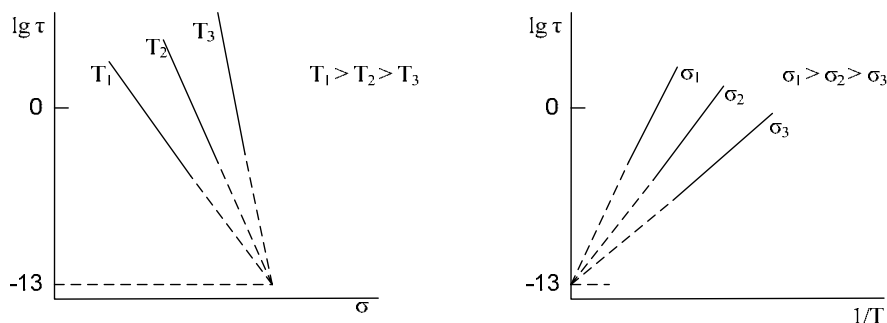


Рис.29. Данные по долговечности согласно формулы Журкова

Найденные из опытных данных по долговечности значения U_0 сказались очень близкими к энергии термодеструкции U_d химических связей, из которых построен полимер: для ПВХ $U_0 = 146$, $aU_d = 134$ кДж/моль; для ПП $U_0 = 234$, $aU_d = 236$ кДж/моль и т.п.

Кинетическая теория прочности хорошо описывает полимеры, которые мало деформируются перед разрушением. Это также полимеры, НДС которых мало меняется перед разрушением. Однако в случае эластомеров, которые сильно деформируются, НДС в процессе ориентации сильно меняется. Поэтому уравнение Журкова для них неприменимо.

Бартенев предположил свою формулу для эластомеров

$$\tau = B \cdot \sigma^{-\epsilon},$$

где B и ϵ – константы, зависящие от природы полимера.
 B зависит от температуры:

$$B = B_0 \cdot e^{\frac{U}{KT}}$$

Наличие зависимостей, описывающих долговечность, позволяет прогнозировать срок службы полимерных изделий при конкретных напряжениях эксплуатации (рис.30).

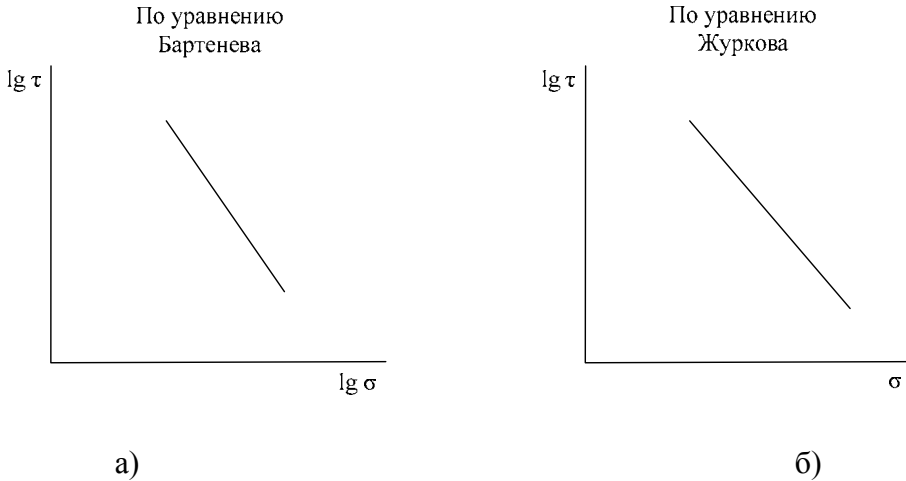


Рис.30. Зависимость долговечности от величины приложенного напряжения по уравнению Бартенева (а) и уравнению Журкова (б)

Лекция 9

Динамическое нагружение полимера

Вышеприведенный материал по долговечности относится к условиям статического нагружения. Однако в практике полимерные материалы чаще эксплуатируются в условиях динамических нагрузок. Как правило, долговечность изделия при динамических нагрузках меньше долговечности соответствующей статической нагрузке.

Динамическая усталость (утомление) полимера – это снижение его прочности под действием многократных периодических нагрузок.

Существует два основных режима нагружения полимера при испытании на динамическую усталость: 1 - $\varepsilon_0 = \text{const}$ и $\varepsilon_{\text{ср}} = \text{const}$; 2 - $\sigma_0 = \text{const}$ и $\sigma_{\text{ср}} = \text{const}$ (рис.31).

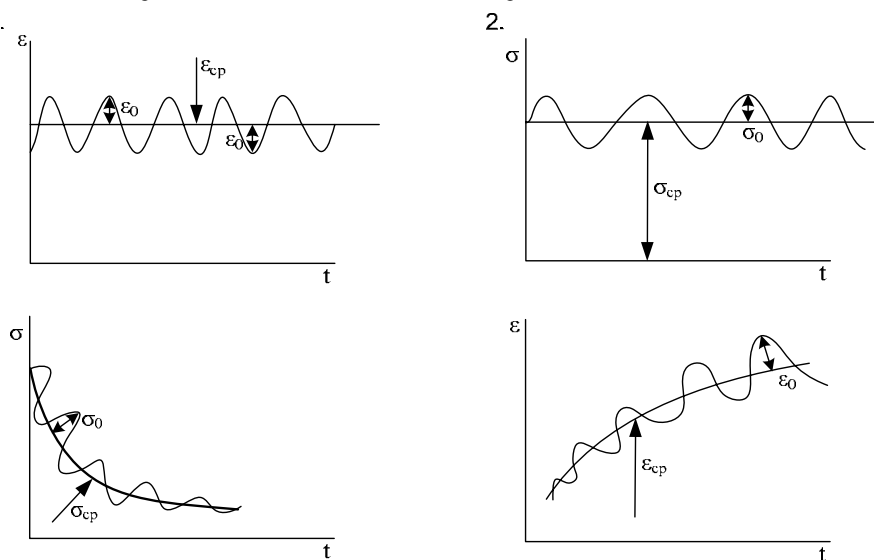


Рис.31. Динамическое нагружение в режиме постоянных деформаций (1) и режиме постоянных напряжений (2)

На практике мерой динамической выносливости является число циклов нагружения образца до разрушения N_p .

Помимо этих двух методов испытаний на усталость, существует множество других методов. Разнообразие режимов динамического нагружения вызвано тем, что достоверность лабораторных испытаний тем выше, чем ближе друг к другу лабораторный и практический режимы нагружения полимера.

Проанализируем поведение жесткой пластмассы и низкомодульной резины в обоих видах нагружения. Величина механической работы A , затрачиваемой на деформацию образца, пропорциональна площади под кривой $\sigma - \varepsilon$. Приблизительно можно считать, что $A \approx \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 / 2$.

Пусть пластмассу испытывают в режиме $\sigma_0 = \text{const}$.

Так как модуль упругости у жесткой пластмассы достаточно большой, то при разумной величине σ_0 ε_0 будет небольшой и произведение $\sigma_0 \cdot \varepsilon_0$ небольшим. Работа деформации в каждом цикле окажется небольшой и число циклов до разрушения N_p будет значительным. В режиме $\varepsilon_0 = \text{const}$ число N_p существенно уменьшится, так как σ_0 вследствие высокого модуля будет значительным, а значит и $A \approx \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 / 2$.

Обратная картина будет в случае испытания низкомодульной резины. В режиме $\sigma_0 = \text{const}$ из-за низкого модуля ε_0 будет значительной, а значит и $A = \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 / 2$. Поэтому число N_p невелико.

При режиме $\varepsilon_0 = \text{const}$ σ_0 невелико в резине из-за низкого модуля, поэтому N_p будет значительной.

Из-за этих заключений делаем важные качественные практические выводы, а именно: изделия из жестких пластмасс предпочтительнее эксплуатировать в режиме постоянных напряжений ($\sigma_{cp} = \text{const}$), а резину в режиме постоянных деформаций ($\varepsilon_{cp} = \text{const}$).

Снижение прочности в процессе утомления обусловлено различными факторами, относительная доля которых зависит от типа полимера и условий испытания.

1. При многократных нагружениях происходят механохимические реакции деструкции макромолекул. Эти реакции обусловлены наличием микротрещин и неоднородностей, в которых концентрируются напряжения. Химические реакции дополнительно активируются тепловой энергией, выделяющейся за счет внутреннего трения при совершении механической работы.

2. Происходят процессы перестройки НДС, что не только снижает прочность, но и ведет к необратимому изменению размеров образца («разнашиванию»).

3. Если время релаксации близко к продолжительности цикла нагружения, т.е. критерий $D = \tau / t \approx 1$, то будет наблюдаться сильный разогрев изделия, так как при $D = 1$ механические потери имеют максимум. Тепловыделение может катастрофически возрасти и произойдет тепловое разрушение образца.

Для оценки работоспособности изделий из полимеров важно знать зависимости числа циклов до разрушения N_p от величины напряжения. Поэтому снимают так называемые кривые усталости (задают $\sigma_N = \text{const}$ и определяют N_p). Обработка этих кривых привела к получению следующих эмпирических соотношений:

$$\sigma_N = \sigma_p \cdot N_p^{\frac{1}{\beta}} - \text{для сшитых эластомеров}$$

$$N_p = C \cdot e^{\frac{D}{\sigma_N}} - \text{для пластмасс}$$

$$\sigma_N = \sigma_p \cdot A \cdot \lg N_p - \text{для волокон и пленок,}$$

где β , C , D , A – эмпирические константы, характеризующие скорость снижения прочности при циклических деформациях. Естественно, что величины констант меняются при других условиях испытаний.

Кривые усталости похожи на кривые Веллера (рис.32).

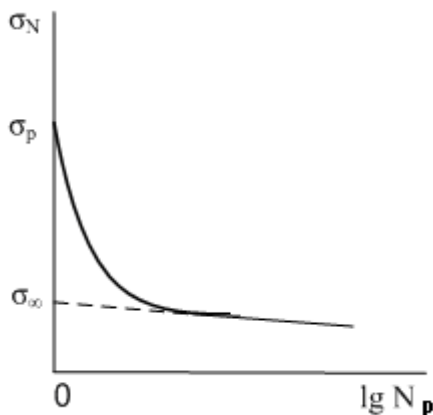


Рис.32. Типичная графическая зависимость N_p от величины σ_N

Напряжение σ_∞ , при котором N_p резко возрастает называется безопасным напряжением.

Обычно $\sigma_\infty = (0,2 - 0,3) \cdot \sigma_p$, где σ_p – прочность полимера при однократном нагружении.

Уравнение $\sigma_N = \sigma_p N_p^{-1/\beta}$ (уравнение Резниковско-го) можно выразить иначе:

$$\lg N_p = \beta \lg \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_N} \right).$$

β еще называют коэффициентом выносливости. Он показывает темп снижения прочности при утомлении. Чем больше β , тем лучше сопротивляется полимер развитию усталостных процессов в нем. Может встретиться ситуация, когда менее прочный полимер, но имеющий большее значение β , может быть более динамически выносливым. Это хорошо иллюстрируется следующим графиком (рис.33).

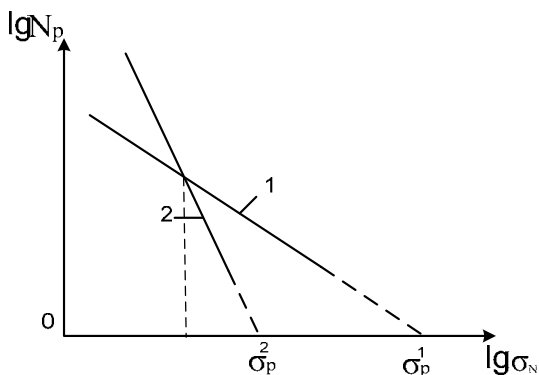


Рис.33. Зависимости N_p от σ_N в случае более прочного вулканизата (1), но с меньшим коэффициентом долговечности β и в случае менее прочного вулканизата (2) и имеющего большее значение β

Из рис.33 видно, что при значениях $\lg \sigma_N$ левее точки пересечения прямых 1 и 2 $\lg N_p$ для менее прочного вулканизата выше, т.е. в этих условиях динамического нагружения он является более долговечным.

Влияния структуры полимера и условий испытания на его прочность

Из вышеприведенного материала, становится ясно, что значение прочности полимерного материала зависит от многих факторов. Остановимся на рассмотрении важнейших из них.

1. Молекулярная масса полимера

С увеличением ММ полимера сначала возникает, а затем и совершенствуется флуктуационная сетка. Это приводит к увеличению поглощения энергии при деформации в момент роста трещины. Прочность повышается с повышением ММ до определенного предела. В полимере с невысокой ММ разрушение происходит не столько за счет разрыва химических связей, сколько за счет скольжения молекул, т.е. преодоления сил межмолекулярного взаимо-

действия. С увеличением ММ увеличивается вклад в σ_p химических связей и при достаточно высокой ММ σ_p уже не будет зависеть от значения ММ. Кроме того, при достижении определенной величины молекулярной массы завершается полностью образование НДС полимера, которое также влияет на σ_p . Расширение ММР за счет наличия низкомолекулярных фракций приводит к уменьшению σ_p ; увеличение разветвленности увеличивает число дефектных мест, понижает степень ориентации МК, увеличивает время релаксации, т.е. в итоге уменьшает σ_p .

2. Полярность полимера

Увеличение полярности полимера чаще всего приводит к росту прочности. Особенно наглядно это выглядит для полиуретанов. Так, замена алифатического диизоционата на ароматический при взаимодействии с полиэфиром при получении полиуретана приводит более чем к двукратному росту σ_p . Примерно такая же картина наблюдается и для полиамидов. Строгих количественных характеристик влияния полярности полимера на σ_p не получено, т.к. изменение полярности, в свою очередь, неоднозначно влияет на НДС.

Когезионная прочность линейных полимеров при $T_{пл} < T < T_g$ определяется плотностью флуктуационной сетки и способностью макромолекул ориентироваться при деформации. Увеличение плотности физических узлов в результате роста полярности полимера, его ММ, разветвленности и других факторов повышают когезионную прочность. Для повышения когезионной прочности СКИ-3 его модифицируют полярными агентами (нитризосоединениями, акрилатами и др.).

3. Влияние НДС на прочность

Возможность образования микротрещин в полимере связана с наличием в нем значительного свободного объема. Микротрещины возникают прежде всего на границах НДС и дефектных участках самих структур. Поэтому чем меньше размеры НДС в аморфных и кристаллических по-

лимерах, чем выше плотность упаковки макромолекул в НДС, тем в меньшей мере снижается прочность по сравнению с предельно достигаемой. Кристаллические полимеры имеют большую плотность упаковки по сравнению с аморфными и для них σ_p , как правило, выше и существенно зависит от степени кристалличности и морфологии кристаллов. Повышение прочности при переходе от сферолитной к фибриллярной структуре связано со значительной ориентацией макромолекул в фибриллах.

Все факторы, способствующие развитию ориентационных процессов (повышение ММ, конфигурационной регулярности и т.д.), приводит к росту прочности. Свойства полимерных материалов можно регулировать введением в них пластификаторов и наполнителей. Пластификаторы, понижая температуру стеклования, также понижают модуль упругости и прочность, увеличивают долю пластических деформаций.

Влияние наполнителей на прочность экстремально. С одной стороны, введение твердых частиц в полимерную матрицу создает дефектные зоны на границе раздела, а значит, и перенапряжения. С другой стороны, наполнитель может вступить в физическое и, отчасти, химическое взаимодействие с полимером, что может способствовать ориентации макромолекул в направлении действия нагрузок. Для сшитых эластомеров, находящихся в высокоэластическом состоянии и наполненных высокоактивными марками техуглерода, зависимость прочности от содержания наполнителя описывается кривой с максимумом при определенной содержании ТУ, зависящим от природы полимера и марки ТУ.

Вначале, при невысоких степенях наполнения, введение наполнителя способствует ориентации макромолекул за счет возникновения между ними и частицами ТУ адсорбционных связей. Прочность при этом повышается. Затем, после оптимального содержания, введение больших количеств наполнителя начинает снижать гибкость макро-

молекул из-за большого числа адсорбционных связей, приходящихся на одну макромолекулу. Снижение гибкости начинается сказываться на способности к ориентации при приложении нагрузки, а значит, приводит к уменьшению σ_r .

Неслучайно, что чем ниже исходная гибкость макромолекул ненаполненного полимера и чем больше активность наполнителя, тем сильнее смещается оптимальное содержание наполнителя в область меньших его количеств.

4. Густота пространственной сетки

В эластомерах прочность сильно зависит от густоты узлов химической сетки. Узлы химической сетки препятствуют скольжению линейных макромолекул при приложении нагрузки и тем самым способствуют повышению прочности. Зависимость прочности от степени сшивания описывается кривой с максимумом. Величина оптимальной густоты сшивки n_c^{opt} зависит от гибкости макромолекул и величины ММ механического сегмента $M_{сг}$.

Если ММ отрезка макроцепи между двумя соседними сшивками M_c значительно превышает $M_{сг}$, то наличие сетки не является препятствием к ориентации макромолекул при деформации. В свою очередь, ориентация МК упрочняет полимер.

Когда M_c начинает сильно снижаться и приближается по величине к $M_{сг}$, способность макромолекул к ориентации уменьшается и прочность падает. При $M_c = M_{сг}$ эластомер теряет способность к ориентации, переходит в псевдостеклообразное состояние и разрушается по хрупкому механизму.

Когда M_c начинает сильно снижаться и приближается по величине к $M_{сг}$, способность макромолекул к ориентации уменьшается и прочность падает. При $M_c = M_{сг}$ эластомер теряет способность к ориентации, переходит в псевдостеклообразное состояние и разрушается по хрупкому механизму.

Характер поперечных связей также оказывает влияние на прочностные свойства. Так, наличие слабых поперечных полисульфидных связей увеличивает динамическую долговечность резиновых изделий, а присутствие углерод-углерод поперечных связей придает им термостойкость.

Физические связи, возникающие при наличии полярных групп, способствуют повышению прочности. Особенно велико их влияние при растяжении в направлении, перпендикулярном ориентации макромолекул, или при сдвиге в направлении ориентации.

5. Температура и скорость деформации

Этот материал рассмотрен ранее на примере огибающей разрывов (рис.27).

Лекция 10

Адгезия полимеров

Очень многие изделия являются сложными, состоящими из нескольких отдельных деталей, соединенных вместе с помощью клеев или других приемов. Одной из деталей или всеми деталями могут быть изделия из полимеров. Примеры: автопокрышка, обувь, полимерные покрытия и т.д. По этой причине очень важно создать прочную связь между разными деталями в изделии для его долговечной эксплуатации.

Адгезией называют молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел.

Контакт двух твердых тел не может обеспечить такого сближения поверхностей, при котором развились бы достаточно интенсивные молекулярные взаимодействия. Из-за этого для создания адгезионного соединения между ними помещают достаточно пластичный, текучий материал, который называют адгезивом, а твердую поверхность называют субстратом.

Количественно адгезию оценивают по удельной силе (или работе) разрушения адгезионного соединения. Если используют методы, основанные на измерении силы отрыва склеенных поверхностей, то силу отрыва относят к единице площади отрыва. Если же методы основаны на определении силы расслаивания склеенных поверхностей, то силу расслоения относят к единице длины расслаиваемой поверхности в направлении перпендикулярном к направлению расслаивания.

На адгезионную прочность влияют очень много самых различных факторов: химическая природа и состояние удельной поверхности субстрата и адгезива; условия приложения внешней нагрузки; форма и размеры образцов и т.д.

При соединении двух частей одного и того же материала говорят об аутогезии, или самослипании. Явления

аутогезии играют большую роль в процессах переработки полимерных материалов, так как обеспечивают их монолитность при обработке в смесительном оборудовании; позволяют собирать изделия сложной конфигурации из отдельных деталей (например, сырые покрышки) и т.п. Если контакт в зоне соединения достаточно длителен, то восстанавливается структура, характерная для данного полимера и прочность в этой области становится равной когезионной прочности материала.

Для объяснения природы адгезии в разные годы было выдвинуто более десятка разных теорий, которые, как правило, хорошо объясняли величину адгезии для какого-то конкретного круга материалов или конкретных условий.

Самой первой теорией была механическая теория, которая объясняла возникновение адгезии заклиниванием адгезива в микродефектах, неровностях и порах на поверхности субстрата. Эта теория очень наглядна и подтверждается многими фактами. Например, адгезия полиэтилена к анодированному алюминию существенно повышается, если поверхность алюминия сделать пористой.

В ряде систем существенную роль играют силы электростатического притяжения. Электрическая теория адгезии объясняет факт роста прочности на границе адгезив-субстрат тем, что на границе соприкосновения двух разнородных материалов образуется двойной электрический слой.

При отслаивании адгезива от субстрата (как при раздвижении обкладок конденсатора) возникает разность потенциалов, возрастающая с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до какого-то предела. Подтверждением электрической теории является электризация поверхностей, появлением иногда разряда при разрушении адгезионной связи.

Большое признание получила молекулярная (адсорбционная) теория, которая рассматривает адгезию как молекулярную связь между соприкасающимися поверхностями

разнородных материалов. Спектр межфазных связей может быть самым широким – от ван-дер-ваальсовых до химических. Для получения высокопрочных связей необходимо наличие и химических, и более слабых, лабильных связей, способствующих перераспределению напряжений в адгезионном соединении. В этой связи важно, чтобы адгезив и субстрат содержали способные к взаимодействию функциональные группы.

Наглядным примером этого является пропитка капроновых кордов пропиточным составом перед их обрешинкой на заводах шинной промышленности. Типовой состав пропитки следующий: латекс на основе полярного каучука (карбоксилатный, метил-винилпиридиновый и т.д.); реакционноспособный олигомер (резорцинформальдегидная смола); раствор формальдегида и едкий натр (для того, чтобы смола из наволачной перешла в резольную форму); технический углерод для упрочнения связи.

Будучи реакционноспособными, такие смолы при повышенных температурах могут взаимодействовать с амидными группами капроновых кордов, участвовать в реакциях вулканизации с каучуком; сами дальше конденсироваться с образованием продуктов трехмерного строения. Благодаря этим реакциям, а так же образованию водородных и других лабильных связей появляется набор межфазных связей различной энергии на границах раздела корда-адгезив и адгезив-резина.

Действие молекулярных сил не ограничивается только поверхностью соприкосновения, в результате чего меняется структура пограничных слоев адгезива и субстрата.

Для того чтобы силы межмолекулярного взаимодействия проявились, необходимо, чтобы расстояние между атомами было меньше 0,5 нм.

Поэтому важно учитывать не только фактор течения полимерного адгезива к поверхности субстрата, но и диффузию макромолекул в его глубину. Эти факторы рассматривает реологическая теория. Получены количественные

зависимости величины адгезионной прочности от факторов, повышающих гибкость макромолекул адгезива, облегчающих их перемещение к поверхности субстрата, и способствующих достижению более высоких значений адгезионной прочности: температура, давление, время контакта и т.п.

Для достижения высокой прочности контакта необходимо, чтобы поверхностное натяжение адгезива было меньше субстрата. Только в этом случае имеет место самопроизвольное увеличение площади контакта.

Диффузия – один из эффективных способов достижения молекулярного контакта. Если молекулы адгезива диффундируют в субстрат на глубину 0,5-1,0 нм, то площадь молекулярного контакта возрастает в 3-5 раз. В таких системах адгезионная прочность становится выше прочности одного из компонентов адгезионного соединения и разрушение происходит не по поверхности контакта, а по более слабому материалу. Такое разрушение называют когезионным разрывом.

При оценке образования такого переходного слоя, состоящего из молекул адгезива и субстрата, наиболее важным следует считать кинетический и термодинамический факторы.

Чем ближе химическая природа адгезива и субстрата друг к другу, тем лучше их термодинамическое сродство, тем лучше их взаиморастворимость.

Заметная адгезионная прочность может быть достигнута даже в отсутствии термодинамической совместимости, если созданы возможности локальной диффузии (например, смешение на вальцах, в резиносмесителях разнородных каучуков – технологическая совместимость). Локальная диффузия может происходить еще за счет диффузии неполярных участков макромолекул полярных полимеров в области пониженной полярности субстрата и, наоборот.

Очевидно, что чем больше разница в полярности адгезива и субстрата тем ниже будет адгезионная прочность. Это очевидно из приведенного ряда прочности связи с полиэтиленом синтетических каучуков разной полярности:

СКБ > СКС-30 > СКН-18 > СКН-26 > СКН-40

В заключении необходимо отметить, что в достижении высокой прочности контакта разных материалов необходимо учитывать все вышерассмотренные факторы, каждый из которых явился предметом пристального внимания отдельных теорий.

Лекция 11

Теплофизические свойства полимеров

Эксплуатация полимерных материалов постоянно сопровождается различными тепловыми эффектами.

Деформация полимеров сопровождается, как правило, выделением тепла, так как механическая работа деформации значительной своей частью переходит в тепловую из-за значительного внутреннего и внешнего трения.

Далее, тепловые эффекты возникают при различных фазовых переходах: плавлении, кристаллизации, перестройки НДС под влиянием внешних сил.

Механо- и химическая деструкция тоже сопровождаются тепловыми эффектами.

Учитывая вышеизложенное, следует признать, что для правильной оценки работоспособности полимерных материалов совершенно необходимо знать их такие физические свойства как: теплоемкость, тепло- и температуропроводность, коэффициент теплового расширения, коэффициент теплоотдачи и т.д.

Теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания на один градус Кельвина, отнесенное или к единице массы (удельная теплоемкость), или к единице вещества – моль (мольная теплоемкость). Теплоемкость определяют или при постоянном давлении C_p , или при постоянном объеме C_v .

$$C_p = (dH / dT)_{p=const} \quad C_v = (dU/dT)_{V=const}$$

$$C_p = C_v + \frac{\alpha^2 \cdot V \cdot T}{K_{сж}},$$

где H – энтальпия;

U – внутренняя энергия;

V – объем;

α – термический коэффициент объемного расширения;

$K_{сж}$ – коэффициент сжатия.

Для полимеров теплоемкость складывается из трех составляющих: 1 – решеточные скелетные колебания основной цепи; 2 – характеристические колебания отдельных боковых атомов и групп в повторяющемся звене; 3 – конформационная составляющая, обусловленная различными энергетическими состояниями конформеров.

В области низких температур (до 50 К) теплоемкость кристаллического полимера зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия:

$C_v \approx T^3$ - теплоемкость пропорциональна кубу (закон Дебая).

В интервале 50-100 К межцепным взаимодействием уже пренебрегают и теплоемкость изменяется с температурой $C_v \approx T + T^{1/2}$

Первый член характеризует продольные колебания (деформация связей), а второй – вклад поперечных колебаний, обусловленных деформацией узлов.

Для аморфных полимеров $C = C_1 T + C_2 T^3 + C_3 E(Q_E/T)$,

где C_1, C_2, C_3 – константы;

$E(Q_E/T)$ – функция теплоемкости Эйнштейна.

Для аморфных полимеров теплоемкость повышается в основном за счет конформационного вклада.

По мере повышения температуры температурное различие в теплоемкости кристаллических и аморфных полимеров нивелируется и при T , больше 50К вплоть до T_c , теплоемкости становятся практически одинаковыми.

В этой области наблюдается линейный характер зависимости теплоемкости от температуры. Температурный коэффициент примерно равен $3 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 3

Теплоемкость некоторых полимеров при 298 К

| Полимер | Ср, Дж/моль·К | Полимер | Ср, Дж/моль·К |
|--------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| Полиэтилен | 49,6 | Полистирол | 128,2 |
| Полипропилен атак- тический | 68,3 | Полиметилметакри- лат | 138,6 |
| изотактический | 90,7 | Полиэтилентерефта- лат | 218,4 |
| Политетрафторэти- лен | 96,6 | | |

Из данных таблицы 3 видно, что теплоемкость увеличивается по мере увеличения числа и объема боковых групп. При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние теплоемкость скачкообразно увеличивается. Величина скачка ΔC обусловлена тремя составляющими:

$$\Delta C = \Delta C^K + \Delta C^D + \Delta C^{кол}$$

где ΔC^K – вклад конформационной составляющей теплоемкости, из-за перехода заторможенных конформаций в конформации с более высокой энергией (пример – переход транс- в гош-конформацию);

ΔC^D – вклад за счет размораживания свободного объема;

$\Delta C^{кол}$ – суммарные изменения в колебательном спектре из-за изменения термического коэффициента расширения объема при T_c .

Примерно 60-90% от общего увеличения теплоемкости дают первые два члена.

Выше T_c аморфный полимер может находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. В этой области температур как для аморфных, так и кристаллических полимеров существует линейная зависимость C_p от T_c , коэффициент в среднем равен $1,2 \cdot 10^{-3}$. В таблице 4 приведены значения теплоемкости некоторых каучуков.

Таблица 4

Значения теплоемкости некоторых каучуков при 293 К

| Полимер | Ср, Дж/моль·К | Полимер | Ср, Дж/моль·К |
|---------------|------------------|------------------------------|------------------|
| СКД (1,4-цис) | 96,6 | СКН-18 | 95,8 |
| НК (СКИ) | 129 | СКН-26 | 111 |
| СКС-30 | 110 | СКН-40 | 102,4 |
| Бутилкаучук | 110 | Полихлоропрен (1,4-транс) | 193 |

В промышленности полимеры часто значительно наполняют различными наполнителями. Так, резины наполняют часто до 50 м.ч. на 100 м.ч. каучука различными марками технического углерода. В таких системах теплоемкость рассчитывается по закону аддитивности:

$$C_p = C_{p,k} \cdot \varphi + C_{p,n} \cdot (1 - \varphi),$$

где $C_{p,k}$ – теплоемкость каучука;

$C_{p,n}$ – теплоемкость наполнителя;

φ - объемная доля каучука в наполненном полимерном материале.

Выше T_c ход температурной зависимости теплоемкости может осложниться из-за фазовых переходов первого рода. Кристаллизация сопровождается экстремальным понижением теплоемкости с минимумом при температуре максимальной скорости кристаллизации.

При плавлении – наоборот, теплоемкость растет с максимумом при максимальной скорости плавления.

Теплопроводность – характеризует процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым. Процесс переноса тепла будет идти до тех пор, пока градиент температур окажется равным нулю. Теплопроводность характеризуют коэффициентом теплопроводности λ , равным количеству тепла Q , протекающего в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению теплового потока, при перепаде температуры в 1 К на единицу длины в этом направлении.

$$\lambda = -dQ / dT \quad [\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})]$$

Ясно, что теплопроводность зависит от температуры, физического и фазового состояния и структуры полимера.

В отличие от теплопроводности металлов, в которых перенос тепла осуществляется электронами, теплопроводность полимера определяется решеточными колебаниями сетки полимера. Температурная зависимость λ для кристаллического (1) и аморфного полимера(2) приведена на рис.34.

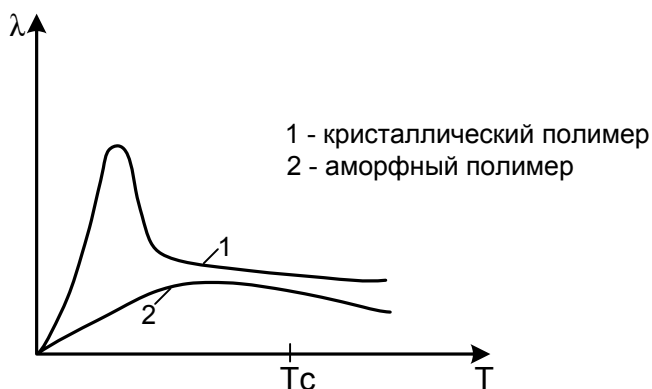


Рис. 34. Влияние температуры полимера на его теплопроводность

Более низкие значения λ для аморфных полимеров связаны с отсутствием дальнего порядка, что препятствует распространению упругих колебаний среда.

При $T > T_c$ значение λ начинает уменьшаться из-за смены механизма переноса тепла в аморфных полимерах. В высокоэластическом состоянии перенос тепла осуществляется не за счет распространения упругих волн, а путем внутри – и межмолекулярного взаимодействия, т.е. по механизму, характерному для жидкостей.

С увеличением ММ полимера до определенной величины теплопроводность растет, а затем мало меняется. Увеличение разветвленности МК, появление длинных боковых заместителей создает дополнительное сопротивление

ние передачи энергии и уменьшает λ . Теплопроводность некоторых полимеров при 293 К приведена ниже.

Таблица 5

Значения теплопроводности некоторых полимеров при 293 К

| Полимер | λ , Вт/(м·К) | Полимер | λ , Вт/(м·К) |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|
| ПЭ низкой плотности кристаллический | 0,38 | СКИ-3 (1,4-цис) | 0,13 |
| ПЭ высокой плотности кристаллический | 0,47 | СКИ-3 сшитый | 0,167 |
| ПП атактический аморфный | 0,175 | СКИ-3 сшитый и наполненный П-231 | 0,289 |
| ПП изотактический кристаллический | 0,23 | | |

Для ориентированных кристаллических и аморфных полимеров характерно явление анизотропии теплопроводности. $\lambda_{\parallel} / \lambda_{\perp}$ для аморфных ≈ 2 , а для кристаллических ≥ 50 . Повышение λ в направлении ориентации обусловлено переходом конформации статистического клубка в конформацию фибриллы, что приводит к увеличению доли ковалентных связей, расположенных вдоль оси ориентации и увеличению проводимости энергии за счет межмолекулярных связей, так как ориентация приводит к росту их числа вдоль направления действия силы.

Для эластомеров, наполненных тех.углеродом справедливо следующее эмпирическое уравнение:

$$\lambda = \lambda_0 + K_{\lambda} \cdot m,$$

где m – массовая доля ТУ (масс.ч. на 100 м.ч. полимера);

K_{λ} – коэффициент, зависящий от физических свойств ТУ.

Кристаллизация и плавление изменяют теплопроводность полимера. Увеличение степени кристалличности приводит к росту теплопроводности. Плавление же сопровождается сильным уменьшением теплопроводности до

постоянного значения, характерного для аморфных полимеров.

Температуропроводность (ТМП) характеризует скорость изменения температуры в материале под действием теплового потока в нестационарных температурных условиях. Расчет ТМП ведется по уравнению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}, [\text{м}^2/\text{с}],$$

где λ – коэффициент теплопроводности;

ρ – плотность;

C_p – теплоемкость удельная при $p=\text{const}$.

Температурная зависимость α для аморфного (1) и кристаллического (2) полимеров приведена на рисунке 35.

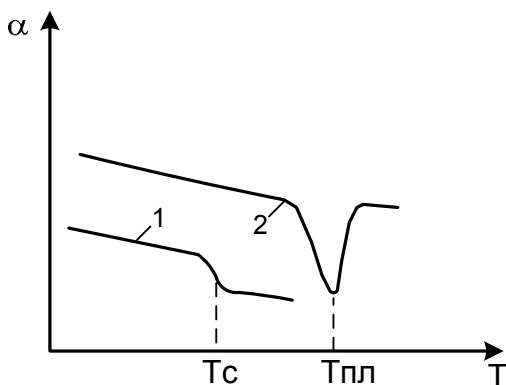


Рис.35. Температурная зависимость температуропроводности аморфного (1) и кристаллического (2) полимера

Для аморфного полимера с ростом температуры температуропроводность постепенно снижается, а при достижении температуры стеклования скачком падает из-за резкого возрастания теплоёмкости при стекловании и слабым изменением λ при этой температуре.

Для кристаллических полимеров с увеличением температуры α уменьшается, причем при $T_{пл}$ идет скачкообразное уменьшение α . После $T_{пл}$ $d\alpha / dT \approx 0$.

С увеличением степени кристалличности α увеличивается с одновременным увеличением $d\alpha / dT$.

В области малых и средних ММ α аморфных полимеров увеличивается пропорционально $ММ^{1/2}$. При высоких ММ α практически не меняется. Переход от линейной конфигурации к сетчатой приводит к некоторому росту α . Наполнение техническим углеродом увеличивает α .

$$\alpha = \alpha_0 + K_{\alpha} \cdot m,$$

где α_0 – ТПМ ненаполненного сетчатого полимера;
 m – содержание технического углерода, масс.ч. на 100 м.ч. полимера;

K_{α} – эмпирический коэффициент, зависящий от типа наполнителя.

Тепловое расширение

В равновесном состоянии твердые тела занимают объем, соответствующий минимуму свободной энергии. При повышении температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов, их среднее смещение от положения равновесия. Из-за этого твердые тела будут изменять свои размеры до тех пор, пока новый объем не будет соответствовать минимуму потенциальной энергии. Существуют две количественные характеристики теплового расширения полимеров: коэффициент объемного (α) и линейного (β) расширения, определяемые при постоянном давлении:

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right) p$$

$$\beta = \left(\frac{1}{l} \right) \cdot \left(\frac{dl}{dT} \right) p$$

Для изотропных тел $\alpha = 3\beta > 0$.

$$\alpha = \gamma (C_v \cdot \chi_r / V),$$

где γ – константа;

C_v – удельная теплоемкость при $V=\text{const}$;

χ_r – изотермическая сжимаемость.

Из этого уравнения следует, что α прямо пропорциональна теплоемкости.

Так же, как и теплоемкость, α и β зависят от температуры, физического и фазового состояния и структурных характеристик.

При повышении температуры до T_c наблюдается резкое увеличение α и β (скачок термического коэффициента).

В высокоэластическом состоянии при $T > T_c$ α и β практически не зависят от температуры. При введении в полимеры наполнителей: ТУ, мел, коллоидная кремниевая кислота и др., при их обычной доле ϕ до 0,3 коэффициент α равен:

$$\alpha = \alpha_0 - \phi(\alpha_0 - \alpha_n),$$

где α_0 и α_n – термические коэффициенты линейного расширения полимера и наполнителя.

При $\phi > 0,3$ экспериментальные значения α становятся меньше рассчитанных по уравнению из-за возникновения термоупругих напряжений на границе полимер-наполнитель. Знание коэффициентов α и β весьма важно для практического использования полимеров, особенно в тех случаях, когда используются композиционные материалы и полимерные изделия с материалами, имеющими другие α и β (например, резино-металлические изделия; шины, и т.д.).

В таблице 6 приведены значения коэффициента линейного расширения β некоторых каучуков в областях температур ниже температуры стеклования T_c и выше.

Таблица 6

Величина β (1/K) некоторых полимеров ниже и выше T_c .

| Полимер | Температурная область, К | $\beta \cdot 10^4, 1/K$ | |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|
| | | ниже T_c | выше T_c |
| цис – 1,4 - полибутадиен | 171 - 161 | 0,5 | 2,4 |
| цис – 1,4 - полиизопрен | 205 - 201 | 0,7 | 2,3 |
| транс – 1,4 - полихлоропрен | 233 - 231 | 0,6 | 1,7 |
| СКМС -10 | 199 - 195 | 0,9 | 2,5 |
| СКС – 30 | 222 - 217 | 0,8 | 2,3 |
| СКН - 18 | 226 - 223 | 0,8 | 2,4 |
| СКН - 26 | 233 - 231 | 0,7 | 2,3 |
| СКН - 40 | 253 - 248 | 0,7 | 2,2 |

Лекция 12

Электрические свойства полимеров

Подавляющее число полимеров являются диэлектриками, то есть материалами, которые не проводят электрический ток.

Способности полимеров пропускать ток при приложении электрического напряжения называется электрической проводимостью.

Различают удельную объемную $\gamma_v[1/\text{Ом}\cdot\text{м}]$ и удельную поверхностную $\gamma_s[1/\text{Ом}]$ проводимости. Величины, обратные γ_v и γ_s называются, соответственно, удельным объемным $\rho_v[\text{Ом}\cdot\text{м}]$ и удельным поверхностным $\rho_s[\text{Ом}]$ сопротивлениями.

По величине электропроводности все тела, в том числе и полимеры, разделяют на три класса: проводники, полупроводники и диэлектрики:

| | $\gamma_v, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ |
|----------------|--|
| Проводники | $>10^{-3}$ |
| Полупроводники | $10^{-3} - 10^{-9}$ |
| Диэлектрики | $<10^{-9}$ |

Значения γ_v для некоторых полимеров приведены в таблице.

Таблица 7

Значения электропроводности некоторых полимеров при 293 К.

| Полимер | $\gamma_v, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ |
|----------------------|--|
| Поливинилхлорид | $10^{-12} \div 10^{-14}$ |
| Полиэтилентерефталат | $10^{-13} \div 10^{-14}$ |
| Полиэтилен | $10^{-14} \div 10^{-15}$ |
| Полистирол | $10^{-14} \div 10^{-16}$ |
| Политетрафторэтилен | $10^{-15} \div 10^{-16}$ |

Проводимость полимера определяется наличием свободных зарядов и их подвижностью. Различают ионную и электронную проводимость. Ионы в полимере могут появиться за счет электролитической диссоциации ионогенных участков макромолекул, если таковые имеются. Источниками ионов, химически не связанных с макромолекулами, являются низкомолекулярные примеси.

Электронная проводимость характерна для диэлектриков, содержащих сопряженные двойные связи. Электронная проводимость может осуществляться также электронами проводимости электропроводящих ингредиентов, специально вводимых в полимер (порошками Ni, Ag и др. металлов). Кроме того, под действием ионизирующих излучений, тепла, сильного электрического поля могут образовываться свободные электроны в полимере с даже насыщенными макромолекулами (ПЭ, ПП и т.д.).

Электрическая проводимость полимеров повышается при повышении температуры, внешнего давления. Она обусловлена переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для такого перехода необходима энергия, определяемая шириной запрещенной зоны перехода.

Число свободных ионов и электронов в диэлектриках чрезвычайно мало, поэтому их электропроводность незначительна и обусловлена преимущественно подвижностью макромолекул. Электрическая проводимость диэлектриков зависит от напряженности электрического поля, температуры, давления, физического и фазового состояния полимера, его структуры и состава.

С повышением напряженности поля электрическая проводимость возрастает за счет повышения числа инжектируемых носителей заряда с электродов.

В координатах $\lg \gamma - 1/T$ зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ описывается прямой линией, наклон которой характеризует энергию активации переноса заряда. При T_c происходит резкое возрастание электропроводности (излом на прямой). Это связано с повышением подвижности звеньев и

сегментов макромолекул, со снижением энергии активации переноса заряда при $T > T_c$. С повышением внешнего давления значение ионной проводимости полимеров повышается, а электронной понижается.

Повышение полярности полимера приводит к росту вклада в общую проводимость электронной составляющей и повышению суммарной проводимости.

Электрическая проводимость существенно зависит от состава полимерной композиции, например от наличия наполнителей и пластификаторов.

Наполнение полимеров электропроводящими наполнителями (графит, электропроводящий ТУ, металлические порошки и т.п.) повышает электрическую проводимость диэлектриков. Электропроводность будет зависеть от содержания наполнителя, размера его частиц и физико-химических свойств его поверхности, распределения наполнителя в полимере. Пластификаторы уменьшают вероятность контакта наполнитель-наполнитель и тем самым снижают проводимость наполненных полимеров.

Механизмы электропроводности (ЭП) полупроводниковых полимеров

Механизм ЭП полупроводниковых полимеров может быть зонным, туннельным и механизмом перескоков ($\gamma_v = 10^{-9} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

Зонный механизм заключается в следующем. Электроны атомов обладают определенными значениями энергии. Наивысший энергетический уровень – зона, в которой находятся электроны, называется валентной. Наряду с разрешенными зонами существуют так называемые запрещенные, соответствующие тем значениям энергии, которыми электрон не может обладать. Для перехода с одного энергетического уровня на другой электрон должен преодолеть запрещенную зону. В металлах валентная зона не полностью заполняется электронами, что позволяет электрону легко переходить с заполненных уровней на свобод-

ные той же зоны, что и обуславливает хорошую электропроводность металлов.

В диэлектриках и полупроводниках валентная зона заполнена полностью и для протекания тока необходимо, чтобы электроны проникли в зону, свободную от них (зону проводимости). При переходе электрон должен преодолеть энергетический барьер ΔU_z (запрещенную зону). Полупроводник отличается от диэлектрика меньшей шириной запрещенной зоны, т.е. меньшей $\Delta U_z \approx 2 \div 3$ эВ.

Для преодоления этого барьера электрон должен получить извне дополнительную энергию в виде тепла, кванта света, действия высокого напряжения.

Покидая заполненную валентную зону, электроны оставляют в ней свободные энергетические уровни, называемые «дырками». Появление «дырок» создает возможность перехода на них электронов с более низких энергетических уровней, что эквивалентно перемещению «дырок» в обратном направлении.

В полупроводниках с ростом температуры резко возрастает число носителей тока, которое тем больше, чем меньше ширина запрещенной зоны.

Зонный механизм проводимости характерен для полупроводников с низким сопротивлением и высокой подвижностью носителей тока.

Туннельный механизм ЭП обусловлен вероятностью безактивационного перехода (просачивания) электронов через энергетический барьер. Этот механизм характерен для полупроводников с очень высокой подвижностью носителей тока.

Механизм перескоков предусматривает проводимость электрического тока путем перескоков носителей с одного уровня на другой и проявляется в системах с высоким сопротивлением и низкой подвижностью носителей тока $[\approx 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})]$.

ЭП растет с повышением температуры, но это связано с не увеличением концентрации носителей тока, а с по-

вышением их подвижности (в сотни и тысячи раз до $10\text{-}100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$). Механизм перескока определяется химическим строением макромолекул и НДС, определяющей уровень взаимодействия. Для макромолекул с сопряженными связями вдоль цепи характерен механизм перескоков, согласно которому ток переносится путем активационных перескоков из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическим барьером из участков, не имеющих сопряженных связей. Переход электрона внутри полисопряженной области осуществляется практически безактивационно. С ростом температуры повышается подвижность носителей и электрическая проводимость растет.

С повышением числа кратных связей в макромолекуле энергия активации ΔE_3 уменьшается до определенного предела по числу связей.

ЭП в таких соединениях достаточно велика вдоль макромолекулы, но в перпендикулярном направлении она существенно ниже из-за высокого межмолекулярного энергетического барьера.

Если НДС способствует к повышению компланарности расположения двойных связей, то ΔE_3 уменьшается и проводимость растет. Это объясняет рост проводимости с повышением ориентации и с повышением давления.

Среди полимерных полупроводников имеются полимеры с комплексами переноса зарядов (КПЗ), характеризующиеся высокой проводимостью как вдоль макромолекулы, так и между макромолекулами. Перенос тока в них осуществляется преимущественно по зонному механизму с невысокой шириной запрещенной зоны ($\approx 0,1\div 0,3 \text{ эВ}$). К полимерным КПЗ относятся системы с высокоразвитым донорно-акцепторным взаимодействием.

Как правило, роль доноров электронов выполняют мономерные звенья. При донорно-акцепторном взаимодействии электрон частично или полностью переходит с орбитали донора на орбиталь акцептора. Повышение до-

норно-акцепторного взаимодействия приводит к уменьшению расстояния между компонентами и росту ЭП.

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

В отсутствии внешнего электрического поля заряженные частицы распределены статистически и результирующий электрический момент равен нулю. Под действием внешнего электрического поля равновесие нарушается и возникает электрический момент, т.е. наступает поляризация.

Поляризации (Р) представляет собой сумму двух составляющих: деформационной $P_{\text{деф}}$ и ориентационной $P_{\text{ор}}$.

$P_{\text{деф}}$ — это поляризация за счет деформаций электронных оболочек, смещения атомных ядер или ионов.

$P_{\text{ор}}$ — это поляризация за счет ориентации слабосвязанных ионов внутри диэлектрика или постоянных диполей, характеризующихся постоянным дипольным моментом.

Роль диполей в полимере обычно выполняют полярные заместители, связанные ковалентными связями с основной цепью макромолекулы или с боковыми группами. Химическая структура, конформация и конфигурация макромолекулы оказывает влияние на величину дипольного момента.

Основным видом поляризации полимерных диэлектриков является ориентационная, но определенный вклад вносит и деформационная составляющая.

Деформационная поляризация устанавливается достаточно быстро ($10^{-14} \div 10^{-12}$ с); ориентационная же в течение определенного времени. Это явление получило название диэлектрической релаксации.

Диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов меньше в среде материала (полимера) по сравнению с вакуумом.

В твердых телах, а значит, и в полимерах, соседние молекулы ограничивают подвижность диполей и процессы

ориентации молекул протекают медленно, скорость релаксационных процессов невелика и время релаксации достигает больших значений. За счет релаксационных процессов происходит необратимое рассеяние электрической энергии и превращение ее в тепло. Эти потери называются диэлектрическими потерями. Диэлектрические потери численно равны количеству тепла, выделяющегося в единице объема диэлектрика при прохождении электрического тока через него.

При отсутствии потерь энергии (идеальный диэлектрик) вектор тока опережает вектор приложенного напряжения на 90° . В реальном полимерном диэлектрике этот угол за счет рассеяния энергии меньше 90° на величину δ . Этот угол называется углом диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$).

Для полимеров характерны два механизма диэлектрической релаксации: дипольно-сегментальный (ДС или α -процесс), обусловленный ориентационными поворотами сегментов и проявляющийся при $T \geq T_c$, и дипольно-групповой (ДГ или β -процесс) связанный с ориентацией полярных боковых групп и проявляющийся при $T < T_c$.

Энергия активации ДГ процесса не превышает 5-15 кДж/моль, энергия активации ДС процесса поляризации на порядок выше (130-590 кДж/моль). Если полимер содержит несколько полярных групп, способных ориентироваться независимо друг от друга, то на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ появляются несколько перегибов, или несколько максимумов дипольно-групповых потерь $\text{tg } \delta$.

Диэлектрические потери в неполярных и малополярных полимерах незначительны и определяются электрической проводимостью диэлектрика. В полярных полимерах потери намного больше и влияние полярности проявляется через влияние ее на ДС и ДГ – релаксации. Чем выше полярность полимера, тем меньше подвижность звеньев, больше время релаксации и выше температура, при которой наблюдаются максимумы ДС и ДГ релаксации. Определяющее влияние на время релаксации оказывают число и

природа полярных групп, размеры заместителей, изомерия бокового радикала и другие факторы, увеличивающие меж- и внутримолекулярное взаимодействие. Время релаксации возрастает, а значит, растут диэлектрические потери при повышении содержания полярных групп в макромолекуле, их полярности, повышении объема заместителей и при образовании внутримолекулярных связей у боковых заместителей. При этом максимум $\text{tg } \delta$ сдвигается в сторону более высоких температур.

Существенное влияние на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери оказывает уровень НДС. Кристаллизация полимера приводит к упорядочению системы, возрастанию межмолекулярного взаимодействия и понижению доли полимера, способного к релаксации.

Введение пластификаторов, как правило, ухудшает диэлектрические свойства полимера. При хорошей совместимости пластификатора с полимером положение $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ смещается в сторону меньших температур с ростом содержания пластификатора. При ограниченной совместимости полимера с пластификатором смещение $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ происходит только до определенного предела.

Электрическая прочность

При повышении напряжения, приложенного к диэлектрику, наступает момент, когда при определенном значении напряжения $U_{\text{пр}}$ диэлектрик теряет свои электроизоляционные свойства, в нем образуется проводящий ток канал, т.е. наступает пробой. При пробое выделяется большое количество энергии, материал в области пробоя разогревается настолько, что расплавляется или загорается.

Различают электрическую прочность при постоянном и переменном напряжении, в однородном и неоднородном полях, а в зависимости от продолжительности действия напряжения – кратковременную и длительную. Приведем данные по кратковременной электрической прочности некоторых полимеров в однородном поле. Значение электри-

ческой прочности равно отношению пробивного напряжения $U_{пр}$ к толщине диэлектрика h : $E_{пр} = U_{пр}/h$. Данные прочности при 298К и переменном поле частотой 50 Гц (табл.8).

Таблица 8

Величина электрической прочности некоторых полимеров

| Полимер | $E_{пр}$ (МВ/м) |
|-----------------------------------|-----------------|
| Полиэтилен | 28 ÷ 40 |
| Полипропилен | 120 ÷ 180 |
| Поливинилхлорид | 45 ÷ 55 |
| Полистирол | 20 ÷ 25 |
| Полиэтилентерефталат | 350 ÷ 450 |
| Поликарбонат: | |
| аморфный | 21 ÷ 23 |
| кристаллический | 150 ÷ 200 |
| Полисилоксан | 15 |
| Бутадиен-нитрильный каучук сшитый | 15 ÷ 40 |

Механизмы разрушения полимеров в электрическом поле различны для различных полимеров: электронный, тепловой и пробой из-за газовых разрядов.

Электронный пробой характерен для малodefekтных материалов, которые не разогреваются при испытании. Полимер в стеклообразном или кристаллическом состоянии можно считать малodefekтным материалом, так как дефекты его «заморожены». Инжектируемые с электродов электроны в этом случае захватываются структурой полимера и остаются в ней. Электронная проводимость мала (взаимное действие электрон-электрон), в основном преобладает взаимодействие электронов с полимером. С повышением температуры это взаимодействие возрастает, и электрическая прочность таких материалов растет с повышением температуры. Однако практически с повышением температуры электрическая прочность мало меняется из-за возрастания подвижности макромолекул (размораживаются дефекты).

Тепловой пробой характерен для материалов сильно разогревающихся при приложении электрического поля. Вследствие нагрева растет проводимость и образец разогревается до тех пор, пока в каком-нибудь (наиболее дефектном) месте не произойдет пробой. Степень разогрева так же зависит от диэлектрических потерь, эффективности отвода тепла и наиболее значительна при переменном напряжении. Диэлектрические потери зависят от структуры полимера, а эффективность теплоотвода определяется теплопроводностью полимера и толщиной образца. Чем выше диэлектрические потери, хуже теплопроводность и больше толщина образца, тем при более низких значениях напряженности электрического поля произойдет пробой, т.е. тем ниже электрическая прочность.

Электрический пробой вследствие газовых разрядов происходит в диэлектриках, имеющих микродефекты в виде полостей, наполненных газом, например, воздухом (внутренний пробой), или в случае неплотности прилегания электродов к поверхности образцов (внешний пробой).

Электрическая прочность газов ниже электрической прочности твердых диэлектриков, поэтому при приложении высокого напряжения в первую очередь происходит электрический разряд в зазоре электрод-диэлектрик и в полостях внутри диэлектрика. Напряжение пробоя в газах определяется размером зазора и плотностью газа. При разряде развивается высокая температура и выделяется озон, что является причиной деструкции диэлектрика и приводит к снижению пробивного напряжения. Особенно опасны внутренние газовые пробои, приводящие к возникновению разветвленных эрозионных каналов от полости к электроду.

С ростом температуры электрическая прочность полимеров в переменном электрическом поле при любом механизме пробоя снижается: сначала до T_c или $T_{пл}$ происходит резкое ее уменьшение. Длительная электрическая прочность в значительной мере определяется интенсивно-

стью так называемого электрического старения, которое происходит под влиянием разрядов и связанного с ними повышения температуры, а так же озона. Старение заключается в необратимом изменении структуры полимера (химической деструкции). Старение приводит к росту электрической проводимости (за счет увеличения числа носителей тока), и пробой наступает при меньших значениях напряженности электрического поля. Такой пробой называется электрохимическим.

Время жизни диэлектрика $\tau_{ж}$ в постоянном поле зависит от температуры:

$$\tau_{ж} = \tau_0 \exp(\Delta W/kT),$$

где τ_0 – постоянная;

ΔW – коэффициент, для различных полимеров составляющий 0,5 - 2,0 эВ;

k – константа Больцмана.

Время жизни диэлектрика в переменном поле обратно пропорционально частоте приложенного поля.

Свойства полимерных электретов

В последнее время нашли широкое применение в нефтехимии новые материалы – диэлектрики, способные длительно сохранять заряд на поверхности после электризации, так называемые электреты.

Поверхностные заряды появляются под действием внешних факторов: электрического поля, облучения электронами, ионами и др. Свойства полимерных электретов характеризуются эффективной плотностью заряда $\sigma_{эф}$ и временем жизни электрета $\tau_{ж}$. Значения $\sigma_{эф}$ электретов составляют 10^{-9} - 10^{-7} Кл/см², а $\tau_{ж}$ – 3-10 лет и более.

По способу получения электреты разделяют на две группы. К первой относятся электреты, заряды которых обусловлены поляризацией диполей (термо-, хемо- и механоэлектреты), ко второй – электреты с инжектированными зарядами (корона- и электроэлектреты, технологические, радиационные).

Электреты первой группы обладают равными и разноименными по отношению к электроду зарядами на противоположных сторонах (гетероэлектреты), а электреты второй группы равными и одноименными зарядами (гомоэлектреты).

Термоэлектреты, например, получают следующим образом. Образец полимера нагревают до температуры поляризации $T_{\text{пол}}$, при которой реализуется высокая подвижность диполей и ионов ($T_{\text{пол}} > T_c$), прикладывают постоянное электрическое поле напряженностью $E_{\text{пол}}$ и выдерживают в этом поле в течении определенного времени $t_{\text{пол}}$. Затем образец охлаждают до температуры хранения T_x , при которой подвижность ионов и диполей незначительна или подавлена вообще (обычно это температура близкая к T_c или ниже ее). Если подвижность снизить за счет химического сшивания, то получают хемоэлектреты.

В результате механического воздействия на полимер получают механоэлектреты. Например, при сжатии полярных полимеров наряду с ориентацией макромолекул происходит их поляризация в направлении, перпендикулярном плоскости ориентации. Охлаждение в сжатом состоянии как бы замораживает диполь, и после снятия деформации получается заряженный электрет.

Электреты, получаемые при разрушении адгезионной связи между металлической подложкой и полимером (в том числе и неполярным) получили название технологических. В этих электретах образование зарядов обусловлено инъекцией носителей зарядов из металлической подложки. Электреты, полученные под действием пучка заряженных электронов, называются радиационными.

При нормальном давлении зависимость максимальной плотности заряда $\sigma_{\text{макс}}$ от толщины образца h описываются уравнением:

$$\sigma_{\text{макс}} = 100 \cdot \varepsilon_0 \left(200 + \sqrt{3\varepsilon/h} \right)^2,$$

где ε_0 – электрическая постоянная, равная 8,854 Ф/м;
 ε – диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = C/C_0$, C – емкость конденсатора, между обкладками которого помещен диэлектрик; C_0 – емкость конденсатора с вакуумом между обкладками).

Снижение давления и повышение влажности окружающей среды приводит к снижению эффективности зарядов.

Заряды на поверхности электретов распределяются с различной плотностью: $\sigma_{\text{эф}}$ растет от центра образца к краям образца.

Лекция 13

Растворы полимеров

Процессы взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями имеют большое значение при синтезе полимеров, их переработке и эксплуатации в различных жидких средах. В зависимости от степени диспергирования макромолекул полимера в растворителе могут образовываться истинные растворы и коллоидные системы. Ниже приведены основные признаки истинного раствора и коллоидной системы.

| <u>Истинные растворы</u> | <u>Коллоидные системы</u> |
|--|--|
| 1 Наличие сродства между компонентами | 1 Отсутствие сродства между компонентами |
| 2 Самопроизвольное образование | 2 Принудительное образование |
| 3 Молекулярная или ионная дисперсность | 3 Коллоидная дисперсность |
| 4 Термодинамическая устойчивость | 4 Термодинамическая неустойчивость |
| 5 Увеличение степени дисперсности во времени | 5 Уменьшение степени дисперсности во времени |
| 6 Агрегативная устойчивость | 6 Агрегативная неустойчивость |
| 7 Однофазность | 7 Двухфазность |
| 8 Отсутствие поверхности раздела | 8 Наличие поверхности раздела |
| 9 Обратимость | 9 Необратимость |

Истинные растворы полимеров

Если между макромолекулой полимера и молекулами низкомолекулярного компонента есть сродство, то при контакте друг с другом без затрат внешней энергии они начинают самопроизвольно диспергироваться друг в друге, что приводит к постепенному увеличению степени дис-

персности до молекулярной или ионной. Самопроизвольное растворение, при P и $T = \text{const}$, сопровождается уменьшением свободной энергии и ростом энтропии. При этом образуется однофазная система, в которой отсутствует поверхность раздела.

В истинном растворе в результате взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом образуются ассоциаты, обратимо разрушающиеся под влиянием теплового движения. Это обуславливает возможность обратимых изменений свойств раствора при изменении внешних условий. Истинный раствор можно нагреть, охладить, разбавить, сконцентрировать, но при заданных температуре, давлении и концентрации раствора, его свойства и структура будут одними и теми же независимо от способа приготовления. Равновесие, не зависящее от пути его достижения, называется истинным.

Свойства и структуры коллоидных систем, как правило, зависят от способа их приготовления. Из любого полимера в зависимости от его сродства к той или иной жидкости, можно получить истинный раствор или коллоидную систему. Так, натуральный каучук самопроизвольно растворяется в алифатических углеводородах, полистирол – в бензоле. При этом образуются истинные растворы. Но эти же полимеры не могут самопроизвольно растворяться в воде или метаноле – в этих жидкостях они образуют коллоидные системы.

Вследствие огромной разницы в размерах макромолекул полимера и молекул растворителя имеется ряд особенностей в сравнении с низкомолекулярными растворами: явление набухания; высокая вязкость даже разбавленных растворов; ряд отклонений от классических законов и уравнений термодинамики.

Набухание полимеров

При слитии полимера с растворителем молекулы растворителя из-за малой величины первые проникают в фазу полимера, а макромолекулы за это время не успевают пе-

рейти в фазу растворителя. По этой причине полимер, прежде чем раствориться, набухает. Молекулы растворителя, проникая между элементами НДС, вызывают межструктурное набухание; если же проникновение идет между макромолекулами полимера, то происходит внутриструктурное набухание. Набухание сопровождается увеличением массы полимера, его объема и изменением структуры. Между макромолекулами полимера и диффундирующего в него растворителя происходит взаимодействие, которое называется сольватацией. Проникновение начинается с областей наиболее рыхлой упаковки по механизму капиллярного всасывания.

Скорость проникновения растворителя от поверхности вглубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, температуры и других условий процесса.

Из-за того что на начальной стадии набухания поверхностные слои полимера обогащены растворителем, а внутренние – нет, в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв участков наиболее напряженных макромолекул.

Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Степень набухания, после которой начинается растворение, должна быть достаточной для полной сольватации макромолекул и их отделения от остальной массы набухающего полимера. В результате диффузии макромолекулы равномерно распределяются по всему объему растворителя и в конце растворения образуют однофазную гомогенную систему.

Кинетика неограниченного набухания полимеров показана на рис.36.

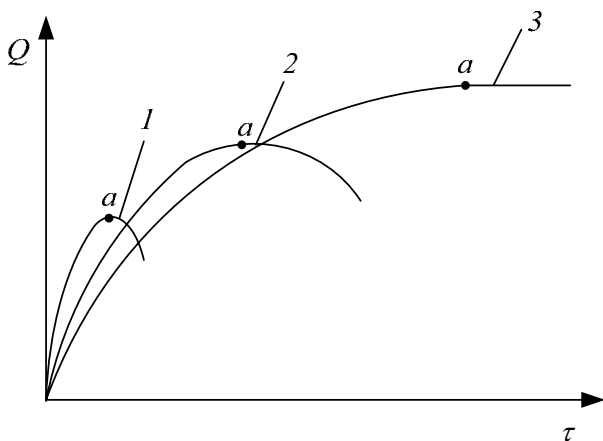


Рис. 36. Зависимость степени набухания полимера от времени:

1 – полимеры неразветвленные или с невысокой молекулярной массой;

2 – полимеры с высокой молекулярной массой или разветвленные;

3 – полимеры с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием.

В точке «а» скорость растворения становится равной скорости набухания и некоторое время степень набухания не изменяется. За точкой «а» скорость растворения начинает превышать скорость набухания.

При очень высокой молекулярной массе или при сильном межмолекулярном взаимодействии некоторые полимеры (белки) растворяются крайне медленно и могут сохранять максимальную степень набухания в течении длительного времени, т.е. характеризуются ограниченным набуханием.

Ограниченное набухание – процесс взаимодействия полимера с низкомолекулярной жидкостью, не сопровождающийся растворением.

Оно наблюдается при невысоком термодинамическом сродстве полимера и растворителя, а также характерно для полимеров, макромолекулы которых соединены

прочными поперечными связями в пространственную сетку.

В случае редкосетчатых полимеров (резины) редкие поперечные связи между макромолекулами не затрудняют диффузию в него молекул растворителя. Сольватация молекул растворителя звеньев макромолекул снижает их подвижность, приводит к увеличению расстояний между ними, растяжению и распрямлению макромолекул, уменьшению энтропии системы, появлению сильных механических напряжений и разрыву некоторых перенапряженных участков; скорость набухания при этом уменьшается.

При определенном давлении набухания процесс прекращается; система переходит в равновесие, при котором увеличение энтропии вследствие перемешивания молекул растворителя и сегментов макромолекул равно уменьшению энтропии в результате растяжения сегментов.

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

Степень набухания характеризует увеличение массы (Q_M) или объема (Q_V):

$$Q_M = \frac{m_H - m_O}{m_O} \cdot 100\%; \quad Q_V = \frac{V_H - V_O}{V_O} \cdot 100\%,$$

где m и m_0 – масса исходного и набухшего полимера;

V и V_0 – объем исходного и набухшего полимера.

Скорость набухания рассчитывается:

$$v_M = \frac{m_2 - m_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta m_i}{\Delta \tau_i}$$

$$v_V = \frac{Q_2 - Q_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta \tau_i}$$

Форма кинетических кривых набухания зависит от структуры полимера, степени термодинамического сродства его к растворителю. При изменении внешних условий ограниченное набухание может перейти в неограниченное и наоборот.

При набухании полярных полимеров в полярных растворителях увеличение объема полимера обычно сопровождается уменьшением объема всей системы (суммы объема полимера и растворителя до набухания). Такое уменьшение объема системы называется контракцией. Это явление обусловлено ориентацией молекул растворителя и их более плотным расположением на поверхности макромолекул при сольватации, чем в растворе, а так же заполнением растворителем микропор внутри аморфных областей полимера.

При набухании полимерных материалов, в условиях сохранения постоянного объема полимера, внутри образца развивается очень высокое давление.

Набухание полимерных изделий приводит не только к увеличению их объема и размеров, искажению формы, но и к резкому снижению прочности.

Процесс набухания сопровождается разрушением межмолекулярных и водородных связей, разрыву макромолекул, появлению свободных радикалов (инициирование деструкции).

В ряде случаев, когда полимеры не набухают в растворителе, изделие из него под действием этого растворителя может разрушаться из-за вымывания пластификатора, стабилизаторов или каких-либо других компонентов. Действие растворителей усиливается под воздействием тепла, механических деформаций, различных факторов, интенсифицирующих процесс экстрагирования компонентов из изделий и их разрушение.

Термодинамика растворения

При самопроизвольном растворении полимера происходят следующие процессы: диффузия молекул растворителя в матрицу полимера; сольватация молекул растворителя на активных центрах макромолекул, распад НДС вследствие сольватации и ослабления межмолекулярного взаимодействия; отделение предельно сольватированных

макромолекул от поверхности набухшего полимера; диффузия сольватированных макромолекул из полимера в раствор.

Обязательное условие растворения – уменьшение свободной энергии системы при смешении компонентов. Особенностью растворения полимера является очень большая роль энтропии, так как введение растворителя в полимер повышает вероятность изменения конформации макромолекулы. Увеличение энтропии в результате перемешивания макромолекул и молекул растворителя определяется уравнением Флори-Хаггинса:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2),$$

где n_1 и n_2 – число молей компонентов;

φ_1 и φ_2 – их объемные доли.

Уменьшение свободной энергии $\Delta F_{\text{см}}$ возможно при условии, если в уравнении $\Delta F_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}$ величина $\Delta F_{\text{см}} < 0$. Это реализуется в нескольких случаях:

1. $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ – растворение экзотермическое и сопровождается увеличением энтропии. При этом энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными;

2. $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} < 0$ при условии $|\Delta \dot{I}_{\text{нi}}| > |\dot{\Delta} S_{\text{нi}}|$.

Растворение так же экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии из-за иммобилизации растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. Это наблюдается при растворении полярных полимеров в полярных растворителях;

3. $\Delta H_{\text{см}} > 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ при условии $\Delta \dot{I}_{\text{нi}} < \dot{\Delta} S_{\text{нi}}$ – растворение эндотермическое, сопровождается возрастанием энтропии; наблюдается в неполярных растворителях.

4. $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$ – растворение атермическое, сопровождается возрастанием энтропии.

Теплота смешения на единицу объема материала при данной концентрации связана с плотностью энергии когезии следующим уравнением:

$$\frac{\Delta \dot{I}}{V \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2} = \left[(\Delta E_1 / V_1)^{1/2} - (\Delta E_2 / V_2)^{1/2} \right]^2,$$

где ΔH – общая теплота смешения;

V – общий объем смеси;

φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов;

ΔE_1 и ΔE_2 – изменение энергии когезии в процессе смешения;

V_1 и V_2 – объемы компонентов.

Напомним, что отношение $\Delta E/V$ называется плотностью энергии когезии, а величина $(\Delta E/V)^{1/2}$ – параметром растворимости (δ).

Таким образом:

$$\Delta \dot{I} = V_1 \cdot V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Если $\delta_1 - \delta_2 = 0$, то $\Delta H = 0$, и при растворении основную роль играет энтропийный фактор.

В зависимости от степени термодинамического сродства растворителей к полимерам их подразделяют на термодинамически совместимые с полимером и несовместимые.

Количественную оценку термодинамического сродства компонентов друг к другу проводят по степени снижения в результате взаимодействия их химических потенциалов μ .

Химический потенциал μ_i равен приращению свободной энергии раствора данной концентрации ∂G при добавлении к нему бесконечно малого количества i -го компонента ∂n_i при P и $T = \text{const}$ и постоянном числе молей всех остальных компонентов n_i .

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

Процесс идет в направлении смешения компонентов, только в том случае, если $\Delta G < 0$, а величина химического потенциала компонента снижается при растворении ($\Delta \mu_i < 0$). Чем больше абсолютные значения этих величин, тем

больше термодинамическое сродство между компонентами, тем полнее идет процесс их взаимодействия.

Фазовое равновесие в системе полимер – растворитель

Основным законом фазового равновесия многокомпонентной системы является правило фаз Гиббса, которое устанавливает взаимосвязь между числом фаз Φ , числом компонентов в системе K и числом термодинамических переменных, определяющих состояние системы (давления, температуры, концентрации и т.д.), которые можно изменить произвольно, не вызывая изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая ее равновесия.

$$C = K - \Phi + 2.$$

В системах, в которых компоненты находятся только в жидком или в твердом состоянии, изменение давления незначительно сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным и уравнение Гиббса принимает вид:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Согласно этому уравнению, двухкомпонентная однофазная система имеет две степени свободы (состояние системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов). При наличии двух фаз двухкомпонентная система имеет лишь одну степень свободы. Это значит, что изменение температуры вызывает изменение концентрации обеих фаз. При некоторой температуре эти фазы могут слиться с образованием однофазного гомогенного раствора. Наоборот, однофазный гомогенный раствор при определенной температуре может расслоиться или разделиться на две фазы. Температура, при которой происходит расслоение, называется температурой фазового равновесия или фазового разделения ($T_{\text{фр}}$).

Раствор каждой концентрации имеет свою $T_{\text{фр}}$, зависимость которой от состава раствора называется кривой взаимного смещения или пограничной кривой, отделяющей область однофазных растворов от двухфазных.

При жидкостном расслаивании одна жидкая фаза расслаивается на две жидкие, при кристаллическом – из раствора выделяется компонент в виде кристаллической фазы. На рис. 37 представлены диаграммы фазового равновесия.

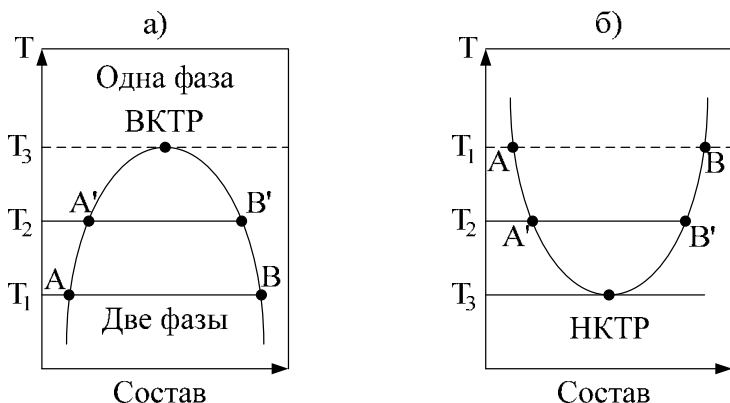


Рис. 37. Диаграмма состояния жидкость-полимер

Температура T_1 представляет собой температуру фазового расслаивания раствора, имеющего состав, характеризуемый абсциссами точек А и В. Температура T_2 – это температура фазового расслаивания раствора состава, определяемого положением точек А' и В'. Области между кривыми АА' и ВВ' и осью ординат – однофазны. В области между АА' и ВВ' – раствор двухфазен. Горизонтальные линии, пересекающие кривые взаимного смешения и соединяющие сосуществующие в равновесии фазы, называются нодами.

При повышении (а) или понижении (б) температуры длина нод уменьшается. При температуре T_3 ноды вырождаются в точку, называемую критической, и обе кривые (АА' и ВВ') сливаются в одну АА'ВВ', называемую бинодалью. Если точка наверху, то она называется верхней критической температурой растворения (ВКТР); если внизу – (НКТР).

Поскольку полимеры полидисперсные и в их растворах присутствуют макромолекулы различной степени дисперсности (что делает их многокомпонентными), ВКТР и НКТР полимерных растворов всегда сдвинуты в область малых концентраций, т.е. критическая концентрация растворов полимеров очень мала. Это объясняется огромной разницей в размерах макромолекул полимеров и молекул растворителя.

В зависимости от строения полимера и растворителя разбавленные растворы расслаиваются как при охлаждении, так и при нагревании.

При охлаждении расслаиваются с ВКТР: растворы полистирола в циклогексане и декалине, полиизобутилена в бензоле. Многие растворы полимеров расслаиваются при нагревании, т.е. обладают НКТР, которая может быть двух типов. Первый тип НКТР характерен для растворов, между компонентами которых образуются водородные связи, например, нитрата целлюлозы в этиловом спирте. НКТР этих растворов ниже температуры кипения растворителя. Второй тип НКТР характерен для растворов, компоненты которых характеризуются большой разницей в термических коэффициентах расширения. Вследствие этого при нагревании ассоциируют как молекулы растворителя, так и макромолекулы полимера, что приводит к расслаиванию системы. НКТР этих растворов выше температуры кипения растворителя. К ним относятся растворы полистирола в циклогексане, бензоле и этилбензоле; ацетата целлюлозы в ацетоне и др. Некоторые растворы полимеров одновременно обладают и ВКТР и НКТР (рис.38).

| | ВКТР, К | НКТР, К |
|---------------------------|---------|---------|
| Полистирол – циклогексан | 303 | 453 |
| Полиизобутилен – бензол | 296 | 433 |
| Поливинилацетат – метанол | 270 | 479 |
| ПВС – вода | - | 504 |

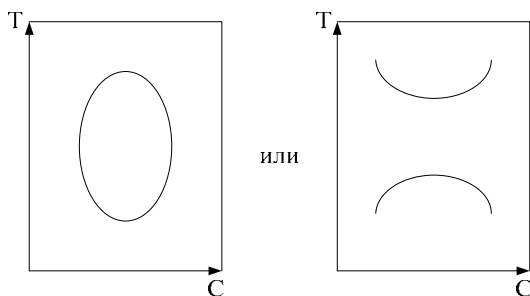


Рис. 38. Примеры фазовых диаграмм растворов полимеров, имеющих и ВКТР и НКТР

ВКТР и НКТР зависят от молекулярной массы полимера (рис.39).

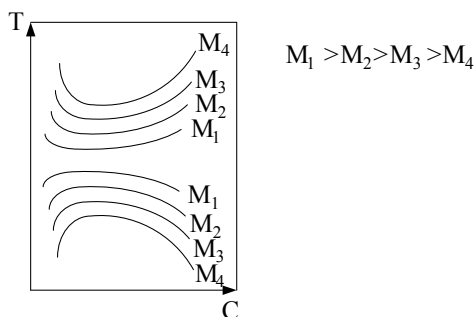


Рис. 39. Фазовые диаграммы растворов фракций полимера различной величины ММ.

С увеличением молекулярной массы ВКТР возрастает, а НКТР снижается, т.е. область гомогенного состояния растворов сокращается. Критическая концентрация и растворимость полимеров с ростом молекулярной массы понижается.

Расслаивание с ВКТР происходит при охлаждении системы и вообще при эндотермических процессах и возрастании энтропии; расслаивание с НКТР – при нагревании, при экзотермических процессах и при уменьшении энтропии.

Лекция 14

Свойства растворов полимеров

Различают разбавленные и концентрированные растворы.

Разбавленными называют растворы, в которых макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, превышающих их собственные геометрические размеры, т.е. не взаимодействия друг с другом.

Концентрация разбавленных растворов C должна быть $C < 1/[\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Концентрированными называют растворы, в которых $C > 1/[\eta]$ и макромолекулы растворенного полимера взаимодействуют друг с другом. Это приводит к резкому возрастанию вязкости. Концентрация таких растворов находится в пределах от долей процентов для длинных жестких цепей до 1% для гибких цепей низкой молекулярной массы. Результатом взаимодействия макромолекул в таких растворах является образование лабильных ассоциатов, состав которых непрерывно меняется. Средний период жизни полимерных ассоциатов значительно больше, чем у низкомолекулярных жидкостей, так как отрыв и присоединение сегментов макромолекул происходят гораздо медленнее, чем в случае молекул низкомолекулярных жидкостей.

Размеры ассоциатов и продолжительность их жизни зависят от температуры и концентрации раствора, строения полимера и растворителя. При повышении температуры увеличивается сегментальная подвижность макромолекул, что способствует распаду ассоциатов. Повышение концентрации, снижение температуры раствора приводят к повышению размеров и продолжительности существования ассоциатов. В определенных условиях возможно взаимодействие уже ассоциатов или соединение их «проходными» макромолекулами. В этом случае образуется пространственная сетка из взаимосвязанных ассоциатов. Например, концентрированные растворы ацетатов целлюлозы

представляют собой трехмерную сетку, в ячейках которой находится растворитель. Появление сетки приводит к аномалии их вязкости и другим специфическим свойствам, превращению жидких растворов в твердое состояние – студни или гели.

Коэффициент вязкости η растворов полимеров может быть определен в капиллярном вискозиметре и рассчитан по уравнению Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 L V} \cdot \tau,$$

где R и L – радиус и длина капилляра;

ΔP – разность давлений на концах капилляра;

V – объем раствора полимера в вискозиметре;

τ – время истечения раствора.

Обычно на практике пользуются удельной вязкостью:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau_i - \tau_0}{\tau_0},$$

где $\eta_{\tilde{n}}$, τ_i – вязкость и время истечения раствора полимера;

η_0 , τ_0 – вязкость и время истечения растворителя.

Отношение удельной вязкости к концентрации называется приведенной вязкостью $\eta_{\text{ред}} / \tilde{n}$.

Определяя $\eta_{\text{ред}}$ растворов полимеров с различной c , можно построить графическую зависимость $\eta_{\text{ред}} / \tilde{n}$ от c и экстраполяцией прямой к оси ординат найти значение характеристической вязкости $[\eta]$, т.е. вязкости раствора полимера при бесконечном растворении, когда макромолекулы можно рассматривать как обособленные, изолированные друг от друга:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{ред}} / \tilde{n})$$

Между характеристической вязкостью и молекулярной массой существует зависимость, описываемая уравнением Марка-Хаувинка-Куна

$$[\eta] = k \cdot M^{\alpha},$$

где k – постоянная, зависящая от температуры и природы полимера и растворителя;

α – показатель, характеризующий конформацию макромолекул в растворе.

Чем лучше полимер растворяется в жидкости, тем больше его уровень сольватации. Вследствие этого снижаются межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами, затрудняется их свертывание в компактные плотные клубки, что приводит к повышению вязкости растворов. В «плохих» растворителях сольватация слабо выражена и макромолекулы без затруднений образуют плотные клубки небольших размеров, что обуславливает понижение вязкости растворов.

Коллоидные системы

Наряду с растворами полимеров широкое применение находят и различные гетерогенные коллоидные системы, характеризующиеся коллоидной степенью дисперсности. Это означает, что частицы в таких системах представляют собой не отдельные макромолекулы, как в растворах, а их агрегаты. Эти агрегаты нерастворимы в жидкой среде, называемой дисперсионной средой, и образуют в ней отдельную дисперсную фазу.

В отличие от растворов полимеров особенностью дисперсных систем является их агрегативная неустойчивость: они легко разделяются на отдельные фазы – дисперсионную среду и дисперсную фазу. Разделение легко осуществить при помощи добавления электролитов; при изменении температуры и других факторов. Процесс разрушения коллоидной системы с выделением из дисперсионной среды дисперсной фазы называют коагуляцией, а выделившуюся дисперсную фазу – коагулятом (коагулюмом).

Неустойчивость объясняется большой, всегда положительной поверхностной энергией, сосредоточенной на межфазной поверхности раздела.

Изменения структуры коллоидных систем, приводящие к их разрушению, в различных условиях различны и зависят от соотношения и природы сил, действующих между диспергированными частицами. Это могут быть силы сцепления и силы отталкивания. Силы сцепления возрастают при сближении частиц, вызывая их слипание, коагуляцию. Поэтому устойчивость коллоидных систем резко падает при увеличении концентрации.

Сближению частиц препятствует отталкивание частиц, если они имеют одинаковый по знаку электрический заряд; образование сольватных оболочек, состоящих из молекул дисперсионной среды, поверхностно-активных веществ, играющих роль эмульгаторов, стабилизаторов и т.д.

Коллоидные системы образуются в результате перехода однофазного раствора в двухфазную систему при снижении температуры, введении нерастворителя или синтезе полимера в среде нерастворителя, а так же за счет диспергирования полимера в низкомолекулярном компоненте или низкомолекулярного компонента в полимере. Во всех случаях образуются гетерогенные системы с высоко-развитой поверхностью раздела фаз.

Дисперсии и эмульсии

По строению и степени дисперсности гетерогенные коллоидные полимерные системы подразделяют на дисперсии и эмульсии. Дисперсии и эмульсии – это устойчивые коллоидные системы с размером частиц $0,1 \text{ мкм} - 1 \text{ нм}$; дисперсная фаза в дисперсиях – твердая, в эмульсиях – жидкая. В состав этих систем входят три компонента: дисперсная фаза, дисперсионная среда, эмульгатор. Молекулы эмульгатора имеют полярные и неполярные участки, взаимодействующие с разными фазами.

В определенных условиях эмульсии могут самопроизвольно образовываться в двухкомпонентной гетерогенной системе без эмульгатора, например, в системе вода – фенол происходит самопроизвольное образование эмуль-

сии, термодинамически устойчивую. Это происходит потому, что межфазное натяжение настолько мало, что полностью компенсируется энтропийным фактором. Таким же свойством обладают коллоидные системы ПАВ и растворы полимеров. Добавление ПАВ вызывает сильное снижение поверхностного натяжения в системе, что способствует образованию термодинамически устойчивых в обычных условиях эмульсий.

Большинство эмульсий являются в обычных условиях термодинамически неустойчивыми. Для их стабилизации добавляют эмульгаторы, которые уменьшают работу образования новых поверхностей, т.е. облегчают диспергирование. Дисперсионная фаза может самопроизвольно диспергироваться с образованием микрочастиц размером 60-100 нм даже под действием теплового движения.

В отличие от растворов полимеров дисперсионные системы обладают низкой вязкостью даже при высокой концентрации, легко разрушаются при замораживании или действии электролитов, обладают незначительным осмотическим давлением.

Синтез многих полимеров осуществляется в эмульсии: это так называемые эмульсионные каучуки (бутадиен-стирольный, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный). Синтез же бутилкаучука может осуществляться как дисперсионным методом, так и в растворе.

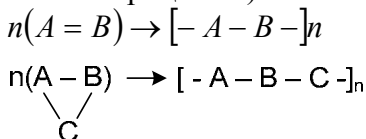
Лекция 15

Методы получения и химическая структура основных типов полимеров

В основе получения полимеров лежат два основных метода: метод полимеризации и метод поликонденсации. Начнем рассмотрение с реакций полимеризации, поскольку они лежат в основе промышленного получения большинства крупнотоннажных пластмасс и каучуков: полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиизопрена, полибутадиена, полихлоропрена и т.д.

Основные понятия о полимеризации

Полимеризация – это реакция образования макромолекулы путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру. Мономеры, участвующие в полимеризации, содержат либо кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $N=C=O$ и т.д.), либо циклические группировки (чаще всего гетероциклы):



Принципиальный механизм полимеризации еще в 30-х гг. установлен С.С. Медведевым и Г. Штаудингером.

Процесс полимеризации состоит из трех элементарных стадий: образования активных центров (инициирование), роста и обрыва цепи.

В зависимости от химической природы активного центра различают радикальную, ионную (катионную или анионную) и ионно - координационную полимеризации. В первых двух случаях активный центр представляет собой свободный радикал или ион соответственно, в последнем - поляризованный комплекс.

Стадия роста в большинстве случаев протекает как цепная реакция, особенностью которой является одновре-

менное развитие кинетической и материальной цепей. В результате многократных актов присоединения молекул мономера ко все более высокомолекулярному активному центру формируется полимерная цепь. Число активных центров на стадии роста не меняется. Число присоединившихся звеньев n , называемое степенью полимеризации, является мерой длины материальной цепи. Под длиной кинетической цепи понимают число элементарных актов присоединения, инициированных одним активным центром.

Обрыв материальной цепи может происходить по двум принципиально различным механизмам. Если одновременно с остановкой роста макромолекулы происходит гибель активного центра, то имеет место обрыв не только материальной, но и кинетической цепи. Возможна также остановка роста макромолекулы с одновременным переносом активного центра на другую частицу (молекулу мономера, растворителя, макромолекулу и т.д.). При этом кинетическая цепь сохраняется, и такие реакции получили название переноса (или передачи) цепи.

При наличии реакций переноса кинетическая цепь оказывается значительно длиннее материальной. Некоторые процессы полимеризации протекают практически без обрыва кинетической цепи до полного исчезновения мономера. Макромолекулы имеют на концах активные центры – это так называемые «живые» цепи.

Каждая стадия полимеризации характеризуется своей константой скорости: k_1 – инициирования; k_2 – роста цепей; k_3 – обрыва кинетических цепей; k_4 – переноса кинетических цепей.

Их соотношение определяет суммарную скорость полимеризации, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, а также природу концевых цепей.

При радикальной полимеризации $k_1 \ll k_2$ и таким образом суммарная скорость лимитируется скоростью

инициирования. Поэтому, несмотря на то что макромолекулы достигают высокой ММ за несколько секунд, для достижения высокой степени превращения мономера часто требуется несколько часов.

При ионной полимеризации, наоборот $k_1 > k_2$, вследствие чего ионная полимеризация протекает быстрее радикальной.

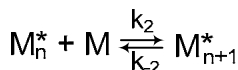
Термодинамика полимеризации

Самопроизвольное протекание полимеризации возможно, если изменение энергии Гиббса ΔG при этом будет отрицательным.

$$\Delta G = G_{\text{полимера}} - G_{\text{мономера}} < 0$$

$$\Delta G = (H_{\text{полимер}} - H_{\text{мономер}}) - T(S_{\text{полимер}} - S_{\text{мономер}}) = \Delta H - T\Delta S$$

При $\Delta G = 0$ в системе устанавливается равновесие:



где M_n^* - растущая макромолекула с степенью полимеризации n ;

M - молекула мономера.

При этом скорости прямой и обратной реакции равны:

$$k_1 [M_n^*] [M] = k_2 [M_{n+1}^*]$$

$$k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[M_{n+1}^*]}{[M_n^*] \cdot [M]}$$

При высоких степенях полимеризации $[M_{n+1}^*] \approx [M_n^*]$ и $k_p = [M]_p^{-1}$

$[M]_p$ - равновесная концентрация мономера.

Таким образом, условием установления равновесия полимеризация – деполимеризация является достижение определенной равновесной концентрации мономера, абсолютное значение которой зависит от температуры процесса.

$$\Delta G = 0, \text{ т.е. } \Delta H = T\Delta S$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{\text{Предельная}}{\Delta S} = \frac{\Delta H}{\Delta S^0 + R \ln[M]}, \quad \text{температура полимеризации}$$

где S^0 – энтропия полимеризации в стандартном состоянии при единичной концентрации мономера.

Для некоторых мономеров деполимеризация возможна уже при довольно низких температурах: полиизобутилен – 175° С; поли α – метилстирол – 67° С.

Получено уравнение, позволяющее предсказать при какой температуре скорость полимеризации максимальна:

$$\frac{1}{T_{\text{max}}} - \frac{1}{T_{\text{пр}}} = - \frac{R \ln \left(1 - \frac{\Delta H}{E_p} \right)}{\Delta H},$$

где E_p – энергия активации реакции роста цепи.

Неравновесная полимеризация протекает при $\Delta G < 0$. Это условие может выполняться при различных соотношениях ΔH и ΔS . Например, при полимеризации непредельных мономеров $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$.

Поскольку $\Delta H = \Delta U - p\Delta V$, а изменением объема при полимеризации можно пренебречь, то $\Delta H \approx \Delta U$, т.е. энтальпия связана с изменением внутренней энергии при полимеризации.

В случае этилена изменение ΔU можно подсчитать:

$$\text{теплота полимеризации} \rightarrow Q_p = 2E_{C-C} - E_{C=C} \approx 95$$

кДж/моль

$$\Delta H = - Q_p = -95 \text{ кДж/моль}$$

Наличие заместителей вызывает определенные стерические затруднения при присоединении молекулы мо-

номера к активному центру, так $|\Delta H|$ уменьшается в ряду: этилен, пропилен, изобутилен.

Если заместители при двойной связи обладают заметным индукционным эффектом, это приводит к снижению (для электроположительных) или увеличению (для электроотрицательных) теплового эффекта полимеризации.

При полимеризации циклических соединений не происходит изменения природы химических связей, поэтому тепловой эффект полимеризации связан с напряженностью цикла: Q_p для этиленоксида 104,6 кДж/моль, Q_p для ϵ – капролактама – 16 кДж/моль. Более низкий тепловой эффект при полимеризации ϵ – капролактама связан с значительно меньшей величиной энергии напряжения его циклической структуры.

Очень часто полимеризация сопровождается различными физическими процессами (растворение, кристаллизация, комплексообразование и т.п.), вносящими определенный вклад в изменение энтальпии и энтропии процесса.

Например, газообразный этилен переходит в кристаллический ПЭ, поэтому в суммарное тепловыделение входит теплота полимеризации и тепловой эффект конденсации газа и кристаллизации ПЭ.

Далее при расчете ΔH необходимо учитывать образование водородных связей, если таковые появляются. Если полимеризация идет в эмульсии, то надо учитывать теплоту эмульгирования. Если при полимеризации происходит набухание полимера, то теплота набухания также вносит некоторую поправку в тепловой эффект полимеризации.

Изменение энтропии при полимеризации складывается из трех составляющих: изменения энтропии поступательного движения молекул, вращательного движения молекул и групп атомов, и колебательного движения молекул. Основной вклад в ΔS вносит энтропия поступательного движения. При полимеризации ненасыщенных мономеров ΔS всегда отрицательно, поскольку снижается свобода

движения молекул мономера и возрастает степень упорядоченности системы.

Для этиленовых мономеров $\Delta S = -(105 \div 125)$ кДж/моль·К.

Превращение циклического мономера в линейный полимер заметно повышает свободу внутреннего вращения, поэтому полимеризация может сопровождаться возрастанием энтропии: этиленоксид $-\Delta S = 174$; ϵ – капролактam $= 4,6$ кДж/моль·К.

Радикальная полимеризация

По радикальному механизму полимеризуется большинство мономеров, имеющих двойные связи углерод-углерод. Молекула этилена полимеризуется с трудом из-за своей симметричности, а значит, отсутствия поляризации двойной связи. Полиэтилен низкой плотности полимеризуется только при 200°C и $P=147$ МПа.

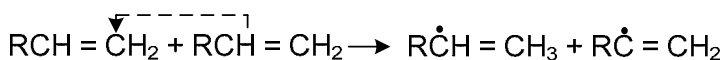
Наличие несимметричных и не очень громоздких заместителей приводит к поляризации 2-ой связи и облегчает полимеризацию.

Наличие заместителей в молекулах гомологов 1,3-бутадиена оказывает более сложное влияние на активность мономера. Введение малополярных заместителей к первому или четвертому углеродному атому значительно снижает активность мономера, тогда как эти же заместители у второго или третьего атома углерода несколько повышают активность мономера. Наибольшей активностью обладают мономеры, содержащие полярные группы у средних атомов углерода.

Способы инициирования радикальной полимеризации

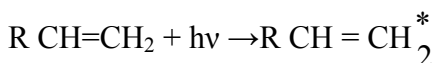
Термическое инициирование заключается в нагреве мономеров, однако только стирол и метилметакрилат полимеризуются при нагревании в 100°C . По Уоллингу монаорадикалы, способные в дальнейшем полимеризоваться,

являются продуктом непосредственного взаимодействия молекул мономера:

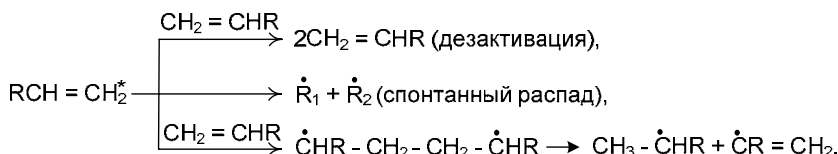


При термическом иницировании получают полимеры с высокими диэлектрическими и оптическими свойствами, однако молекулярная масса таких полимеров невысока.

Фотохимическое иницирование заключается в облучении мономеров ультрафиолетом в диапазоне 250-360 нм.



Возбужденные молекулы далее либо дезактивируются, либо спонтанно переходят в бирадикальное состояние, либо в дальнейшем бирадикал распадается на свободные радикалы.



Эффективность фотоиницирования возрастает при совпадении длины волны ультрафиолета с волной поглощения мономера.

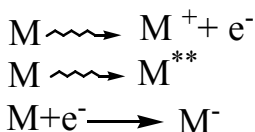
Так как энергия активации фотоиницирования очень низка, то некоторые мономеры полимеризуются при отрицательных температурах - винилиденхлорид при -35°C . Возрастание температуры не приводит к росту числа радикалов, но увеличивается скорость роста макромолекул. По этой причине только при фотополимеризации при возрастании температуры возрастает степень полимеризации.

После прекращения облучения полимеризация продолжается еще некоторое время (пост-эффект). Иногда в систему вводят специальные вещества, сильнее поглощающие свет (бензофенон), чем мономер. В качестве ис-

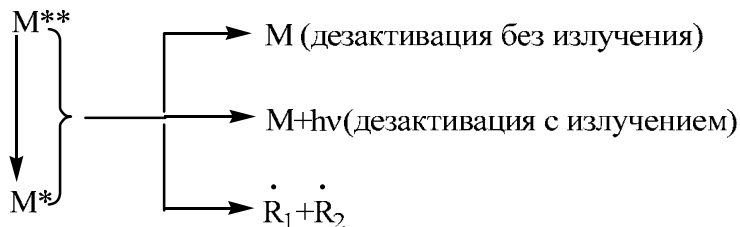
точников света сейчас используют лазеры, обладающие большой мощностью. С помощью фотополимеризации наносят тонкие полимерные покрытия на металлы, дерево, бумагу.

Радиационно-химическое инициирование заключается в облучении мономеров γ и рентгеновскими лучами, ускоренными электронами и ионами.

Так как энергия облучения здесь выше чем при облучении ультрафиолетом, то может происходить ионизация молекул мономера и (или) сильное их возбуждение



Возбужденные молекулы мономера претерпевают различные превращения:



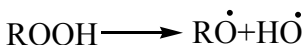
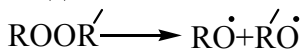
Следовательно, возможно три вида активных центров: катионы, анионы и радикалы; а значит и возможно три механизма полимеризации. При умеренных температурах и в инертных растворителях преобладает радикальная полимеризация. При пониженных температурах активность радикалов резко снижается, а время жизни ионов возрастает. Поэтому вероятность осуществления ионной полимеризации возрастает. У радиационного и фотохимического инициирований имеются общие черты: невысокий выход свободных радикалов, существенное ускорение инициирования в присутствии многих растворителей, низкая энергия активации.

Химическое инициирование является наиболее распространенным способом радиационной полимеризации. В качестве инициаторов используются неорганические вещества пероксидного характера, органические пероксиды и гидропероксиды, азо- и диазосоединения, ди- и полисульфиды, металлоорганические соединения. С повышением температуры распад всех инициаторов ускоряется. Эффективность химического инициирования в большинстве случаев составляет $0,6 \div 0,7$. Существенное влияние на эффективность инициирования оказывает эффект клетки (ЭК). Сущность ЭК объясняется уменьшением числа свободных радикалов в жидкой фазе из-за сравнения с газовой фазой. Если радикалы образуются в газовой фазе, то они сейчас же разлетаются на расстояние свободного пробега. В жидкой фазе из-за высокой вязкости среды образовавшиеся радикалы некоторое время находятся на близком расстоянии из-за окружения молекул среды: мономера, растворителя. Это приводит к частичной рекомбинации радикалов в клетке и снижению эффективности инициирования.

При образовании полимера выход из клетки радикалов может уже осуществляться через передачу на макромолекулы, а это приводит к появлению разветвлений.

Если при инициировании образуется не пара радикалов, а один, как, например, при окислительно-восстановительном инициировании, то ЭК отсутствует.

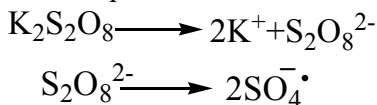
Наиболее часто в промышленности в качестве источников свободных радикалов используют органические пероксиды и гидропероксиды.



Из неорганических пероксидов находят применение пероксид водорода и соли надсерной кислоты (персульфаты). Персульфаты калия и аммония применяются при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом, α -

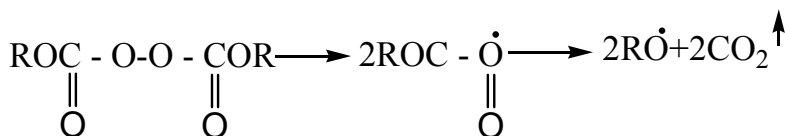
метилстиролом, акрилонитрилом (48-50° C), при полимеризации хлоропрена (~ 30° C).

В водной среде идет распад:



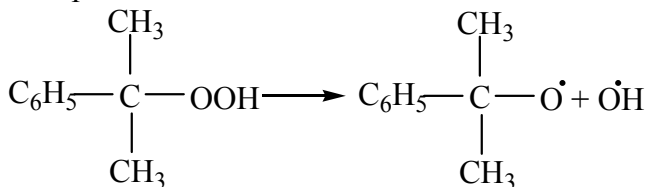
Ион-радикалы инициируют полимеризацию, что доказывается наличием сульфатных групп в макрорадикалах.

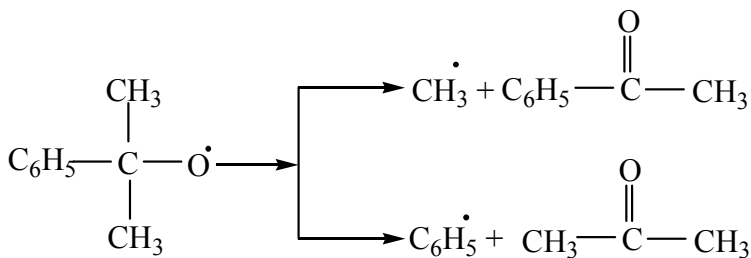
Близкими по химической природе к пероксодисульфатам являются эфиры пероксодикарбоновой кислоты (распад ~ 30-40° C).



В инициировании участвуют в основном карбоксирадикалы, активность которых заметно возрастает в присутствии нитроксильных радикалов, играющих роль катализаторов.

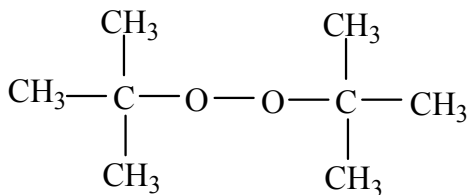
Органические гидропероксиды ROOH, где R - алифатический или ароматический радикал, самый распространенный тип инициатора (разложение 40-150° C): гидропероксид изопропилбензола:





Диметилфенил карбинольный радикал

Из органических пероксидов наиболее распространен ди-третбутилпероксид (распад 135-145° С):

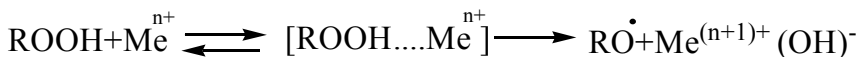


Существенным недостатком большинства химических инициаторов является необходимость проведения полимеризации при повышенных температурах. Между тем, понижение температуры полимеризации приводит к улучшению технических свойств большинства полимеров, в частности каучуков. При введении в систему наряду с основным инициатором – окислителем - достаточно эффективных восстановителей свободные радикалы образуются при более низкой температуре (~ 5° С). Честь этого открытия принадлежит Долгоплову (1938 г.)

Лекция 16

Окислительно-восстановительные системы первого типа

Характерной чертой систем первого типа является образование одного свободного радикала при окислительно-восстановительной реакции. Функции окислителя выполняют пероксиды и гидропероксиды, а функции восстановителя – соли металлов переменной валентности низшей степени окисления.

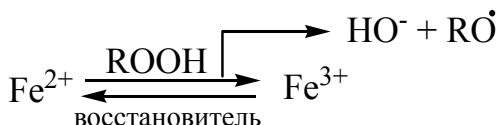


(Me = Cu, Co, Mn, Fe и др.)

Fe^{2+} используется в виде этилендиаминтетраацетата (комплекс Fe^{2+} с ди- Na солью этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилон Б).

Чтобы снизить содержание соли железа в каучуке, т.к. они катализируют окислительную деструкцию, вводят еще дополнительно восстановители, способные при низкой температуре восстанавливать ионы металла из высшей степени окисления в низшую.

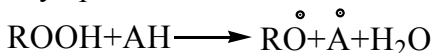
Схематически этот замкнутый цикл можно представить следующим образом:



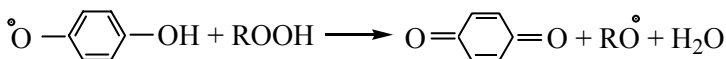
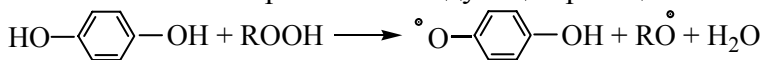
В качестве дополнительного восстановителя в промышленности используют ронгалит.

Окислительно-восстановительные системы второго типа

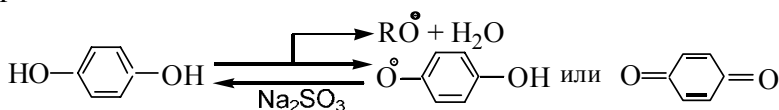
Они характеризуются тем, что бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов



Например, при использовании гидрохинона в качестве восстановителя протекают следующие реакции:



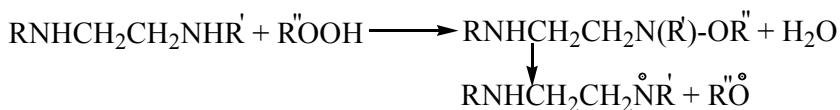
Так как образующийся бензохинон является ингибитором радикальной полимеризации, то в систему вводят еще дополнительный восстановитель, который переводит образовавшиеся семихиноидные радикалы и бензохинон в гидрохинон. Наиболее эффективным оказался сульфит натрия:



Окислительно - восстановительные системы третьего типа

Здесь образование радикалов не связано непосредственно с окислительно-восстановительной реакцией. В результате этой реакции получают промежуточные соединения, термически менее стойкие, нежели исходные продукты и легко распадающиеся на свободны радикалы при полимеризации.

Очень активны системы III типа с участием гидроксидов и полиэтиленполиаминов:



Такие системы не относятся к числу обратимых и могут инициировать полимеризацию при очень низких температурах (до -100°C)

Рост цепи

Рост материальной цепи при радикальной полимеризации происходит путем многократно повторяющегося присоединения молекул мономера к свободно радикальному активному центру. Его реакционная способность определяется степенью локализации облака неспаренного электрона на последнем атоме углерода.

В результате сопряжения или других взаимодействий с заместителями может происходить заметная делокализация облака неспаренного электрона, приводящая к снижению реакционной способности активного центра.

Реакции роста МК характеризуются сравнительно низкими значениями энергии активации и высокими константами скоростей реакций.

При комнатной температуре за 2 - 4 секунды к растущей МК успевает присоединиться 15-40 тыс. звеньев. Строение полимера определяется в каждом конкретном случае природой мономера и условиями его полимеризации. Можно представить 4 варианта присоединения несимметрично замещенного этиленового мономера к растущей цепи:

1. $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HR} + \text{CH}_2 = \text{CHR} \longrightarrow \sim \text{CH}_2 - \text{CHR} - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HR}$
ГОЛОВА К ХВОСТУ
2. $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HR} + \text{RCH} = \text{CH}_2 \longrightarrow \sim \text{CH}_2 - \text{CHR} - \text{CHR} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$
ХВОСТ К ХВОСТУ
3. $\sim \text{RCH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHR} \longrightarrow \sim \text{RCH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{HR}$
ГОЛОВА К ГОЛОВЕ
4. $\sim \text{RCH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{RCH} = \text{CH}_2 \longrightarrow \sim \text{RCH} - \text{CH}_2 - \text{RCH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$
ХВОСТ К ГОЛОВЕ

В любом случае структура концевго звена может быть двух типов:

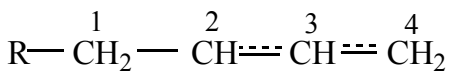


По сравнению с радикалом Б, в котором облако неспаренного электрона локализованного на углеродном атоме, в радикале А электронная плотность делокализована из-за сопряжения с заместителем. Так как радикал А обладает меньшей энергией Гиббса (более устойчив), то формирование полимеризационной цепи происходит преимущественно по типу «голова к хвосту».

Присоединение свободного радикала R^\bullet к молекуле диенового мономера (при синтезе многих эластомеров) также может привести к образованию двух типов радикалов:

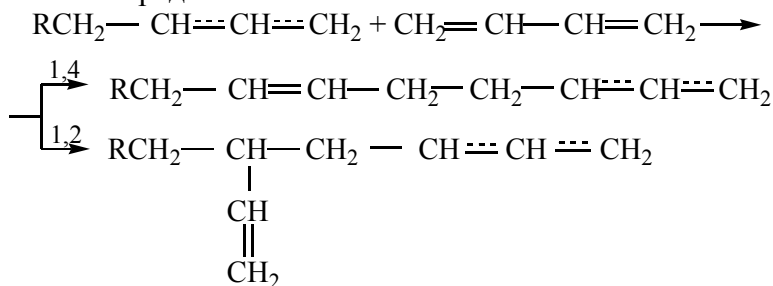


Радикал А обладает меньшей энергией Гиббса, так как облако неспаренного электрона сопряжено с π – электронами двойной связи, в то время как в радикале Б такое сопряжение невозможно и электронное облако оказывается локализованным. Поэтому более предпочтительно образование А



Его взаимодействие со следующей молекулой бутадиена может происходить с участием 4-го или 2-го атома аллильной группы. При этом в полимерной цепи образу-

ются звенья 1,4 или 1,2 соответственно и регенерируется аллильный радикал:



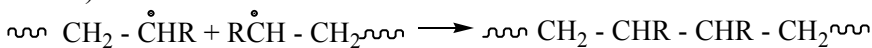
Практически при радикальной полимеризации образуются атактические полимеры, содержащие звенья всех видов. Это объясняется близостью энергии активации стадии роста цепи по различным направлениям. Например, энергии активации роста цепи 1,4 – положения равна 29,8, а в 1,2 – положении – 31,5 кДж/моль.

Обрыв цепи

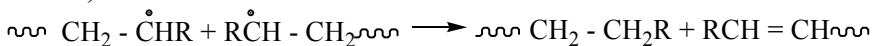
Прекращение роста макромолекулы (обрыв цепи) происходит в результате потери активного свободного радикала на конце цепи вследствие его изомеризации или под действием примесей.

Обрыв кинетической цепи может происходить по двум основным направлениям:

- а) реакции рекомбинации
- б) реакции диспропорционирования



б)

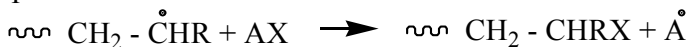


Рекомбинация имеет более низкие значения энергии активации (0-4,2 кДж/моль), чем диспропорционирование (12,6-16,8 кДж/моль), поэтому, как правило, она более предпочтительна.

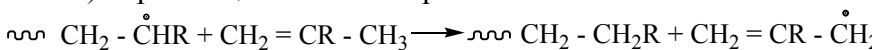
Скорость реакции обрыва сильно зависит от вязкости среды. С повышением вязкости среды скорость обрыва понижается, а скорость роста цепи меняется мало. По этой причине часто наблюдается ускорение скорости полимеризации при достижении определенной вязкости системы – **гель-эффект**.

Реакция обрыва материальной цепи может сопровождаться возникновением нового свободного радикала - **перенос цепи**. К числу таких реакций относятся:

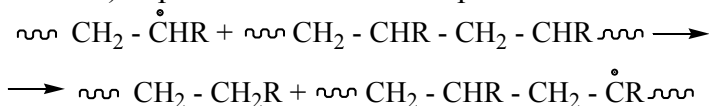
а) перенос кинетической цепи на растворитель или примеси



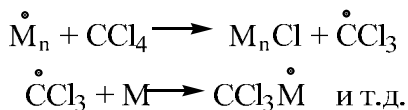
б) перенос цеп на мономер



в) перенос цепи на полимер



В реакции а) наиболее активными переносчиками цепи являются вещества, содержащие подвижные атомы водорода (или галогена). Реакции переноса цепи на растворитель или другие вещества используются в промышленности для регулирования ММ полимеров. Например, в присутствии CCl_4 в зависимости от его количества могут получаться полимеры с различной ММ, в том числе и олигомеры, имеющие на концах молекул реакционно-способные группы – **теломеры**.



В качестве таких регуляторов ММ полимеров применяют меркаптаны, органические дисульфиды серы и др. В присутствии регуляторов получают каучуки с меньшей ММ и разветвленностью, что улучшает их технологические свойства.

В присутствии некоторых веществ реакции переноса приводят к образованию радикалов с низкой реакционно-способностью, поэтому дальнейшие реакции роста цепи не развиваются, а протекает рекомбинация образовавшихся радикалов с другими, имеющимися в системе. Общая скорость полимеризации снижается. Такие вещества называют ингибиторами радикальной полимеризации, их вводят в мономер для предотвращения самопроизвольных реакций полимеризации в процессах его переработки или при хранении.

После исчерпания ингибитора начинается реакция полимеризации со скоростью характерной для неингибированного процесса (рис. 40, кривые 3,4). В случае неполной дезактивации активных радикалов полимеризация протекает без индукционного периода с пониженной скоростью (кривая 2).

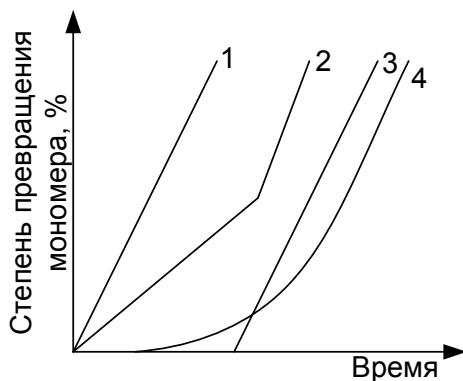
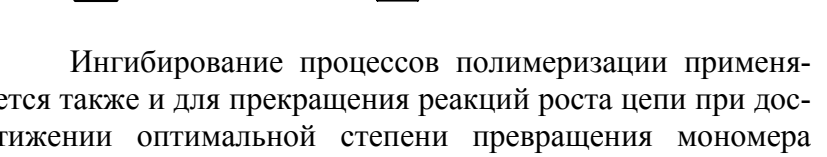
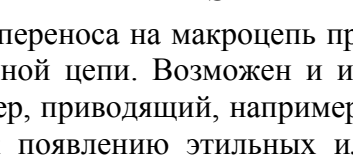


Рис. 40. Влияние ингибиторов на кинетику радикальной полимеризации:

1 — полимеризация без ингибитора; 2 — замедление полимеризации; 3 - идеальное ингибирование; 4 — реальное ингибирование.

Часто ингибитором полимеризации может быть кислород, способный присоединяться к свободным радикалам с образованием пероксирадикалов ROO^\bullet , которые могут иметь меньшую активность, чем радикалы R^\bullet .

$$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{=\text{O}+\text{R}\cdot} \text{RO}-\text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{O}} \quad \text{или} \quad \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})-\dot{\text{O}}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{Na} \\ \parallel \\ \text{S}$$
[illegible]

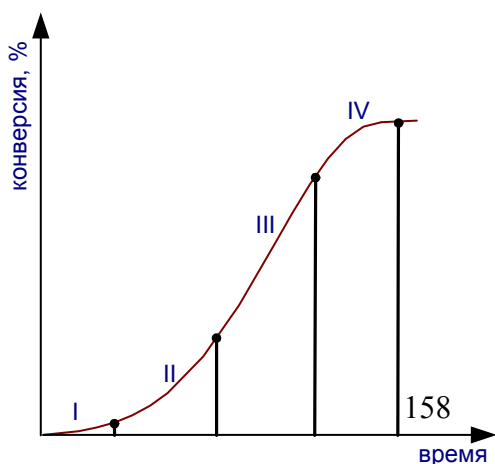
На каждые 100 метиленовых звеньев приходится одно разветвление, причем на одну бутильную группу приходится 2 этильные.

Крайне нежелательны реакции переноса на полимер при ω – полимеризации, приводящие к образованию мало-набухающего полимера сетчатой структуры. Их еще называют **губчатыми, ω – полимерами или попкорн-полимерами.** Зародыш полимеризации может возникнуть в любой части реактора, после чего частица ω – полимера разрастается с большой скоростью.

Лекция 17

Кинетический анализ радикальной полимеризации

Скоростью полимеризации можно управлять с помощью температуры: при повышении температуры на 10 °С скорость полимеризации увеличивается примерно в 2 раза. В промышленности СК этим приемом не пользуются, так как повышение температуры полимеризации приводит к развитию нежелательных побочных реакций, ухудшающих технологические свойства каучуков. На рисунке 41



приведена типичная кинетическая кривая радикальной полимеризации.

I – период ингибирования

II – период ускорения

III – стационарный период

IV – период замедления

Рис. 41. Типичная кинетическая кривая полимеризации

Скорость основных реакций, протекающих в системе, можно выразить при помощи следующих уравнений.

$$V_1 = K_1 [I] - \text{инициирование}$$

$$V_2 = K_2 [M^{\bullet}][M] - \text{рост цепи}$$

$$V'_3 = K'_3 [M^{\bullet}]^2 - \text{диспропорционирование}$$

$$V''_3 = K''_3 [M^{\bullet}]^2 - \text{рекомбинация}$$

$$V'_4 = K'_4 [M^{\bullet}][M] - \text{перенос цепи на мономер}$$

$$V''_4 = K''_4 [M^{\bullet}][L] - \text{перенос цепи на растворитель или регулятор}$$

$K_1, K_2, K'_3, K''_3, K'_4, K''_4$ - константы скоростей соответствующих реакций;

$[I], [M], [M^{\bullet}], [L]$ - концентрации инициатора, мономера, свободных радикалов и растворителя (регулятора).

К исчезновению свободных радикалов приводят реакции диспропорционирования и рекомбинации:

$$V_3 = V'_3 + V''_3 = (K'_3 + K''_3) [M^{\bullet}]^2 = K_3 [M^{\bullet}]^2$$

Мономер расходуется только в реакциях роста цепи и переноса цепи на мономер, но вклад последней в расход мономера настолько мал, что им можно пренебречь. Тогда суммарную скорость процесса полимеризации (равна уменьшению концентрации мономера в единицу времени) можно представить:

$$V = -\frac{dM}{dt} = K_2 [M] \cdot [M^{\bullet}]$$

В стационарном периоде скорость инициирования и обрыва цепей равны:

$$V_1 = V_3 \text{ или } K_1 [I] = K_3 [M^*]^2$$

$$\text{Отсюда: } [M^*] = \left(\frac{K_1}{K_3} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

Подставив $[M^*]$ в уравнение для скорости полимеризации, получим:

$$V = K_2 \left(\frac{K_1}{K_3} \right)^{1/2} [M] \cdot [I]^{1/2} = K_{эфф} [M] \cdot [I]^{1/2}$$

Это уравнение имеет хорошее экспериментальное подтверждение.

Средняя степень полимеризации рассчитывается как отношение скорости роста к сумме скоростей реакций обрыва материальных и переноса кинетических цепей.

$$n = \frac{V_2}{V_3' + 0,5V_3'' + V_4' + V_4''}$$

Коэффициент 0,5 введен для скорости рекомбинации, так как в результате этой реакции число макромолекул оказывается вдвое меньше, чем число макрорадикалов. Проведя соответствующие подстановки окончательно получим:

$$\frac{1}{n} = \frac{(1 + \lambda) \cdot (K_1 K_3)^{1/2}}{2K_2} \cdot \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + C_M + C_L \cdot \frac{[L]}{[M]},$$

где λ – доля макрорадикалов, гибнущих путем диспропорционирования;

$$C_M = K_4' / K_2; C_L = K_4'' / K_2$$

Из данного уравнения становится понятным, что с повышением константы переноса цепи на мономер C_M увеличивается, а значит, снижается средняя степень полимеризации.

Анализ влияния давления показывает, что повышение давления должно затормаживать реакцию инициирования и увеличивать скорость роста макромолекул.

Ниже приведены значения констант скоростей реакций инициирования K_1 и роста цепи K_2 при полимеризации этилена в зависимости от давления P :

| | | | | |
|---|------|-----|-----|-----|
| $P, \text{ МПа}$ | 50 | 100 | 150 | 175 |
| $K_1 \cdot 10^{13} \text{ мл}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | 17,3 | 5,8 | 4,8 | 4,4 |
| $K_2 \cdot 10^6 \text{ мл}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ | 1,2 | 1,8 | 2,6 | 2,9 |

Скорость реакций обрыва цепей с повышением давления обычно снижается, что связано с повышением вязкости системы и уменьшения подвижности макрорадикалов.

Ионная полимеризация

Ионная полимеризация – это реакция образования полимера, каждый акт которой сопровождается гетеролитическим разрывом связи в мономере. Разрыв двойной связи происходит под влиянием катализаторов ионной полимеризации, образующих ионы. Ионы катализатора, реагируя с молекулой мономера, переводят ее в состояние иона, и далее полимеризация идет по механизму цепных реакций. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи различают полимеризацию анионную и катионную. В первом случае атом углерода растущей цепи имеет отрицательный заряд (карбанион), во втором – положительный (карбокатион). Для реакции ионной полимеризации характерны следующие общие закономерности:

1) полимеризоваться могут как ненасыщенные мономеры, содержащие связи $C=C$, $C=O$, $C \equiv N$, так и циклические;

2) инициаторы полимеризации не только формируют активный центр, но и оказывают влияние на константы скорости роста и обрыва цепи, строение образующегося полимера;

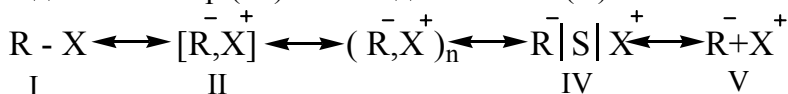
3) скорость полимеризации и строение полимера сильно зависят от природы среды;

4) часто не происходит обрыва кинетической цепи, то есть могут образовываться «живые» цепи;

5) ионная полимеризация по сравнению с радикальной характеризуется более низкими энергиями активации, что приводит к менее заметному влиянию температуры на скорость образования полимера.

Каждый тип ионной полимеризации является избирательным к типу мономера. В катионной полимеризации кроме гетероциклических соединений участвуют ненасыщенные мономеры с электронодонорными заместителями, а в анионных – с электроноакцепторными.

В зависимости от условий проведения полимеризации (полярность среды, сольватирующая способность растворителя, температура, концентрация АЦ) растущие центры могут находиться в виде ковалентного соединения (поляризованная молекула - I), контактных ионных пар (II), ассоциированных ионных пар (III), сольватно-разделенных пар (IV) и свободных ионов (V).



Если активный центр представляет собой поляризованную молекулу или контактную ионную пару, полимеризация возможна при условии преодоления мономером взаимодействия между основным ионом и противоионом.

Сольватация АЦ облегчает молекулам мономера доступ к основному иону и способствует повышению скорости роста цепи. В промышленности ионную полимеризацию, как правило, проводят в слабополярных растворителях (этилен- и метилхлориды, углеводороды: пентан и др.), чтобы не разрушать инициатор или не вступать с ним во взаимодействие с образованием комплекса.

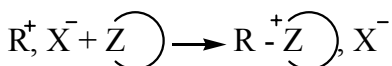
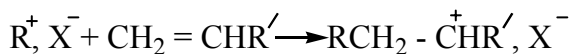
Наиболее высока скорость полимеризации, если активные центры представляют собой свободные ионы, поскольку они характеризуются повышенной плотностью заряда на основном ионе.

Катионная полимеризация, как правило, имеет более высокую скорость по сравнению с анионной из-за того, что карбокатион R_3C^+ имеет два вакантных места во внешней

оболочке, а карбанион R_3C^- имеет заполненную внешнюю оболочку.

Катионная полимеризация

По катионному механизму полимеризуются ненасыщенные углеводороды, альдегиды (формальдегид, ацетальдегид и др.), кетоны, сложные эфиры, циклические соединения. Диеновые углеводороды также могут участвовать в катионной полимеризации, но при этом наблюдаются побочные процессы циклизации и иногда возможно образование сшитых полимеров. Из циклических простых эфиров практически полимеризуются тетрагидрофуран и эпихлоргидрин. Из циклических формалей и ацеталей - триоксан (циклический тример формальдегида). Полимеры, полученные на его основе с добавлением этиленоксида (диоксаланы), представляют собой термостойкие пластмассы. Образование активного центра в общем виде можно представить в виде схем:



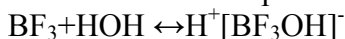
Инициаторами катионной полимеризации являются соединения, являющиеся акцепторами электронов или электронных пар (кислоты Льюиса): протонные кислоты ($HClO_4$, $Cl_3C COOH$, H_2SO_4 и др.); апротонные кислоты (галогениды металлов III-IV групп); соли карбония или оксония типа R_3C^+ , A^- и R_3O^+ , A^- и др.

В 1877 году А.М. Бутлеров наблюдал полимеризацию изобутилена, инициированную протонной кислотой.

Кислоты Льюиса общего вида MeX_n (где X – галоген, Me – B, Al, Ti, Sn), называемые еще катализаторами Фриделя-Крафтса, наиболее часто используются в промышленности. В неполярных средах кислоты Льюиса ассоциированы, а введение полярной добавки или слабополярного растворителя АН может привести к сольватации свободной кислоты Льюиса.

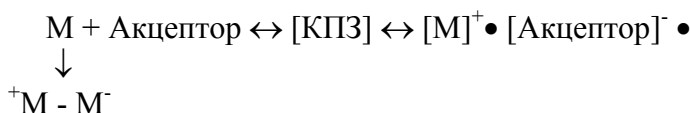
Преиницирование возможно по двум механизмам: первый связан с гетеролитическим расщеплением инициатора $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \rightarrow [\text{AlCl}_2]^+ [\text{AlCl}_4]^-$

Но значительно чаще АЦ формируется при бимолекулярной реакции кислоты Льюиса с протонодонорами:



Кроме воды, могут использоваться эфиры, спирты. Функцию протонодонора может выполнять растворитель: например, полимеризация изобутилена в метиленхлориде под действием AlCl_3 .

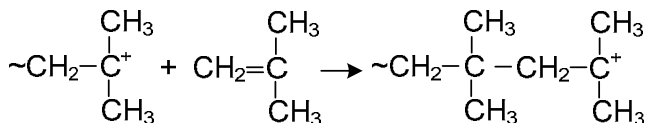
Иницирование катионной полимеризации может осуществляться также путем переноса электрона от мономера к акцептору: комплексы хлоридов переходных металлов с такими органическими лигандами, как антрацен, фенантрен, нафталин, нитросоединения, CCl_4 . Акцептор и мономер образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ), выделяющий катион-радикал мономера; последний после рекомбинации превращается в бикатион:



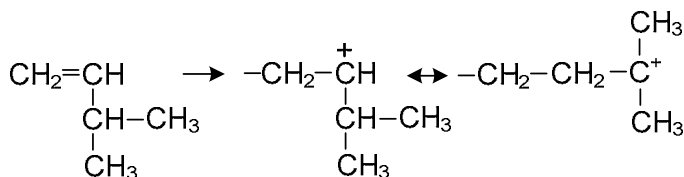
Катионная полимеризация ненасыщенных мономеров может проводиться при очень низких температурах под действием облучения.

Рост цепи. АЦ представляет собой электрофил, причем его электронодефицитность зависит от строения мономера: в ряду этилен, пропилен, изобутилен этилен дает самый активный АЦ.

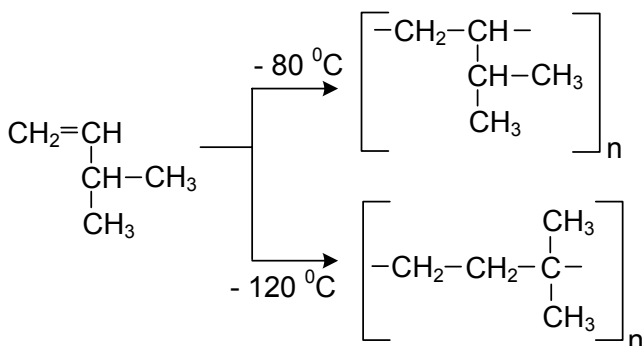
Полимеризация замещенных олефинов дает полимер по типу «голова к хвосту».



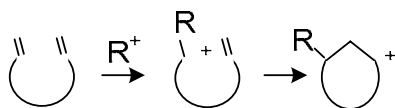
Рост цепи при катионной полимеризации может сопровождаться изомеризацией макроиона. Например, при полимеризации 3-метил-1-бутена наблюдается изомеризация термодинамически менее выгодных активных центров на вторичном атоме углерода в более стабильные третичные



Изомеризация сопровождается миграцией атома водорода, причем вероятность этого процесса возрастает с использованием низкой температуры. Так, из одного и того же мономера при различных температурах могут быть получены полимеры различной структуры

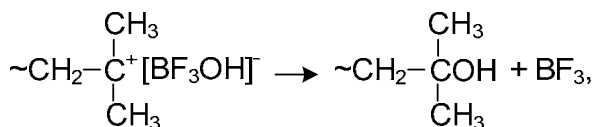


Изомеризационная полимеризация за счет сдвига связей в диеновом мономере может привести к образованию циклов (циклополимеризация)



Обрыв цепи. Обрыв цепи при катионной полимеризации может осуществляться разными путями:

1) путем захвата растущим макрокатионом аниона либо из состава противоиона

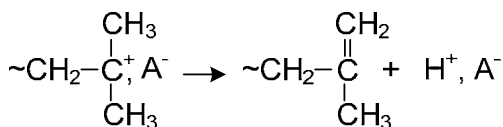


либо в реакциях с примесями, играющими роль доноров анионов



Это единственный при катионной полимеризации механизм обрыва кинетической цепи. Константа скорости реакции обрыва цепи значительно возрастает в неполярных средах.

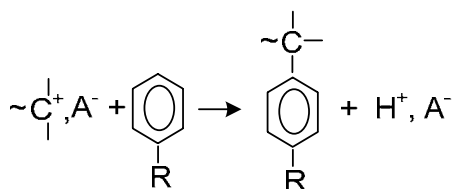
2) путем отщепления протона или другого катиона от растущей макромолекулы. При этом регенерируется АЦ



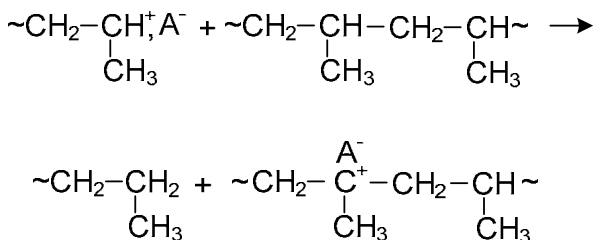
Это реакция переноса цепи на инициатор. Может быть перенос цепи через молекулу мономера. Перенос цепи на мономер при катионной полимеризации протекает легче, чем при радикальной, поэтому ММ полимера при катионной полимеризации ниже.

Константа переноса цепи зависит от природы катализатора и мономера, а также от полярности среды. Например, невозможно получить полимер этилена и пропилена высокой ММ при катионной полимеризации из-за большой константы переноса цепи на мономер.

3) путем переноса цепи на растворитель, особенно при использовании ароматических углеводородов:



4) путем переноса цепи на полимер путем переноса гидрид-иона H^- от макромолекул:



Эта реакция является причиной образования разветвленных макромолекул.

Кинетический анализ катионной полимеризации показывает, что в стационарном режиме скорость полимеризации равна:

$$V_2 = K_2 \left(\frac{K_1}{K_3} \right) [I][HA][M]^2$$

Таким образом, в отличие от радикальной полимеризации, скорость катионной полимеризации пропорциональна не корню квадратному, а концентрации инициатора и протонодонора в первой степени. При повышении концентрации растворителя и мономера степень полимеризации снижается.

Зависимость скорости полимеризации от температуры не идентична для различных случаев. С понижением температуры возрастает степень диссоциации ионных пар на свободные ионы, но скорость реакции на каждом типе активных центров уменьшается. Так как рост цепей на свободных ионах при любой температуре идет быстрее, чем на ионных парах, такое изменение их соотношения может нарушить обычный ход температурной зависимости

скорости полимеризации и в отдельных случаях зависимость скорости от температуры имеет экстремальных характер.

Независимо от механизма реакции обрыва цепи, энергия активации этой стадии процесса всегда больше, чем для стадии роста цепи. Так, с повышением температуры катионной полимеризации ММ полимера уменьшается.

Лекция 18

Анионная полимеризация

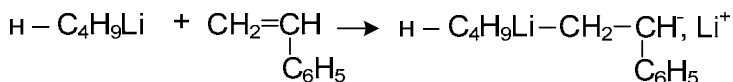
Анионная полимеризация - это реакция образования полимера путем присоединения молекул мономера к отрицательно заряженному активному центру. Реакция анионной полимеризации получила развитие в начале XX века и открытия в этой области связаны с именами Лебедева, Штаудингера, Циглера и т.д.

Анионная полимеризация представляет сейчас огромный практический интерес, так как с ее помощью можно получить полимеры бутадиена и изопрена, содержащие преимущественно 1,4 – звенья; олигомеры с реакционно-способными концевыми группами; термоэластопласты (ТЭП) различного химического строения; статистические сополимеры диенов с олефинами, которые по свойствам

аналогичны полимерам, полученным радикальной полимеризацией.

Первый в мире синтетический каучук (полибутадиен) был получен в промышленности по способу Лебедева методом анионной полимеризации (газофазная полимеризация на Na – катализаторе).

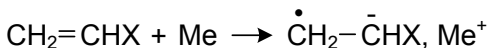
Инициирование. Наиболее распространенными инициаторами являются металлоорганические соединения, получаемые предварительно (алкилы щелочных металлов) или в процессе анионной полимеризации при взаимодействии металла с мономером. Практическое значение имеют только соединения щелочных и щелочно-земельных металлов. Наиболее распространенными являются бутиллитий (н-,втор-, трет-),барий, магний, кальцийорганические соединения. Эти инициаторы являются монофункциональными, в отличие от других классов инициаторов анионной полимеризации, приводящих к образованию бианионов.



Кальцийорганические инициаторы были впервые применены в 1965 году. Они, подобно соединениям лития, склонны к ассоциации, но позволяют получить полимеры диенов с более регулярной структурой.

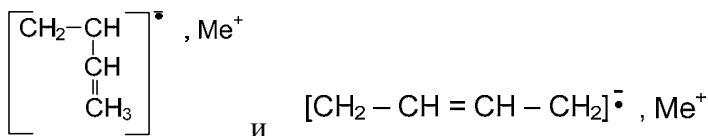
К числу бифункциональных инициаторов анионной полимеризации относятся металлоорганические соединения, получаемые при взаимодействии щелочных металлов и ненасыщенных мономеров.

Из-за передачи электрона от металла к мономеру вначале образуются анион-радикалы:



В результате рекомбинации двух анион-радикалов в системе остаются только бианионные АЦ.

При иницировании полимеризации диеновых углеводородов могут образовываться ион-радикалы типа 1,2 и 1,4,

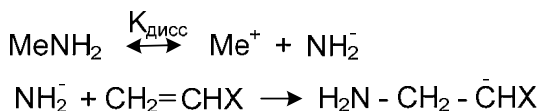


которые рекомбинируют в любых сочетаниях.

Сравнительно новым является метод электрохимического иницирования анионной полимеризации. В катодном пространстве электролизера возможна полимеризация ненасыщенных мономеров. При этом АЦ возникают при непосредственном переносе электронов с электрода на мономер. Чтобы сделать возможным процесс полимеризации, в электролизер вносят специальные добавки (ZnCl_2 , $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$).

Существуют также «алфиновые» иницирующие системы, состоящие из алкоголята и галогенида щелочного металла, образующих кристаллическую решетку, на которой адсорбировано неопредельное металлоорганическое соединение. Эти инициаторы характеризуются стереоспецифичностью. Так, полимер бутадиена содержит около 75% звеньев 1,4-транс.

При проведении полимеризации в высокополярных средах возможно иницирование свободными ионами. Например, при полимеризации в жидком аммиаке под действием щелочных металлов активным ионом является амидный NH_2^- , образующийся при диссоциации амида металла:

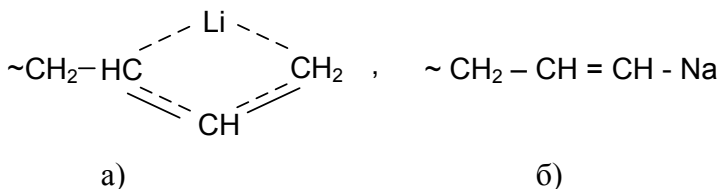


Рост цепи. Стадию роста можно представить схемой, по которой каждый акт присоединения молекулы мономера происходит путем ее внедрения между ионом и противоионом или по связи углерод-металл в сильно поляризованной молекуле.

В зависимости от природы металла, свойств среды и температуры анионная полимеризация может протекать с координацией мономера или без нее.

Соотношение между различными механизмами процесса, определяющие скорость полимеризации, состав и строение полимерных цепей зависит от состояния связи Ме-углерод (степени поляризации). В неполярных средах литийсодержащие инициаторы имеют наибольшую координирующую способность. Этому способствуют малые размеры ионного радиуса Li^+ и более высокая электроотрицательность лития по сравнению с Na и K.

Промежуточные переходные комплексы лития имеют π -аллильную структуру с диенами (а) в отличие от σ -аллильных структур (б) для других металлов:



Характерно, что как в неполярных средах, так и в средах с электронодонорными добавками литиевые π -комплексы имеют преимущественно цис-конфигурацию. Понижение температуры полимеризации в средах с полярными добавками способствует сольватизации противоиона и снижению стереоспецифичности полимера.

Скорость полимеризации и строение полимера зависят от степени ассоциации АЦ. Поскольку активны в полимере только неассоциированные АЦ, то скорость полимеризации зависит как от константы диссоциации ассоциатов, так и от их размеров.

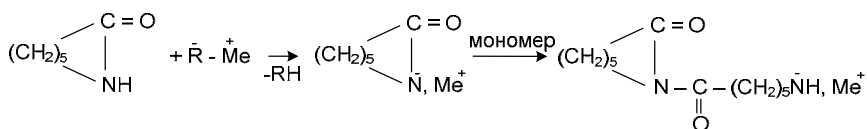
При повышенных концентрациях инициатора из-за явления ассоциации скорость полимеризации может оказаться независимой от концентрации инициатора. С повышением температуры равновесие между ассоциированной и неассоциированной формами растущих цепей смещается

в сторону последней, поэтому при высоких концентрациях литийорганических соединений повышение температуры сильнее ускоряет полимеризацию, чем в области их низких концентраций.

При проведении полимеризации в электродонорных средах ассоциаты АЦ распадаются и скорость полимеризации возрастает. Так, добавка всего 2,5% ТГФ к углеводородному растворителю приводит к ускорению полимеризации бутадиена под действием калийорганических соединений примерно в 10 раз.

Анионная полимеризация с успехом применяется для полимеризации карбонильных соединений, оксидов этилена и пропилена, циклических кремнийорганических соединений, лактамов.

Под действием щелочных металлов, металлоорганических соединений происходит анионная полимеризация ϵ – капролактама.

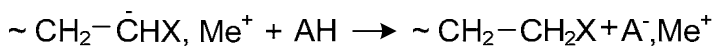


и т.д.

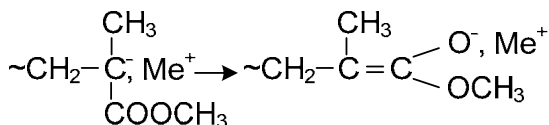
Обрыв цепи

Большинство реакций анионной полимеризации протекает без обрыва кинетических цепей. Так, если после полного прекращения полимеризации метилметакрилата ввести новую порцию мономера, то полимеризация будет продолжаться с возрастанием ММ полимера.

Существует правило, по которому мономер, имеющий более высокое значение рКа (рКа = -lg Ka, где Ka – термодинамическая константа кислотности) в зависимости от размеров карбаниона, будучи полученным в виде живого полимера, способен вызвать полимеризацию собственного мономера и мономеров с более низкими значениями рКа



При анионной полимеризации возможно превращение растущего макроиона в ион с пониженной реакционной способностью за счет изомеризации (полимеризация акриловых мономеров):



При анионной полимеризации энергия активации роста цепей ниже энергии активации побочных реакций, поэтому уменьшение температуры полимеризации позволяет существенно подавить побочные реакции.

Лекция 19

Ионно-координационная полимеризация

В 50-х годах благодаря Циглеру в ФРГ и Натта в Италии стали известны инициаторы полимеризации олефинов и диенов, представляющие собой комплексы соединений переходных металлов (Ti, Ni, V, Co, Cr и др.) и металлоорганических соединений, позволяющие получать стереоспецифичные полимеры. Очень быстро произошло промышленное внедрение (ПЭНД,ПП,СКИ и СКД – цис-каучуки и т.д.).

Инициирование

Инициаторы анионно-координационной полимеризации (АКП) на основе переходных металлов характеризуются высокой избирательностью действия.

Таблица 9

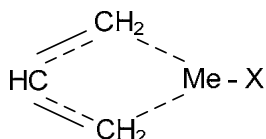
Влияние типа инициатора на микроструктуру полимеров бутадиена

| Компоненты ини- | Содержание звеньев, % |
|-----------------|-----------------------|
|-----------------|-----------------------|

| цирирующей систе- мы | 1, 4 - цис | 1,4 - транс | 1,2- |
|-------------------------|------------|-------------|------|
| $TiCl_4 + R_3Al$ | 95 | 2 | 3 |
| $CoCl_2 + R_2AlCl$ | 96-97 | 2,5 | - |
| $VCl_3 + R_3Al$ | 0 | 97-99 | 1-3 |
| $MoO_2(OR_2) + R_3Al$ | - | - | 98 |

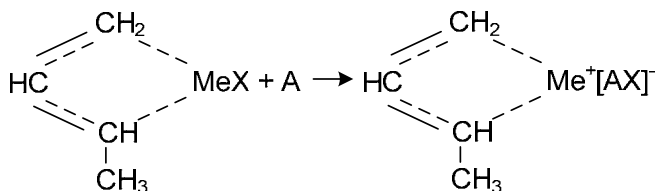
Алкильные производные переходных металлов – очень неустойчивы. Более стабильны металлорганические соединения, когда в них присутствуют атомы галогенов. Еще более стабильны металлорганические соединения, имеющие связь между атомом переходного металла и ненасыщенной органической группировкой, выступающей в роли донора π –электронов.

Например, π -аллильное соединение переходного металла, содержащее кроме аллильной группы какой-то лиганд X, можно представить в виде:



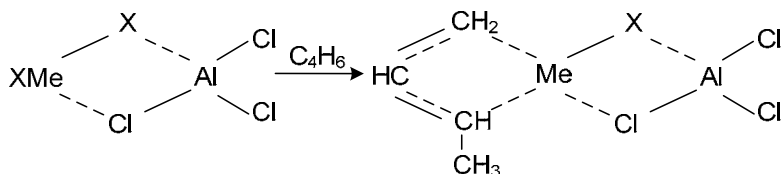
В качестве неопредельного соединения может выступать мономер или специальный компонент.

Полимеризация на π -комплексах переходных металлах заметно ускоряется в присутствии кислот Льюиса, таких как $AlCl_3$, VCl_4 , $TiCl_4$. Это можно объяснить ионизацией комплексов. Такую же роль играют электроноакцепторные соединения: хиноны и их производные. В общем виде активация катализатора может быть представлена схемой:



Характерно, что при взаимодействии кислот Льюиса с галогенидами переходных металлов и диеновым углево-

дородом образуются π -аллильные каталитические комплексы за счет присоединения по связи Me-X :



Для таких переходных металлов, как родий, рутений и палладий, в состав каталитического комплекса кроме π -аллильных (кротильных) групп входят алкильные группы растворителей. Такие катализаторы оказываются активными и проявляют высокую стереоспецифичность в сильно-полярных средах (воде).

В основе синтеза катализаторов Циглера-Натта лежит взаимодействие галогенидов переходных металлов с металлорганическими соединениями. Типичными являются двухкомпонентные комплексы, образующиеся при взаимодействии алкильных соединений алюминия с галогенидами титана.

К настоящему времени можно сделать три экспериментально обоснованных обобщения:

- 1) взаимодействие компонентов катализатора приводит к образованию алкильных производных переходных металлов, способных координировать молекулы мономера;
- 2) координация молекулы мономера происходит около атома переходного металла катализатора с образованием координационной связи между ними;
- 3) процесс полимеризации протекает путем внедрения координированной молекулы мономера по связи Me-C между переходным металлом и последним звеном растущей полимерной молекулы.

Рассмотрим простейшую систему триэтилалюминий (ТЭА) - TiCl_4 , применяемую для полимеризации этилена.

При смешении этих компонентов в углеводородной среде при температуре порядка -80°C образуется растворимый, окрашенный в красный цвет комплекс, в котором

титан четырехвалентен. При повышении температуры до -30°C и выше происходит восстановление Ti до трехвалентного, сопровождающееся выпадением осадка и выделением продуктов диспропорционирования алкила - этана и этилена. Основу кристаллической решетки образовавшегося осадка составляет трихлорид титана, а диэтилалюминийхлорид распределен между раствором и осадком. На практике используются две кристаллические модификации трихлортитана: фиолетовая (α) и коричневая (β).

Для стереоспецифичной полимеризации олефинов эффективна α - модификация; в случае же диенов необходимо использовать β - модификацию, при этом звенья построены в 1,4-цис форме.

Функции алюминийорганического соединения заключаются в следующем:

1 - алкилирование переходного металла с одновременным удалением от него электроноакцепторных групп (или атомов), чтобы возникла электронная недостаточность при восстановлении переходного металла для координации молекул ненасыщенного мономера.

2 - стабилизация связи титан - углерод, по которой идет процесс роста цепи, так как в чистом виде алкильные производные переходных металлов чрезвычайно неустойчивы.

Активность катализатора определяется типом алкильных заместителей в алюминийорганических соединениях (AlR_3). Так, при одном и том же числе атомов углерода в R скорость полимеризации выше, если алкил имеет разветвленное, циклическое или ненасыщенное строение по сравнению с линейными радикалами. Повышение длины алкильного радикала до $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ сказывается положительно на скорости полимеризации и ММ образующегося полимера.

Наряду с гетерогенными катализаторами Циглера-Натта известны и гомогенные. Например, при введении Ti

I_2Cl_2 в раствор, содержащий триизобутилалюминий (ТИ-БА) и бутадиен, образуется гомогенный катализатор.

В роли металлоорганического компонента КТ вместо алюминийорганических соединений могут быть использованы соединения некоторых переходных металлов: π-аллильные комплексы циркония, хрома или никеля.

Получены катализаторы типа Ц-Н на основе редкоземельных элементов-лантаноидов, актиноидов: Nd, Pr, La, Gd, Tb, Ho, Er и т.д.

В настоящее время на ОАО «Нижнекамскнефтехим» выпускается стереорегулярный полибутадиен марки СКДН. Буква «Н» показывает, что при синтезе этого каучука используется неодим.

Рост цепи

При использовании гетерогенных катализаторов Ц-Н формирование активного центра можно представить как трехстадийный процесс:

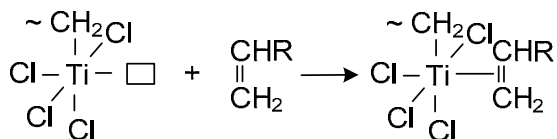
1) физическая адсорбция металлоорганического соединения на поверхности кристалла соединения переходного металла, при которой не происходит перестройки электронной структуры компонентов

2) химическая адсорбция металлоорганического соединения, при этом должно наблюдаться перераспределение зарядов, изменение строения компонентов и их расположения друг относительно друга

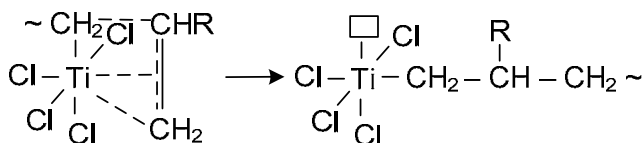
3) взаимодействие мономера с АЦ, которое может вызвать дополнительную перестройку АЦ.

Существуют различные схемы полимеризации этиленовых мономеров.

Согласно схеме Косси-Арльмана, в основе которой лежит представление о монометаллическом типе активного центра, вначале осуществляется координация мономера с образованием четырехчленного переходного комплекса:

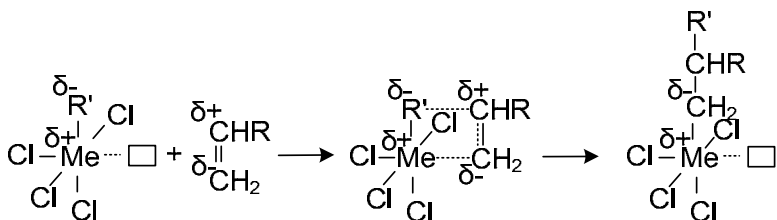


В каталитическом комплексе ионы Ti^{3+} на поверхности кристалла четырьмя атомами хлора связаны мостичными связями с другими атомами Ti. Одно из двух оставшихся координационных положений занято алкильной группой, другое образует π -комплекс с полимеризующимся олефином. Внедрение мономера происходит по связи Ti—C.



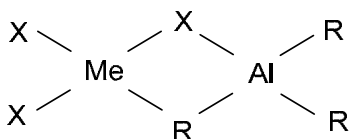
Таким образом, растущая полимерная цепь и вакансия в каждом акте роста обмениваются местами.

По другой схеме Бура, связь Me—C сильно поляризована; при подходе олефина к переходному Me связь Me—C становится длиннее, а олефин внедряется по этой связи.

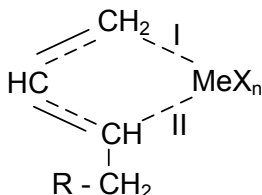


В основе обоих рассмотренных механизмов лежит монометаллическая структура АЦ. Оба механизма не объясняют влияние строения металлоорганического соединения на микроструктуру образующегося полимера.

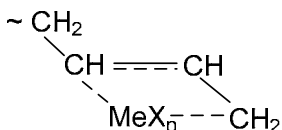
Роль металлоорганического соединения хорошо описывается теорией, учитывающей биметаллическое строение АЦ.



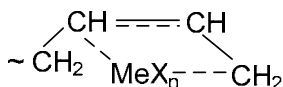
Механизм полимеризации диеновых углеводородов изучен Долгоплюсом и его школой. Согласно их представлениям стадии внедрения мономера по связи С-Ме предшествует образование π -аллильного комплекса типа:



Вхождение следующей молекулы мономера по связи I приводит к образованию звена в положении 1,4-, а при внедрении по связи II формируется 1,2-звено. В зависимости от расположения заместителей в π -аллильной группировке (или растущей полимерной цепи) различают син- и анти- конфигурации комплекса, которые являются заготовками транс- или цис- структур.

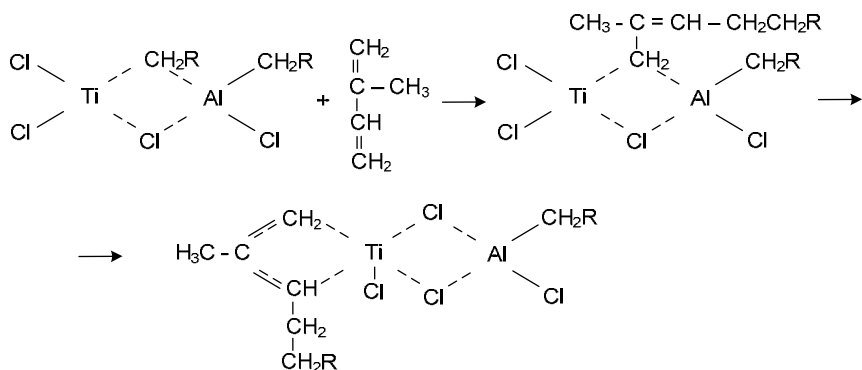


син - форма



анти - форма

В случае катализаторов Ц-Н аддукты π -аллильного типа возникают после внедрения первой молекулы диена:



Благодаря наличию в диенах двух двойных связей возможна координация молекулы мономера с одной или обеими двойными связями. Это определяется типом кристаллической решетки, состоянием переходного металла. Так, на α -модификации TiCl_3 возможна координация мономера по одной двойной связи, на β – модификации – по двум двойным связям с образованием 1,4 цис –звеньев.

При координации мономера по одной двойной связи регенерируется син-форма π -аллильного комплекса.

Любые процессы, способствующие повышению константы скорости роста цепи и снижению скорости син-анти-изомеризации, должны приводить к повышению содержания 1,4-цис-структур при полимеризации диенов. Например, ассоциация АЦ, влекущая за собой снижение скорости роста цепи, одновременно вызывает и снижение количества 1,4- цис –изомеров.

Таким образом, процесс полимеризации протекает через последовательные стадии разрушения π -аллильного комплекса под влиянием координирующегося мономера и регенерации π -аллильного комплекса после вхождения мономера в цепь.

Обрыв цепи.

Основным видом реакции обрыва цепей полимера на π -аллильных комплексах переходных металлов является гидридный перенос, который протекает тремя путями:

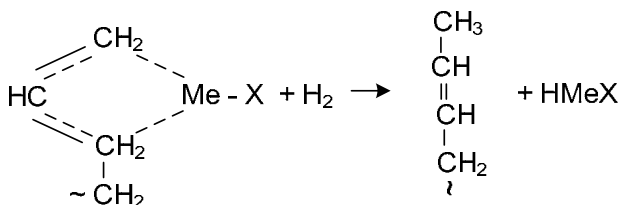
1) спонтанный распад комплекса с образованием гидрида переходного металла, при взаимодействии которого с молекулой мономера вновь генерируется π -аллильная группа;

2) перенос гидрид-иона на молекулу мономера в момент ее координации;

3) аналогичная реакция с координационно-связанной молекулой мономера.

Во всех этих реакциях на конце цепи образуется система сопряженных двойных связей и новый АЦ продолжает процесс полимеризации.

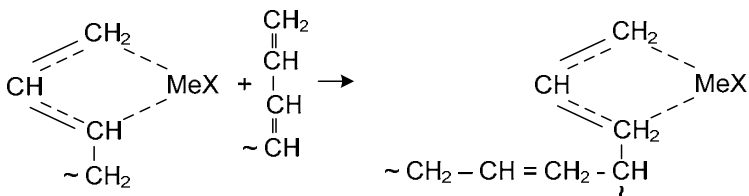
Реакции переноса цепи могут происходить при введении в систему водорода:



Так как гидриды переходных металлов при взаимодействии с молекулами мономера образуют активные π -аллильные комплексы, водород может использоваться как эффективный регулятор ММ при полимеризации диенов.

Введение в реакционную систему олефинов также способствует гидридному переносу.

С повышением ММ растет вероятность реакций разветвления. Так, причиной разветвления является участие концевой системы сопряженных двойных связей в реакции роста цепи.



ММ боковых ветвлений полибутадиена может быть 60-80 тыс. и более.

Соотношение компонентов каталитического комплекса Ц-Н существенно влияет на структуру, ММ и ММР - полимера. Например, при избытке $TiCl_4$ кроме анионно-координационного механизма развивается катионный и в полимере повышается содержание циклических структур, снижающих технологические свойства полимера. При избытке соединений Al происходят реакции переноса цепи через алюминийалкил, поэтому ММ снижается; кроме того, образуются циклические продукты, которые снижают прочность и эластичность вулканизатов.

Лекция 20

Полимеризация с раскрытием циклов

Первые сообщения о полимеризации циклоолефинов появились в 60-х годах. Интерес к этому виду полимеризации объясняется рядом причин:

1) возможностью использования для получения полимеров и, особенно, каучуков, мономеров, не находивших ранее практического использования (циклопентен, циклогептен, циклооктадиен, норборнен и др.);

2) значительно более низкими тепловыделениями, чем при полимеризации линейных мономеров, что позволяет интенсифицировать процессы полимеризации,

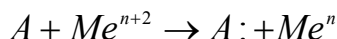
3) возможность получения каучуков неизвестной ранее структуры, например, цис- или трансполипентенамеры;

4) возможность получения строго альтернатных сополимеров.

Инициирование

В качестве инициаторов используются соединения вольфрама, молибдена, иногда рения и тантала в сочетании с различными алкилирующими соединениями (металлоорганические соединения Al, Mg, Li, Ti, Si). Повышение активности катализатора достигается также введением кислоты Льюиса.

Активным центром при полимеризации циклоолефинов является карбен, образование которого в общем виде можно представить схемой:

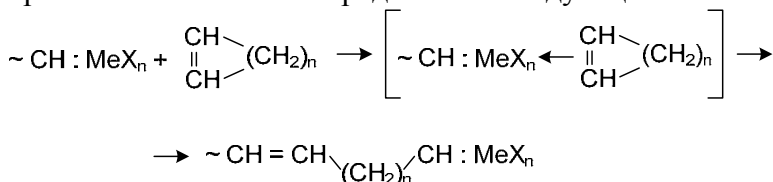


где A – циклоолефин.

Рост и обрыв цепи

Полимеризация циклоолефинов протекает по цепному механизму. Уже на начальной степени превращения мономера образуются высокомолекулярные продукты.

Цепной рост макромолекул характеризуется высокой скоростью и может быть представлен следующей схемой:



Соотношение цис- транс- звеньев в полимере циклоолефинов определяется типом каталитической системы и температурой полимеризации.

Активный карбеновый центр может взаимодействовать как с молекулами циклоолефина так и с ненасыщенными фрагментами макромолекул, причем это взаимодействие может развиваться внутри- или межмолекулярно.

Регулирование ММ можно осуществлять переносом цепи на олефин.

Если растущий карбеновый центр взаимодействует с двойной связью собственной макромолекулы, то образуются циклические низкомолекулярные фрагменты. Этот процесс усиливается с повышением степени превращения мономера.

Полимеризация циклоолефинов ингибируется малыми количествами соединений, приводящих к образованию более стабильных карбеновых частиц, чем частицы растущей цепи.

Из-за повышенной склонности взаимодействия карбеновых активных центров с двойными связями собственной или чужих макромолекул, а также более низкой стереоспецифичности получаемых полимеров, полимеризация циклоолефинов пока не получила широкого распространения в промышленности. В мире выпускается небольшое производство полипентена и полиоктаномера. Транс-полиоктаномер – кристаллический полимер с $T_{пл}=62^{\circ}\text{C}$, обладающий свойством биоразложения. Цис-полиоктаномер в отличие от бутадиеновых и изопреновых каучуков характеризуется повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции.

Сополимеризация

Весьма часто для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов химический состав макромолекул содержит звенья разной природы, то есть получают сополимеры из двух и более мономеров. Первые сополимеры были синтезированы еще в 1878 году русским химиком Солониной. В 30-х годах одними из первых в промышленности стали выпускаться сополимеры бутадиена со стиролом или акрилонитрилом. К настоящему времени количество промышленно выпускаемых двойных и тройных сополимеров весьма велико: двойной сополимер

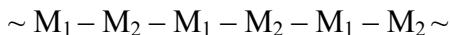
этилена и пропилена, тройной сополимер бутадиена, стирола и винил ацетата и т.д.

В зависимости от характера чередования звеньев различной химической природы сополимера подразделяются на следующие виды:

Статистические сополимеры, в которых чередование звеньев различной природы подчиняется статистическим законам:



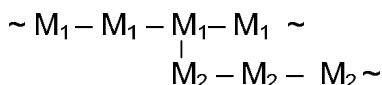
Чередующиеся (альтернатные) сополимеры с регулярным чередованием звеньев:



Блочные сополимеры с разным числом блоков



Привитые сополимеры

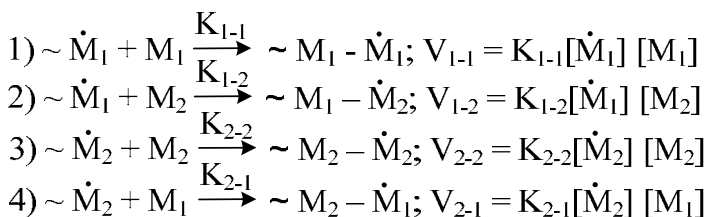


Состав сополимеров

Состав сополимеров, получаемых полимеризацией, может существенно отличаться от состава исходной смеси мономеров. Это связано не только с различной активностью мономеров, но может определяться механизмом полимеризации, природой среды и АЦ, поскольку возможны явления специфической сольватации одного из мономеров и т.д.

Если касаться только активности мономеров, то макромолекулы, образовавшиеся в каждый данный момент времени (дифференциальный состав сополимера), в начале процесса близки по составу к гомополимеру более активного мономера, а к концу процесса к гомополимеру менее активного мономера. Средний состав сополимера за какое-то конечное время полимеризации (интегральный состав сополимера) в меньшей степени зависит от соотношения активностей мономеров.

Рассмотрим изменение состава сополимера на примере радикальной полимеризации, хотя это в равной степени относится и к ионной полимеризации. Если допустить, что реакционная способность АЦ зависит только от природы последнего звена (положение Флори), то можно предположить четыре возможные реакции роста цепи, каждая из которых характеризуется константой скорости K_i и скоростью V_i :



В стационарный период процесса скорости расходования радикалов типа $\sim \dot{M}_1$ и $\sim \dot{M}_2$ близки

$$V_{1-2} = V_{2-1} \quad K_{1-2}[\dot{M}_1][M_2] = K_{2-1}[\dot{M}_2][M_1]$$

Отсюда:

$$\frac{[\dot{M}_1]}{[\dot{M}_2]} = \frac{K_{2-1}[M_1]}{K_{1-2}[M_2]} \quad (1)$$

Общие скорости присоединения M_1 и M_2 к растущей МК равны:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= K_{1-1}[\dot{M}_1] \cdot [M_1] + K_{2-1}[\dot{M}_2] \cdot [M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= K_{2-2}[\dot{M}_2] \cdot [M_2] + K_{1-2}[\dot{M}_1] \cdot [M_2] \end{aligned}$$

Следовательно, дифференциальный состав сополимера определяется соотношением

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{1-1}[\dot{M}_1] \cdot [M_1] + K_{2-1}[\dot{M}_2] \cdot [M_1]}{K_{2-2}[\dot{M}_2] \cdot [M_2] + K_{1-2}[\dot{M}_1] \cdot [M_2]} \quad (2)$$

Выразив из (1) $[\dot{M}_1]$ через $[\dot{M}_2]$ и подставив в (2) получим выражение $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$, зависящее от $[\dot{M}_2]$. Потом, по-
деля числитель и знаменатель на $[\dot{M}_2]$, окончательно по-

лучим выражение Льюиса и Майо, не содержащее концентрации АЦ $[M_1^\bullet]$ и $[M_2^\bullet]$.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(K_{1-1}/K_{1-2}) \cdot [M_1] + [M_2]}{(K_{2-2}/K_{2-1}) \cdot [M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]}$$

Здесь r_1 и r_2 - константы сополимеризации; $[M_1]$ и $[M_2]$ концентрация M_1 и M_2 в реакционной смеси; $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ -

содержание звеньев M_1 и M_2 в сополимере в рассматриваемый момент времени.

Можно учесть влияние природы предпоследнего и последнего звена на кинетику сополимеризации. В этом случае можно получить более сложное уравнение Алфрея.

В радикальной полимеризации r_1 и r_2 мало зависят от природы инициатора, характера среды и температуры. В случае ионной, наоборот, r_1 и r_2 сильно зависят от природы катализатора, полярности среды, примесей (особенно полярных).

Константы радикальной сополимеризации некоторых мономеров

| Мономер M_1 | Мономер M_2 | T, °C | r_1 | r_2 |
|-----------------|---------------|-------|-------|-------|
| Бутадиен | Стирол | 60 | 1,39 | 0,78 |
| | | 50 | 1,4 | 0,5 |
| | Акрилонитрил | 50 | 0,35 | 0,05 |
| Метилметакрилат | Стирол | 131 | 0,54 | 0,59 |
| | | 60 | 0,46 | 0,52 |
| Этилен | Винилацетат | 90 | 1,07 | 1,08 |
| Акрилонитрил | Бутилакрилат | 60 | 1,00 | 1,00 |

Видно, что при радикальной полимеризации ММА и стирола r_1 и r_2 близки и в сополимере содержится примерно поровну звеньев того и другого типа. При катионной же полимеризации этих мономеров в сополимере содержится более 99% стирольных звеньев, а при анионной – менее 1%.

Зависимость дифференциального состава сополимера от соотношения мономеров в реакционной смеси представлена на рисунке 42.

Если $r_1=r_2=1$, то все 4-е скорости одинаковые. В этом случае состав сополимера отвечает составу смеси мономеров во всем интервале соотношений (кривая 4). Это так называемая азеотропная сополимеризация.

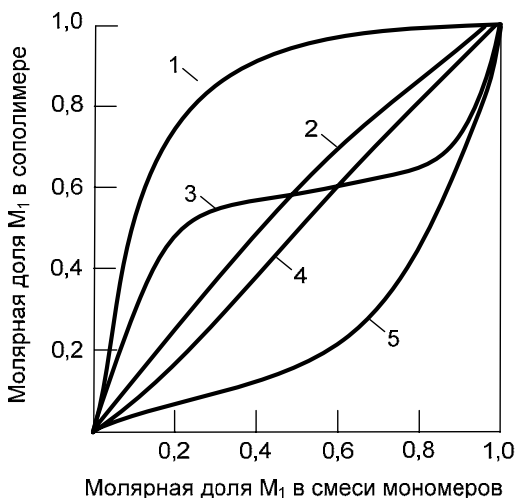


Рис. 42. Зависимость дифференциального состава сополимеров от молярных долей мономеров в реакционной смеси

при разных значениях констант сополимеризации

Состав сополимера может соответствовать составу смеси мономеров ещё в одном случае:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \text{ при условии, что } \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Это возможно, если $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, так как если $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, то будет гомополимеризация. А при $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ будет чередование звеньев различного вида (кривая 3). Пример: бутадиен-акрилонитрил при радикальной сополимеризации.

В зависимости от соотношений r_1 и r_2 возможно несколько разновидностей сополимеров.

1. Статистические сополимеры. При $r_1 \cdot r_2 = 1$ (идеальная сополимеризация) обе растущие частицы в одинаковой мере могут присоединять мономеры разного вида.

$$r_1 \cdot r_2 = 1 \text{ или } r_2 = 1 / r_1 \text{ или } \frac{K_{2-2}}{K_{2-1}} = \frac{K_{1-2}}{K_{1-1}}$$

Распределение звеньев в полимере имеет статистический характер. $r_1 \cdot r_2 = 1$ может быть при двух вариантах: $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$ или $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$. Эти системы не образуют азеотропных смесей ни при каком соотношении и кривая состава не пересекает линию азеотропа. Она располагается выше при $r_1 > 1$ (кривые 1 и 2) или ниже при $r_2 > 1$ (кривая 5).

2. Чередующиеся (альтернатные) сополимеры. Такой состав полимера возможен при $r_1 = r_2 = 0$, т.е. $K_{1-1} = K_{2-2} = 0$. В этом случае уравнение состава упрощается: $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$

Пример: стильбен-малеиновый ангидрид (редкий случай).

3. Блочные сополимеры. Если $r_1 \cdot r_2 > 1$ или r_1 и $r_2 > 1$, то наблюдается склонность к образованию блоксополимеров. При очень высоких значениях r_1 и r_2 наряду с блоксополимером обязательно образуются гомополимеры.

При катионной полимеризации почти всегда $r_1 \cdot r_2 > 1$, т.е. образуются блоксополимеры.

Все известные способы определения констант сополимеров мономеров заключаются в экспериментальном определении составов сополимеров, полученных для нескольких смесей мономеров M_1 и M_2 .

Способы получения сополимеров

1. Статистические сополимеры.

Таковыми являются бутадиен-стирольные каучуки. При радикальной полимеризации $r_1 = 1,4$ и $r_2 = 0,78$ соответственно для бутадиена и стирола. По этой причине содержание стирольных звеньев в сополимере всегда немного ниже, чем в исходной смеси мономеров. Получаемые сополимеры имеют нерегулярное строение, а так как стирол остается значительно менее активным, чем бутадиен, то в углеводородной среде наблюдается склонность к формированию блочных сополимеров.

Если же в процессе анионной полимеризации использовать различные модификаторы литийалкилов и вводить ионы Na, K, Rb, G в составе соединений типа MeOR, то константы сополимеризации сближаются, а сам процесс ускоряется.

К числу статистических сополимеров, получаемых на различных каталитических системах относятся этилен-пропиленовые каучуки, бутылкаучук, бутадиен-нитрильные каучуки и бутадиен-винилпиридиновые каучуки.

2. Чередующиеся сополимеры. Такие сополимеры могут быть получены из мономеров, не способных к гомополимеризации. Для получения чередующихся сополимеров из диенов и олефиновых мономеров можно использовать катализатор типа Ц-Н (на основе галогенидов ванадия). Строгое чередование звеньев можно объяснить различной координирующей способностью ванадия, связанного с концевыми звеньями разной природы.

3. Блоксополимеры.

Число чередующихся блоков в макромолекуле может быть различным. Особую группу сополимеров составляют стереоблоксополимеры, отдельные участки макромолекул которых не отличаются химическим составом, но имеют различную пространственную конфигурацию. Так, макромолекулы стереоблоксополимера пропилена может состоять из участков изотактических, синдиотактических и

атактических. В каждом блоке макромолекулы такого сополимера проявляются свойства данного гомополимера. Физические свойства блоксополимеров являются средними между свойствами гомополимеров.

Лекция 21

Методы синтеза сополимеров

В основе получения блоксополимеров лежат две группы методов: полимеризация мономеров в присутствии макромолекулярного инициатора и взаимодействие двух и более полимеров или макрорадикалов.

1. Синтез блоксополимера через живущие полимеры

Обычно в этом методе применяются анионные или анионно-координационные катализаторы. Возможно два способа сополимеризации: при одновременной дозировке смеси мономеров и при поочередном их введении. В пер-

вом случае, вначале образуются блоки из звеньев более активного мономера, а по мере его расходования все больше появляется звеньев менее активного мономера. Получаемый по этому способу сополимер состоит из блоков разной химической природы, соединенных блоком статистического сополимера.

Во втором случае вначале образуются блоки одного мономера с «живыми» активными центрами, и по его исчерпанию в систему вводится второй мономер. Так, чередуя подачу мономеров можно получить блоксополимер с разным числом и размерами блоков.

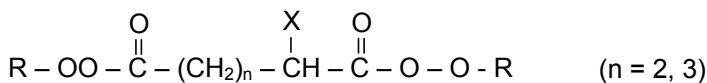
В промышленности таким способом в присутствии литийорганических соединений получают блоксополимеры бутадиена (Б) со стиролом (С), которые в зависимости от количества, взаимного расположения и ММ блоков являются термоэластопластами (ТЭП). Если получить трехблочник С-Б-С или С-И-С (И – блок из изопреновых звеньев), то концевые стирольные блоки будут выделяться в отдельные микрофазы, выполняющих роль многофункциональных физических сшивок и ТЭП при комнатной температуре будет вести себя как резина. Обычно ММ блоков полистирола варьируется от 2000 до 100000, а полибутадиеновых – от 5000 до 200000.

Хорошими свойствами ТЭП обладают блоксополимеры олефинов, состоящие из некристаллизующихся блоков статистических сополимеров, соединенных с блоками кристаллизующихся гомополимеров (ПЭ или ПП). Кристаллизующиеся блоки выполняют роль усиливающего наполнителя. При температурах выше температуры кристаллизации из-за плавления блоксополимеры приобретают высокую пластичность и могут перерабатываться методами литья.

Синтез блоксополимеров с использованием полимерных пероксидов

При использовании полимерного фталоилпероксида в качестве инициатора радикальной полимеризации получают полимеры, содержащие пероксидные группы, способные иницировать полимеризацию мономеров.

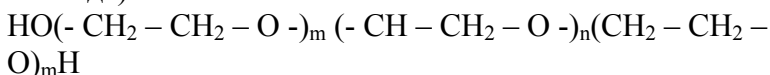
Если в молекуле ди- или трипероксида имеются неравноценные пероксидные группы, то различие в константах скорости разложения этих групп позволяет использовать их для синтеза блоксополимеров. Например, введением заместителя в α -положение к ацильной группе пероксида типа



достигается неравноценность пероксидных групп.

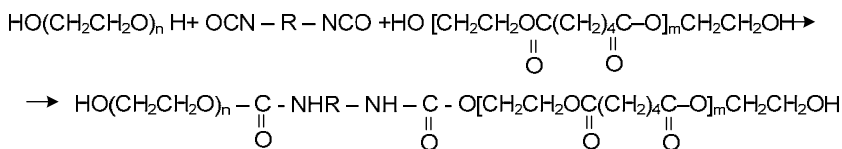
Синтез блоксополимеров путем ступенчатой полимеризации

Для этого нужно использовать полимеры с концевыми группами, способными участвовать в ступенчатой полимеризации с мономерами иной химической природы. Пример: полипропиленоксид может иницировать полимеризацию другого гетероциклического мономера (этиленоксида).



Получение блоксополимеров реакцией по функциональным группам

Один из самых распространенных методов. Так, если смесь полиэфиров различного химического строения с концевыми гидроксильными группами обработать диизоцианатом, то получится блоксополимерный полиуретан.

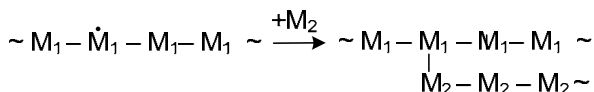
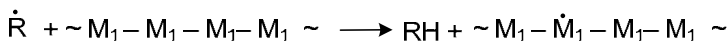


Также получают блоксополимеры при совместном отверждении различных по химическому составу эпоксидных смол и полисульфидных полимеров.

Привитые (графт) сополимеры

Так как основная цепь привитого сополимера состоит из звеньев одного типа, этот гомополимер является чаще всего исходным веществом при синтезе привитого сополимера. Общий метод синтеза привитых сополимеров заключается в создании тем или иным способом активного центра в одном из звеньев макромолекулы исходного гомополимера с последующей полимеризацией на этом АЦ молекул другого мономера.

Для образования АЦ можно применять реакцию переноса цепи на полимер.



Эффективность прививки – это отношение количества привитого полимера M_1 к общему количеству заполимеризовавшегося мономера M_2 .

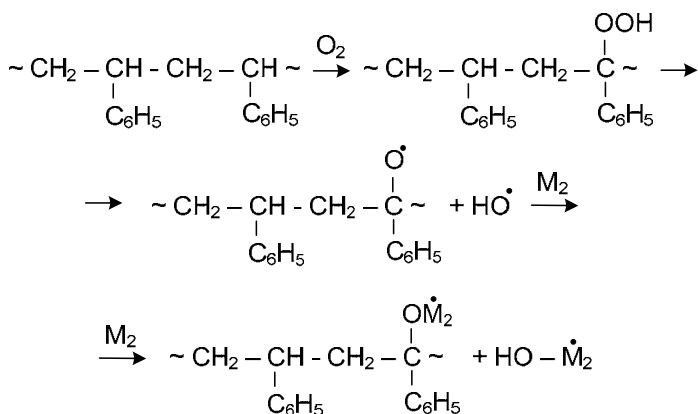
Наиболее легко реакция переноса цепи через полимер протекает в случае, если макромолекулы содержат группы или атомы, активные в реакциях переноса цепи (меркаптогруппу или атомы галогенов).

Привитые сополимеры могут получаться при реакции сополимеризации мономера M_2 с полимером M_1 , имеющим ненасыщенные связи (натуральные и синтетические полиизопрены, полибутадиен, полихлоропрен и др.). Особенно

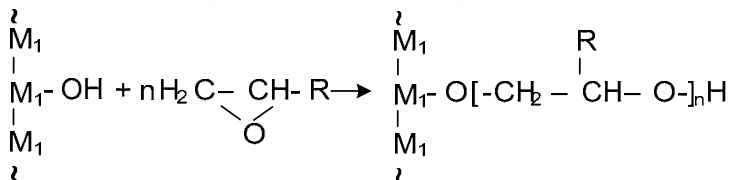
легко такая сополимеризация протекает при использовании мономеров, легко полимеризующихся по радикальному механизму, например эфиров акриловой и метакриловой кислот, стирола.

Для получения привитых сополимеров применяется также метод «активных точек». Сущность заключается в образовании в ряде звеньев макромолекул групп, легко распадающихся на свободные радикалы без деструкции макроцепи.

Так, при окислении полистирола кислородом воздуха в полимере появляются гидропероксидные группы (до 12 на 100 звеньев), которые могут служить макромолекулярными инициаторами полимеризации других полимеров.



Прививка к макромолекулам полимерных цепей другого типа может осуществляться и при помощи ступенчатой полимеризации по функциональным группам исходных макромолекул. Например, при полимеризации циклического оксида на гидрооксидной группе макромолекулы можно получить привитой сополимер.



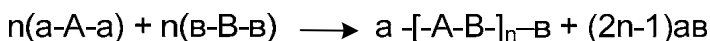
Поликонденсация

Это второй основной метод получения полимера. По данному методу получают значительное число полимеров, особенно гетероцепных.

Особенности процессов полимеризации и поликонденсации (ПК)

| Параметры процесса | Полимеризация | Поликонденсация |
|--|--|---|
| Характеристика процесса | Цепной процесс | Ступенчатый процесс |
| Механизм процесса | Последовательное присоединение молекул мономера к АЦ растущей полимерной цепи | Замещение (промежуточные продукты на отдельных стадиях могут быть выделены и охарактеризованы) |
| Обратимость реакции | Необратимая | Возможна обратимость |
| Выделение низкомолекулярных продуктов | Не выделяются | Выделяются в большинстве случаев и могут сдвигать равновесие в сторону образования исходных веществ |
| Исчезновение молекул мономера | В конце процесса | На ранних стадиях реакции |
| Зависимость средней ММ полимера от степени конверсии | Средняя ММ от степени конверсии не зависит, и высокомолекулярный полимер присутствует при низкой степени конверсии | Средняя ММ зависит от степени конверсии, а высокомолекулярный полимер присутствует только при высокой конверсии |

В общем виде реакция поликонденсации бифункциональных мономеров описывается уравнением:

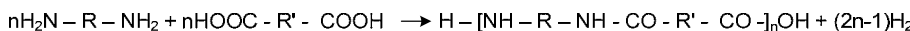


Различают гомо- и гетерополиконденсацию.

Гомополиконденсацией называют реакции, в которых участвует минимально возможное для данного случая число типов мономеров или молекулы только одного мономера, содержащего 2 типа функциональных групп.



Гетерополиконденсацией называют реакции с участием молекул разных мономеров, содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом.



Процесс, в котором, помимо мономеров, необходимых для его протекания, участвуют и другие мономеры, называется сополиконденсацией. Сополиконденсация может происходить и при взаимодействии двух мономеров, каждый из которых способен самостоятельно вступать в гомополиконденсацию, например, при ПК двух amino- или оксикислот.

По пространственному строению получаемых полимеров различают линейную и трехмерную ПК. При линейной ПК из бифункциональных мономеров получают линейные полимеры, при трехмерной – из мономеров с тремя или большим числом функциональных групп образуются разветвленные или трехмерные (сетчатые, сшитые) структуры.

В последние годы большое значение приобрела полициклоконденсация – двухступенчатый синтез лестничных полимеров путем внутримолекулярной циклизации продуктов, полученных на первой стадии. В качестве мономеров при ПК применяются соединения с двумя или более функциональными группами (OH, OR, NH₂, Cl, COOH, COOR, COCl, SiOH, SiOR и др.).

Бифункциональные мономеры можно разделить на три класса:

1) мономеры, содержащие в своем составе различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом: оксикислоты (HO – R – COOH); аминокарбоновые кислоты (H₂N – R - COOH) и др.

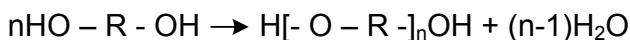
2) мономеры, содержащие в своем составе одинаковые функциональные группы, не способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом: диамины ($\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{NH}_2$), дикарбоновые кислоты ($\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$), их производные и др.;

3) мономеры, содержащие в своем составе одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом, например гликоли ($\text{HO} - \text{R} - \text{OH}$).

В первом случае требуется только один мономер: синтез сложного полиэфира из оксикислот.

Во втором случае требуется 2 мономера: например, дикарбоновая кислота и диамин при получении линейного полиамида.

В третьем случае синтез проводят из одного мономера с одинаковыми функциональными группами, например, синтез простого полиэфира из гликоля:



Основные кинетические закономерности поликонденсации как ступенчатой реакции взаимодействия функциональных групп мономеров определяется наличием термодинамического равновесия между начальными и конечными продуктами реакции. Различают поликонденсацию равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую)



$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}, \text{ где } K - \text{константа равновесия.}$$

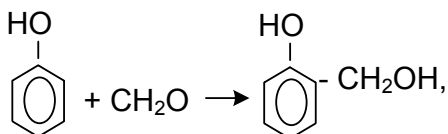
Для обратимых ПК K находится в пределах до 10^0 , необратимых – значительно выше ($\geq 10^3$).

Степень завершенности обратимых ПК лимитируется термодинамическими факторами; необратимых – кинетическими.

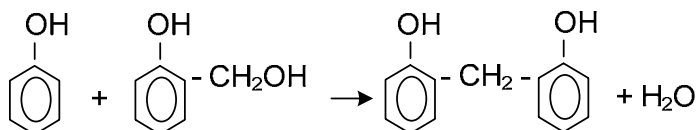
В зависимости от характера функциональных групп могут быть осуществлены различные типы химических

реакций: полиэтерификация, полиамидирование, полисульфидирование, уретанообразование и др.; полициклизации, поликоординации, полирекомбинации и т.д. В результате могут быть получены полимеры с необычными и уникальными свойствами: повышенной термостойкостью, электрической проводимостью, биологической активностью и др.

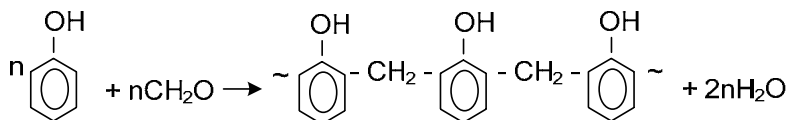
Иногда функциональная группа возникает в ходе процесса. Например, при синтезе фенол-формальдегидных смол (ФФС) образуются метилольные группы,



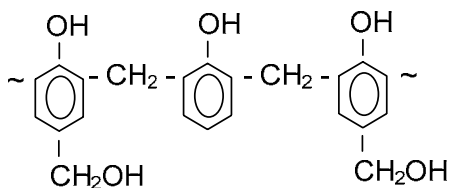
которые способны взаимодействовать с подвижным атомом водорода кольца:



При ПК в зависимости от молярного соотношения компонентов часто могут образовываться разные по структуре полимеры. Так, при соотношении фенол - формальдегид 1:1 получается плавкая растворимая термопластичная смола (новолок)



При избытке формальдегида на первой стадии образуется линейный полимер, содержащий свободные метилольные группы (резольная смола)



Эти группы способны участвовать в реакции трехмерной ПК, так при нагревании резольной смолы вязкость ее постепенно возрастает и полимер утрачивает растворимость (резит). Смолы, при нагревании которых протекают необратимые реакции структурирования, называются терморективными.

Для реакции поликонденсации характерно быстрое исчерпание исходных реагентов, так основной реакцией роста цепей является взаимодействие друг с другом различных п-меров.

Лекция 22

Некоторые количественные закономерности поликонденсации

Скорость реакции ПК можно выразить через скорость исчерпания функциональных групп какого-либо типа:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

При $[A] = [B]$ в любой момент времени

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad (1)$$

Степень поликонденсации P в каждый момент времени равна отношению суммарного количества структурных звеньев к количеству образовавшихся МК:

$$P = \frac{[A_0]/2 + [B_0]/2}{([A] + [B])/2} = \frac{[A_0]}{[A]}$$

или с учетом кинетического уравнения (1)

$$P = kt[A_0] + 1 \quad (2)$$

Это уравнение показывает на линейное возрастание степени полимеризации во времени.

При эквимолекулярном соотношении исходных бифункциональных мономеров связывание половины функциональных групп приводит к получению димера: участие в реакции половины оставшихся групп (не прореагировало 25% исх. групп) - приводит к образованию тетрамера и т.д. Тогда степень полимеризации обратно пропорциональна числу остающихся в системе функциональных групп в долях от исходных

$$P = 1/(1 - X), \quad (3)$$

где X – степень завершенности реакции, которую можно выразить следующим образом:

$$X = \frac{kt[A_0]}{1 + kt[A_0]}$$

Выведем уравнения для МЧР и ММР в случае ПК, проводимой при эквимолекулярном соотношении функциональных групп и отсутствии побочных реакций.

Вероятность образования МК со степенью поликонденсации P будет равна: $\alpha^{P-1}(1-\alpha)$, где α – вероятность реакции роста цепи с участием данной функциональной группы.

Тогда число макромолекул со степенью поликонденсации P можно выразить через общее число молекул в системе N :

$$N_P = N \cdot \alpha^{P-1} (1-\alpha),$$

$\alpha = x$, так как вероятность роста цепи совпадает со степенью завершенности реакции.

Если число молекул мономеров в исходный момент равно N_0 , то число макромолекул в системе при степени завершенности x составляет

$$N = N_0(1-X)$$

Тогда

$$N_P = N_0 X^{P-1} (1-X)^2$$

Массовую долю молекул со степенью полимеризации P легко рассчитать из соотношения

$$W_P = PN_P/N_0 = PX^{P-1}(1-X)^2 = X^{P-1}(1-X)$$

Эти выражения для N_P и W_P характеризуют среднечисловое и среднемассовое распределение полимера в зависимости от степени завершенности реакции (распределение Флори или наиболее вероятное распределение).

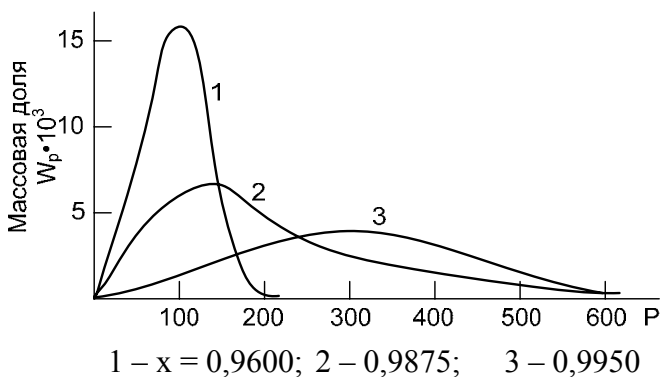


Рис. 42. Зависимость массовой доли макромолекул W_p от их степени поликонденсации P при разных степенях завершенности реакции ПК.

Видно, что к концу ПК кривая распределения представляет собой симметричную колоколообразную кривую.

Трехмерная ПК характеризуется точкой гелеобразования (ТГ) – момент образования нерастворимого полимера. Степень превращения в точке гелеобразования определяется функциональностью мономеров. При эквимольном соотношении функциональных групп степень завершенности реакции x и средняя степень поликонденсации образовавшегося полимера \bar{n} описывается уравнением Карозерса.

$$x = (2 / f_{cp}) - (2 / \bar{n} f_{cp}),$$

где f_{cp} – средняя степень функциональности мономеров.

$$f_{cp} \text{ можно рассчитать по формуле: } f_{\bar{n}\delta} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i f_i}{\sum_{i=1}^N n_i}, \text{ где } f_i$$

– функциональность i -го мономера; n_i – число молей i -го мономера согласно стехиометрии реакции ПК.

Например, в случае, когда для ПК берется 2 моля трехфункционального мономера и 3 моля бифункционального мономера средняя функциональность f_{cp} равна:

$$f_{\bar{n}\delta} = \frac{2 \cdot 3 + 3 \cdot 2}{2 + 3} = 2,4$$

В точке гелеобразования \bar{n} стремится к бесконечности из-за образования одной гигантской макромолекулы в результате сшивания макромолекул в сетчатую структуру.

Тогда $\bar{n} = \infty$ и уравнение Карозерса имеет вид: $x = 2 / f_{cp}$

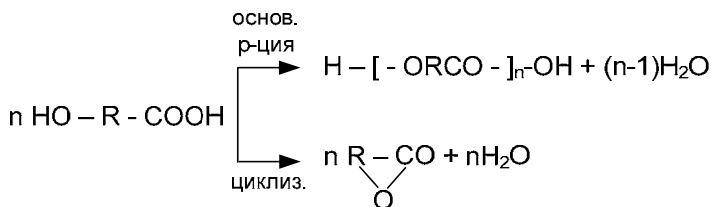
При $f_{cp} = 2$ $x = 1$, т.е. реакция идет до полного превращения с образованием только одной гигантской линейной макромолекулы.

При $f_{cp} = 3$ $x = 2/3$. Сетчатая структура образуется при 66,6 % - ой конверсии функциональных групп.

При $f_{cp} = 4$ $x = 1/2$. Сетчатая структура образуется при 50 % - ой конверсии

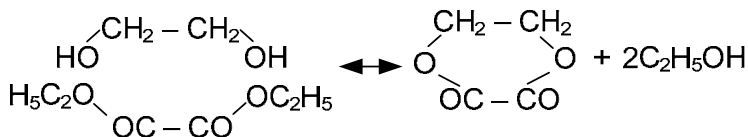
На ПК оказывают, часто отрицательное, воздействие сопутствующие процессы, которые подразделяются на физические и химические. К физическим относятся процессы самопроизвольного выпадения полимера (олигомера) в осадок, блокирования функциональных групп молекулами растворителя, повышение вязкости системы и т.д. К химическим – нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, моnofункциональными добавками, реакции циклизации, деструкции, структурирования.

Так, при синтезе сложных полиэфиров из оксикислот:



происходит внутримолекулярная циклизация.

Межмолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп различных молекул:



Наиболее легко циклизуются соединения, образующие 5-7 – членные циклы, хотя возможно образование циклов и из промежуточных продуктов циклизации, содержащих примерно 20-40 атомов.

Процессы деструкции возможны при обратимой ПК. Возможен также межцепной обмен, который протекает или

в результате взаимодействия концевых групп одной макромолекулы с внутренним звеном другой, или при взаимодействии двух внутренних функциональных групп различного типа.

Соотношение скоростей реакций роста макромолекул и побочных реакций определяет молекулярные характеристики полимера (структуру, ММ, ММР), содержание примесей и др. Это соотношение зависит от строения мономеров, степени их очистки, условий проведения синтеза. Например, внутримолекулярную циклизацию можно предотвратить увеличением концентрации мономеров и снижением температуры процесса.

ММ полимера зависит от глубины превращения, соотношения исходных мономеров, концентрации регуляторов ММ, условий процесса.

При эквимольном соотношении мономеров и гомогенном процессе степень поликонденсации рассчитывается

по уравнению
$$\bar{n} = \frac{1}{1-x}$$

При $x=0,995$ $\bar{n}=200$; при $x=0,999$ $\bar{n}=1000$ и т.д.

Таким образом, с увеличением x \bar{n} увеличивается. В этом факте заключается одно из основных отличий ПК от полимеризации, при которой ММ образующегося полимера не зависит от x .

Молекулы полимера не в одинаковой степени подвержены реакциям деструкции: с увеличением ММ возрастает склонность макромолекул к различным деструктивным реакциям. Так, в силу обратимых деструктивных и обменных реакций равновесная ПК приводит к образованию полимеров с наиболее вероятным ММР, для которого

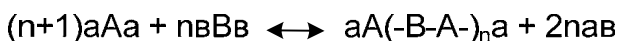
коэффициент полидисперсности
$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2.$$

Теоретически рост макромолекул должен протекать до полного превращения функциональных групп с достижением очень высокой ММ. На практике методом ПК образуются полимеры с ММ редко превышающей 30 тыс.

Прекращение роста цепей может происходить как с сохранением на концах МК активных функциональных групп, так и с их химической дезактивацией. Основные причины, вызывающие остановку роста цепей:

- 1) значительное повышение вязкости, препятствующее сближению функциональных групп растущих макромолекул;
- 2) установление равновесия в равновесной ПК с низкомолекулярным продуктом;
- 3) неэквивмолярное соотношение исходных функциональных групп, или нарушение эквивмолярности в ходе синтеза.

Покажем простыми рассуждениями верность 3-ей причины. Если один из реагентов используется в избытке, реакцию ПК можно записать:



Степень поликонденсации образовавшегося полимера равна сумме звеньев А и В в макромолекуле:

$$P=2n+1$$

Соотношение молей реагирующих групп называют коэффициентом эквивалентности:

$$\Xi=n/(n+1) \rightarrow n=\Xi/(1-\Xi)$$

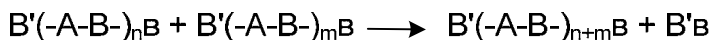
Подставляя n в уравнение для P , получим:

$$P=(1+\Xi)/(1-\Xi)$$

Таким образом, при увеличении избытка любого из реагентов наблюдается понижение предельно достижимой степени полимеризации. Часто первоначальное соотношение между реагентами нарушается в ходе ПК: 1) из-за повышенной летучести одного из реагентов; 2) унос одного из реагентов вместе с низкомолекулярным продуктом ПК; 3) наличие монофункциональных примесей.

Степень поликонденсации с учетом концентрации монофункциональных примесей к бифункциональному реагенту $r=1/n$ будет равна $P=2r+1$.

При повышении температуры или создании более глубокого вакуума равновесие при равновесной ПК может быть сдвинуто в сторону образования полимера за счет удаления из зоны реакции некоторого количества монофункционального соединения, появившегося в результате обменных реакций.



Реакции совместной ПК, в которой принимают участие более одного исходного вещества с функциональными группами данного типа, встречаются относительно редко.

Дифференциальный состав сополимера выразится соотношением:

$$\frac{d[A]}{d[A']} = \frac{K_1[A][B]}{K_2[A'][B]} = \alpha \cdot \frac{[A]}{[A']}$$

где α – относительная активность соединений А и А' в реакции с компонентом В.

Состав сополимера будет равен составу смеси только при $\alpha = 1$; в остальных случаях сополимер содержит большое число звеньев более активного компонента. Однако при больших конверсиях все сильнее сказывается обратные и обменные реакции, в силу чего полимер всегда по составу должен отвечать исходному соотношению компонентов А и А'.

Равновесная ПК может осуществляться различными способами:

1) ПК в расплаве (когда $T_{пл}$ исходных компонентов $< T_{разл}$ готового полимера). Процесс проводят в 2 стадии. Сначала смесь нагревается при перемешивании в токе инертного газа с отгонкой основной массы низкомолекулярного продукта; на второй стадии при вакууме отгоняется полностью низкомолекулярный продукт с целью повышения ММ полимера.

2) ПК в растворе обычно проводится при температуре кипения растворителя, не растворяющего низкомолекулярный продукт ПК, который удаляется с парами растворителя (часто в виде азеотропной смеси). Условия теплообмена улучшаются в сравнении с расплавом; гомогенность полимера тоже улучшается.

Несколько слов о неравновесной ПК

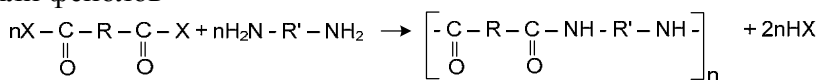
При неравновесной ПК отсутствуют обменные деструктивные реакции по двум причинам:

1) процесс проводится при таких низких температурах, когда обменные процессы невозможны, а реакционно-способность исходного вещества высока;

2) образуются такие полимеры, когда деструкция в принципе невозможна образующимся низкомолекулярным веществом. (АФФС, полисилоксаны, полирекомбинация, окислительная дегидрополиконденсация).

Неравновесная ПК может осуществляться в расплаве, растворе и в гетерогенных системах. Метод выбирается такой, чтобы образовался высокомолекулярный полимер с наибольшим выходом. Типичные примеры неравновесной ПК:

1) получение полиамидов и сложных полиэфиров из дигалогенангидридов дикарбоновых кислот и диаминов или фенолов



Для связывания образующегося галогенводорода используют неорганические основания (NaOH, KOH, K₂CO₃ и т.п.).

Одним из вариантов неравновесной ПК является использование растворов реагентов в несмешивающихся жидкостях (диамин или дифенол в воде, а дигалогенангидрид в углеводороде). Реагенты диффундируют на границу раздела фаз, где и происходит их взаимодействие – межфазная поликонденсация (МФПК). При МФПК concentra-

ция реагентов в зоне реакции определяется только скоростями диффузий реагентов. Поскольку с понижением концентрации растворов скорость диффузии возрастает, то полимеры с высокой ММ образуются только при использовании достаточно разбавленных растворов. Повышение интенсивности перемешивания, приводящее к увеличению площади раздела поверхности фаз, способствует более быстрому протеканию процесса и образованию более высокомолекулярных полимеров.

Для получения полимера с более высокой ММ растворитель должен вызывать набухание полимера, а не растворять его. В большинстве случаев растворитель подбирают опытным путем. Для полиамида: бензол, толуол, метилхлорид, CCl_4 ; для полиэфира – *n* – ксилол.

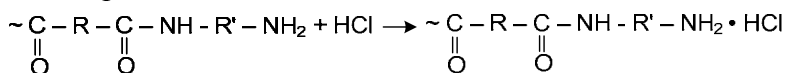
Из-за отсутствия обменных реакций при неравновесной ПК полидисперсность образующихся полимеров > 2 .

Обрыв цепи при неравновесной ПК обусловливается потерей активности функциональных групп по причинам:

1. Взаимодействие концевой группы растущей макромолекулы с монофункциональными соединениями или примесями.

2. Гидролиз хлорангидридных групп исходного дихлорангидрида или растущих цепей:

3. Дезактивация концевых аминных групп вследствие образования соли:



При использовании достаточно летучих дихлорангидридов (дихлорангидрид угольной кислоты – фосген, дихлор – и дифторангидриды щавелевой кислоты и т.д.) поликонденсация может осуществляться на границе раздела жидкость – газ. При этом полимер получается с большим выходом и большей ММ, чем при МФПК типа жидкость-жидкость.

Реакция дигалогенангидрида с диамином или дифенолом может быть осуществлена также в эмульсии. При этом оба реагирующих вещества находятся в одной органической фазе, которая диспергирована в водном растворе акцептора хлороводорода (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и т.п.).

$C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}} \gg 1$, где

$C_{\text{орг}}$, $C_{\text{вод}}$ – концентрация диамин или дифенола в органической фазе и воде соответственно.

При эмульсионной ПК условия более стабильны в зоне реакции, чем при МФПК.

Лекция 23

Химические превращения полимеров

В 1833 г. Браконно получил нитрат целлюлозы путем нитрования природного высокомолекулярного соединения - целлюлозы. Химическое превращение полимера является часто единственным способом для получения полимера определенной химической структуры. В настоящее время, когда число промышленно выпускаемых полимеров исчисляется сотнями, химическая модификация этих полимеров признана генеральным направлением в технологии получения полимеров. Так, улучшить эксплуатационные показатели синтетических каучуков вот уже несколько де-

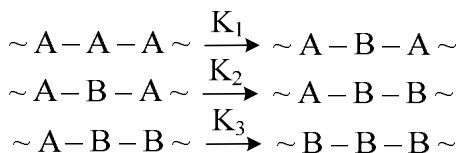
сятителей пытаются модифицируя их химическую и физическую структуру. Между химическими реакциями низко- и высоко-молекулярных соединений нет принципиальных различий, но полимер из-за огромных размеров макромолекул и наличия разных конформаций имеет ряд особенностей. Сюда также вносит свое влияние НДС полимера.

Причины изменения реакционной способности функциональных групп в полимерных цепях можно разделить на:

1) эффект цепи, выражающийся в повышении или понижении реакционной способности полимерного звена по сравнению с низкомолекулярным аналогом.

Так, реакционная способность двойной связи в 1,4-полиизопрене и изопентене неодинакова. В полимере происходит делокализация π -электронов и активность двойной связи по отношению к электрофильным реагентам падает.

2) конфигурационные эффекты, связанные с влиянием соседних групп одинаковой или различной пространственной и химической природы.



Если есть влияние соседних групп на скорость превращения звена А в В, то в случае $K_3 > K_2 > K_1$ идет самоускорение, а если $K_3 < K_2 < K_1$, то самоингибирование.

3) конформационные эффекты, обусловленные изменением формы макромолекул в растворе в различных растворителях или в ходе реакции. Из-за этого реакционные группы оказываются в пространстве в другом положении, что сказывается на их реакционной способности. При замене «плохого» растворителя на «хороший» происходит увеличение макромолекулярного клубка и реакция идет эффективнее.

4) влияние характера надмолекулярной организацией полимера. Даже в разбавленных растворах полимеры имеют тенденцию к структурообразованию, что может привести к различию в составе полученных продуктов реакции. Например, при хлорировании полиэтилена в растворе при 115 °С макромолекулы на поверхности ассоциатов хлорируются до 15-30 % содержания хлора, а внутри только на 3-8 %. Повышение температуры до 130° С приводит к распаду ассоциатов и равномерному хлорированию.

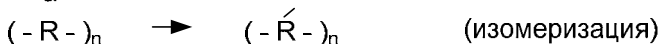
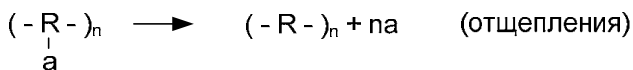
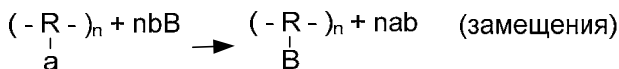
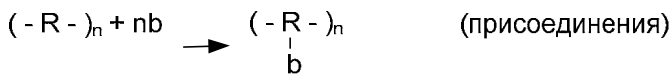
Для химических превращений полимер различают 2 типа реакций:

1) полимераналогичные, когда каждое звено полимера выступает как самостоятельная реакционноспособная группа. Степень полимеризации при этом сильно не меняется;

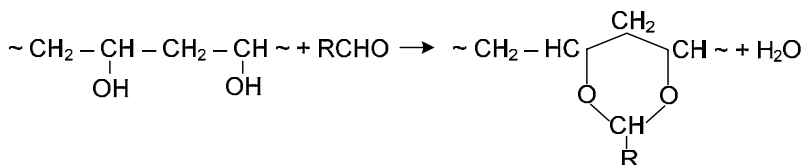
2) макромолекулярные, когда вся макромолекула выступает как единая реагирующая группа. Такие превращения не связаны с существенным изменением химического состава полимера, но всегда приводят к изменению степени полимеризации, а иногда к превращению линейного полимера в разветвленный или сетчатый.

Полимераналогичные превращения полимеров (ПАПП)

Некоторые ценные полимеры невозможно получить из мономеров. Например, поливиниловый спирт невозможно синтезировать из винилового спирта, так как его в природе не существует из-за мгновенной изомеризации в уксусный альдегид. В зависимости от типа протекающей реакции ПАПП можно представить следующими схемами:



Отличительной чертой ПАПП является невозможность разделить начальные, конечные и побочные продукты реакции. Чаще всего реакции в цепях полимера носят статистический характер и распределение прореагировавших звеньев в макромолекуле оказывается случайным. Иногда, как одна молекула реагирует пара соседних звеньев: ПВС+альдегид



При ПАПП происходит модификация их химической, а часто и физической структуры. При этом эксплуатационные свойства полимеров могут сильно измениться. Физическая структура полимера, подвергшегося химической модификации, может измениться по следующей цепочке: при изменении химической структуры звена меняется гибкость макромолекулы, изменение гибкости макромолекулы приводит к изменению конформационного набора, а значит и НДС полимера.

В области эластомеров нашли практическое применение следующие ПАПП:

- 1) эпексидирование каучуков с помощью органических гидропероксидов; эпексидных смол;
- 2) взаимодействие каучуков с малеиновым ангидри-

дом, что повышает их когезионную прочность;

3) реакции с нитрозосоединениями, что повышает когезионную прочность каучуков и упруго-гистерезисные свойства вулканизаторов;

4) галогенирование каучуков; фосфорирование и сульфохлорирование.

Макромолекулярные реакции (МКР)

В соответствии с изменениями степени полимеризации можно рассматривать два типа МКР:

1) реакции удлинения цепей или структурирование полимера;

2) деструктивные реакции.

Реакции структурирования

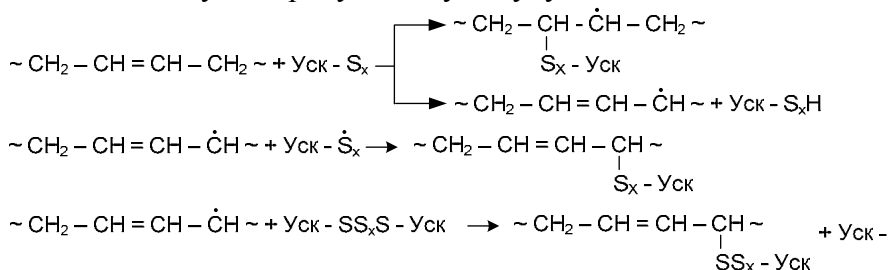
Среди пластмасс довольно большое число полимеров используется в линейном или слаборазветвленном виде: ПЭ, ПП, ПС и т.п.

Гибкоцепные полимеры - эластомеры только на 2% используются в невулканизованном виде. Формирование сетчатой структуры может происходить либо при взаимодействии макромолекул друг с другом по функциональным группам, или с молекулами низкомолекулярных соединений. Сшивание цепей может происходить под действием излучений, низкотемпературной плазмы, механических воздействий, токов высокой частоты и других источников энергии. При сшивании макромолекул могут образовываться ковалентные или более слабые ионные и ионно-координационные связи.

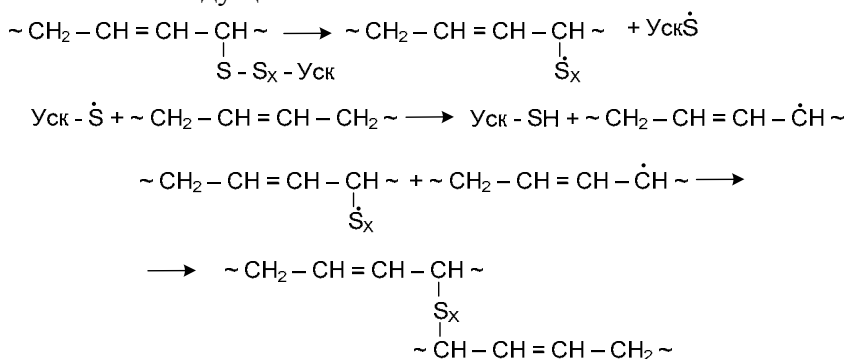
Вулканизация каучуков

Вулканизация серой изопренового каучука была открыта в 1839 году Ч. Гудбиром. До настоящего времени сера является самым распространенным сшивающим агентом ненасыщенных каучуков. В отсутствии ускорителей около 95% серы расходуется на побочные реакции (внутримолекулярное присоединение к макромолекулам) и только 5% идет на сшивание. В присутствии ускорителей

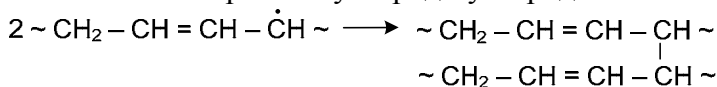
вулканизации происходит раскрытие 8-ми членного кольца серы и выделение бирадикалов серы \ddot{S}_x , которые являются основным источником серосодержащих поперечных сшивок. Кроме того, образуется продукт взаимодействия серы с ускорителем: $Уск - S_x - H$ или $Уск - S_x - Уск$ или с ускорителем и активатором $Уск - S_x - Me - S_y - Уск$. Присоединение этих продуктов происходит или по двойной связи или по аллильному водороду молекул каучука.



Взаимодействием полисульфидных подвесок между собой или с активными центрами макромолекул образуются сшивки между цепями:



Кроме того, рекомбинацией макрорадикалов могут образовываться поперечные углерод - углеродные связи.

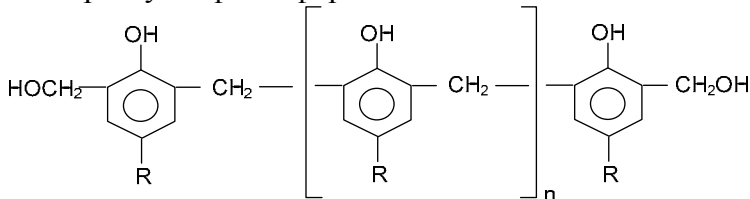


В конечном итоге образуется вулканизационная сетка, которая может содержать связи разного типа:

| | |
|--------------------|---------------------|
| Углерод-углеродные | C-C |
| Моносulfидные | C-S-C |
| Дисульфидные | C-S-S-C |
| Полисульфидные | C-S _x -C |

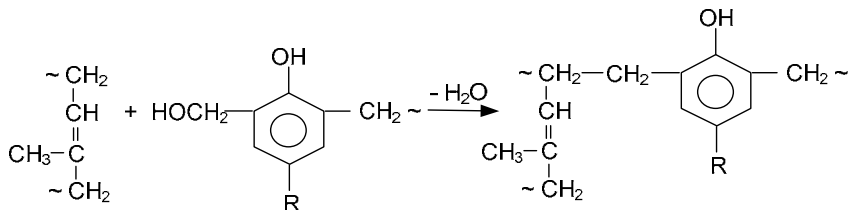
Насыщенные каучуки с успехом могут вулканизоваться перекисями, чаще всего дикумилпероксидом ($R = C(CH_3)_2-C_6H_5$) : ROOR. Образующиеся при термораспаде перекиси радикал $R\dot{O}$ отщепляет от макромолекулы подвижный атом водорода. Образующиеся при отрыве атома водорода макрорадикалы рекомбинируют с образованием углерод - углеродных поперечных связей.

Для вулканизации ненасыщенных каучуков широко используют алкилфенолформальдегидные смолы (АФФС) типа п-третбутилфенолформальдегидной.

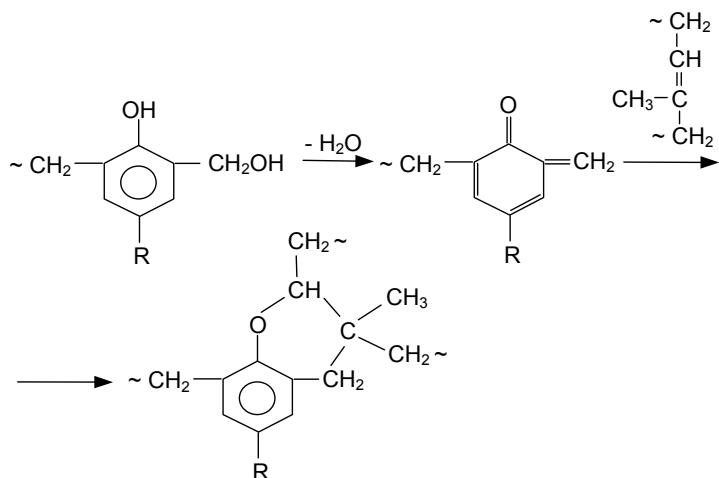


Предполагают два механизма вулканизации:

1) путем взаимодействия подвижного атома водорода макромолекулы с OH – группой концевой метиольной группы смолы.



2) путем внутримолекулярной дегидратации смолы с образованием метиленхинонов, которые легко взаимодействуют с двойной связью МК.



Смоляные вулканизаты имеют в сравнении с серными более высокую стойкость к термической и термоокислительной деструкции. Из-за повышенной стойкости смоляных резин из бутилкаучука к действию горячей воды и пара их используют для производства диафрагм форматоров-вулканизаторов шинной промышленности.

Каучуки, содержащие какие-либо функциональные группы, могут сшиваться с участием этих групп: карбоксилатные каучуки с помощью оксидов двухвалентных металлов; уретановые каучуки вулканизируются диизоцианатами и т.п. Среди пластмасс характерной макромолекулярной реакцией является отверждение эпоксицированных смол полиаминами.

Лекция 24

Деструкция полимеров

Реакции деструкции тоже относятся к макромолекулярным реакциям. Они протекают не только в процессе эксплуатации полимеров, но и при их синтезе и переработке. Эти реакции ускоряются с повышением температуры и в присутствии следов металлов переменной валентности. Различают следующие виды деструкции: механодеструкция, фотохимическая деструкция, термодеструкция, радиационная деструкция, окислительная, биологическая, гидролитическая и т.п. Чаще всего полимер в процессе эксплуатации подвергается одновременно нескольким видам деструкции: например, шина при эксплуатации подвергается термо-, окислительной и фотохимической деструкции.

Механодеструкция. При приложении к полимеру сдвиговых напряжений отдельные макромолекулы или их участки испытывают повышенные напряжения, приводящие к их разрыву. Такой разрыв приводит к образованию на концах свободных радикалов или ионов, или ион-радикалов. Если механодеструкция идет в инертной среде,

макрорадикалы могут рекомбинировать и средняя ММ полимера не изменяется. Если же присутствуют окислители или другие вещества, способные превращать свободные радикалы в стабильные частицы, то механодеструкция приводит к резкому снижению ММ. В частности, это используется при пластикации жестких каучуков. Падение ММ для каждого вида полимера происходит до определенного предела M_∞

$$M_\tau = (M_0 - M_\infty) \cdot e^{-k\tau} + M_\infty$$

M_0 - исходная молекулярная масса полимера, K - константа скорости механодеструкции; M_τ - молекулярная масса полимера в момент времени механодеструкции τ .

Ниже, в таблице 10 приведены значения M_∞ и K для некоторых полимеров.

Таблица 10

Значения M_∞ и K для некоторых полимеров

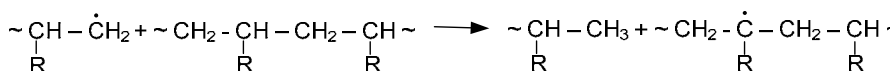
| Полимер | M_∞ | K, c^{-1} |
|---------------------|------------|-------------|
| Поливинилацетат | 11000 | 0,0468 |
| Полиметилметакрилат | 9000 | 0,1200 |
| Полистирол | 7000 | 0,0945 |
| Поливиниловый спирт | 4000 | 0,0237 |

С понижением температуры интенсивность механодеструкции возрастает, что связано с понижением гибкости макромолекул. Если на механодеструкцию накладывается термоокислительная деструкция, то зависимость интенсивности деструкции от температуры проходит через минимум.

Термическая деструкция полимера протекает по радикальному механизму. Некоторые полимеры (поли- α -

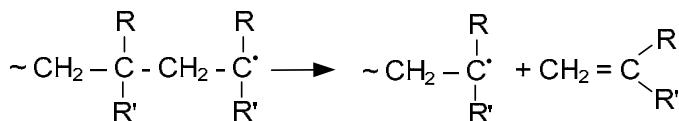
метилстирол, ПММА, капрон) в ходе термической деструкции (ТД) разлагаются почти полностью до исходных мономеров; в других термодеструктированных полимерах (ПЭ, ПП, ПБ) найдены лишь незначительные количества мономера (меньше 2%). Это зависит от химической структуры полимера. Наиболее легко распадаются полимеры, при образовании которых тепловой эффект сравнительно невелик. При термической деполимеризации наиболее медленным этапом процесса является первичный распад макромолекул с образованием двух свободных радикалов. Далее идет последовательное отщепление молекул мономера.

Если полимер содержит подвижные атомы водорода, то более активные свободные радикалы с неспаренным электроном на метиленовой группе легко вступают в реакции переноса цепи через полимер:



Именно по этой причине при ТД ненасыщенных каучуков наряду с газообразными продуктами образуются твердые сшитые материалы.

При отсутствии в макромолекулах подвижных атомов водорода образовавшиеся свободные макрорадикалы легко деполимеризуются дальше с последовательным отщеплением молекул мономера:



Высокотемпературная деструкция резин сейчас начала широко применяться для утилизации забракованных или отработанных изделий РТИ. Применяя крекинг и пиролиз резины в отсутствие или при недостатке кислорода, удаётся разрушить вулканизированный каучук с образовани-

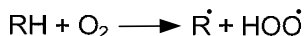
ем низкомолекулярных углеводов, используемых в качестве нефтехимического сырья или как топливо. Приблизительный состав термодеструкции наполненной резины следующий: 12% газообразных, 35-52% жидких и 36% твердых продуктов.

Из каучуков общего назначения наиболее легко термодеструктируются полиизопрен и полиизобутилен. 50% потери массы для них наблюдается уже при 300 °С. Регулируемая частичная термодеструкция жестких каучуков (термопластикация) используется как метод повышения их технологических свойств, в частности, для повышения пластичности.

Термоокислительная деструкция и стабилизация полимеров

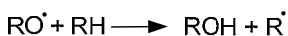
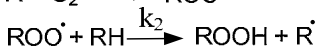
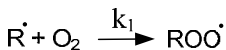
Термоокислительная деструкция карбоцепных полимеров протекает по цепному механизму, который в общем виде можно представить следующей схемой:

Инициирование

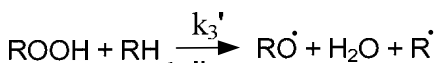
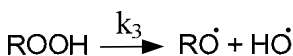


RH – условное обозначение макромолекулы с выделенным подвижным атомом водорода на каком-либо звене.

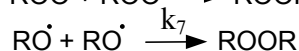
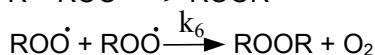
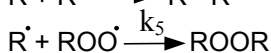
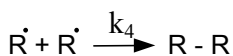
Рост цепи



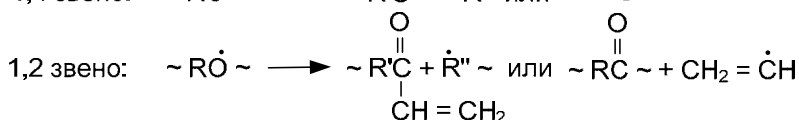
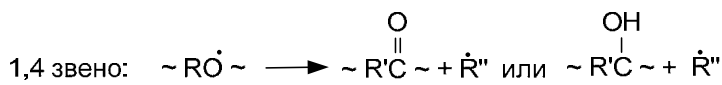
Вырожденное разветвление цепей



Обрыв цепей (сшивание макромолекул)



Деструкция (распад макромолекул)



Отличие кинетики окислительной деструкции полимеров от аналогичных реакций в газовой или жидкой фазе заключается в уменьшении на 3-4 порядка величин констант и повышении энергии активаций. Так, присоединение O_2 к алкильным радикалам с образованием $RO\dot{O}$ в газовой или жидкой фазе идет практически без энергии активации; для макрорадикалов в твердой матрице требуется около 40 кДж/моль. Кроме того, из-за физической неоднородности структуры полимера одна и та же реакция в областях с различной степенью упорядоченности протекает с различными скоростями. Так, снижение конформационной подвижности ПП при его ориентации приводит к уменьшению количества поглощаемого кислорода и выхода гидропероксида.

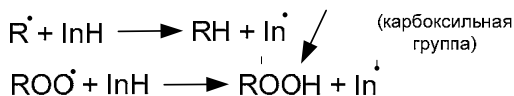
На скорость окисления каталитическое воздействие оказывают соли металлов переменной валентности. Так содержание солей Fe, Co, Mn, Cu в количестве 10^{-3} - 10^{-4} % заметно ускоряет окисление полимера. Действие металлов переменной валентности связано с их способностью активизировать распад гидропероксидов:



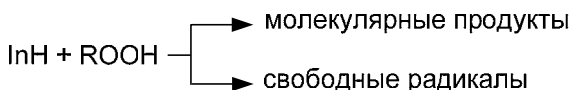
По этой причине полимеры в процессе синтеза по возможности должны полностью освобождаться от остатков металлов переменной валентности. Например, в изопреновом каучуке марки СКИ-3 по ГОСТ массовая доля меди не должна превышать $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %

Учитывая, что окисление полимера связано с цепными радикальными реакциями, можно их затормозить или даже полностью предотвратить их протекание введением специальных добавок - противостарителей (ингибиторов окисления). В основе действия ингибиторов (InH) лежат следующие процессы:

1) взаимодействие ингибитора InH с алкильным или пероксидным радикалом, в результате чего исключается как линейное развитие кинетической цепи, так и разветвление цепной реакции окисления полимера:



2) разрушение образовавшихся в результате окисления гидропероксидных групп

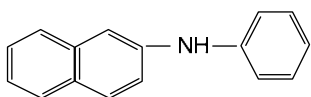


3) снижение скорости инициирования цепей окисления, в том числе и цепей разветвления.

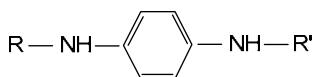
Большинство соединений фенольного или аминного типа легко отдают атом водорода от -ОН или -NH- группы. Образующийся при отщеплении водорода радикал ингибитора должен быть стабильным, не способным продолжить цепь окисления.

В промышленности наиболее распространены в качестве стабилизаторов вторичные ароматические амины, ин-

гибирующие реакции, инициируемые гидропероксидными радикалами.



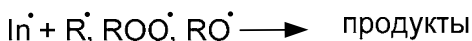
фенил - β - нафтиламин
(нафтам - 2)



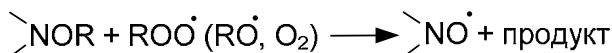
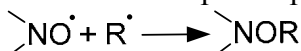
R и R' -алкильные или арильные радикалы
Различные производные п - фенилендиамин

Весьма часто стабилизаторы аминного типа окрашивают полимеры в темный цвет продуктами своего превращения.

Пространственно затрудненные фенолы в отличие от ароматических аминов ингибируют процессы, инициируемые не только гидропероксидными радикалами, но также радикалами R^\bullet и RO^\bullet . К их числу относятся агидол-1(ионол) - 4 метил-2,6-дитретбутил-фенол; агидол-2 (продукт 2246) - бис-(2-гидрокси-5-метил-3-требутилфенил)метан; агидол-5 и т.д. Фенольные стабилизаторы являются неокрашивающими. Менее распространены стабилизаторы, действующие по рекомбинационному механизму:



К числу ингибиторов такого типа относятся стабильные радикалы (нитроксильные, феноксильные и т.п.). Нитроксильные радикалы способны многократно обрывать цепи окисления за счет регенерации:



В последнее время стали работать над высокомолекулярными стабилизаторами. Одну группу таких ингибиторов составляют олигомеры, вводимые на стадии переработки. Они должны хорошо совмещаться с полимером и не вымываться из него водой и растворителями. Другой под-

ход заключается в создании в полимерной цепи химических фрагментов, способных осуществлять ингибирование. Так, введение на стадии синтеза изопренового каучука п-нитрозодифениламина приводит к получению полимера, содержащего остатки химически связанного ароматического амина. Такой химически модифицированный каучук не требует дополнительной стабилизации.

Лекция 25

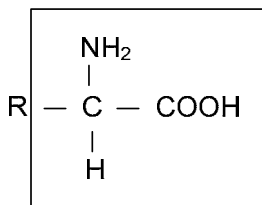
Биополимеры

Среди органических соединений, встречающихся в клетке, первое место занимают белки, на чью долю приходится не менее 50% сухого веса клетки.

Белки обладают очень большой ММ - от 6000 до 1000000. При кислотном гидролизе из белков (Б) образуется ряд простых низкомолекулярным органических соединений, относящихся к классу α – аминокислот. В состав белков может входить до 20 различных α – аминокислот.

В белковых молекулах последовательно расположенные аминокислотные остатки ковалентно связаны друг с другом, образуя длинные неразветвленные полимерные цепи.

Аминокислоты располагаются таким образом, что конец одной аминокислоты связан с началом другой пептидной связью, которая образуется в результате выделения молекулы воды из карбоксильной группы одной аминокислоты и α – аминогруппы другой.



Структура, характерная для всех аминокислот

R=H - глицин

R=CH₃ - аланин

R=HOCH₂ - серин

R=⬢-CH₂ фенилаланин

В состав всех Б входят углерод, водород, азот и кислород. Кроме того, почти все они содержат серу. Иногда в состав некоторых белков входят фосфор, железо, цинк и медь.

Простыми белками называют Б, которые при гидролизе дают только аминокислоты. Сложные Б при гидролизе дают аминокислоты и другие органические или неорганические продукты.

Некоторые молекулярные характеристики белков приведены в таблице 11.

Таблица 11

Молекулярные характеристики некоторых белков

| Белок | ММ | Число аминокислотных остатков | Число цепей |
|------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| Инсулин (бычий) | 5733 | 51 | 2 |
| Гемоглобин (человека) | 64500 | 574 | 4 |
| γ - глобулин (лошади) | 149900 | ~1250 | 4 |
| Вирус табачной мозаики | ~40 000 000 | ~336500 | 2130 |

Некоторые Б существуют в форме весьма стабильных комплексов с очень высокой ММ. Самые крупные надмолекулярные белковые комплексы - это вирусные частицы, состоящие из белка и нуклеиновой кислоты. Вирус табач-

ной мозаики (ВТМ) – один из самых мелких вирусов. Приблизительно 2,0 млн. приходится на долю рибонуклеиновой кислоты и 38,0 млн. - на долю белковой части молекулы, которая состоит из большого числа отдельных полипептидных цепей. ВТМ ведет себя как гомогенная частица, которая состоит из тысяч отдельных молекул, не связанных между собой ковалентными связями.

Конформации белков

В зависимости от конформации, белки разделяют на 2 основных класса: фибриллярные и глобулярные.

В фибриллах, полипептидные цепи, располагаясь параллельно друг другу вдоль одной оси, образуют длинные волокна или слои; они не растворимы в воде. Фибриллярные белки – основные структурные элементы соединительной ткани высших животных: коллаген сухожилий; α – кератин волос, кожи, ногтей и т.д. Глобулярные белки состоят из полипептидных цепей, плотно свернутых в компактные сферические или глобулярные структуры. Большинство глобулярных белков растворимы в водных растворах и легко диффундируют. К глобулярным белкам относятся ферменты, антитела, некоторые гормоны и многие белки, выполняющие транспортную функцию – гемоглобин.

Есть белки, занимающие промежуточное положение: у них фибриллярная структура, но они растворимы в водных солевых растворах - лизоин (важный структурный элемент мышц).

Для белков различают 4 структуры:

Первичная структура – характеризует последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи, связанных ковалентными связями.

Вторичная структура – относится к типу укладки полипептидных цепей, характерному для фибриллярных белков: вытянутая или спирально скрученная конформация.

Третичная структура – относится к способу укладки глобулярных белков.

Термин четвертичная структура характеризует способ объединения отдельных полипептидных цепей в белковой молекуле, состоящей из нескольких таких цепей. Как правило, полипептидные цепи белков содержат от 100 до 300 аминокислотных остатков (ММ в пределах 12000÷36000). Если ММ какого-нибудь белка превышает 50000, то есть все основания предполагать, что в молекуле такого белка содержится не менее двух полипептидных цепей. Эти белки называют еще протомерами.

Денатурация

Большая часть белковых молекул сохраняет биологическую активность только в пределах очень узкой области температуры и рН. За пределами этих областей с белками происходят изменения, известные под названием денатурация. Например, у глобулярного белка теряется растворимость (белок еще свертывается при варке). Ферменты теряют каталитическую активность. Так как ковалентные связи при денатурации не разрушаются, то причина заключается в разворачивании определенной образом свернутой макромолекулы.

В денатурированном состоянии полипептидные цепи образуют случайные и беспорядочные петли и клубки.

При денатурации свойственная белку биологическая активность утрачивается. Ферменты, например, при нагревании обычно теряют способность катализировать соответствующие химические реакции.

Ренатурация – процесс, когда развернутые молекулы биополимера приобретают свою первоначальную пространственную форму. Так, фермент при ренатурации может восстановить свою каталитическую активность. Ренатурация происходит самопроизвольно при рН и температурах, обеспечивающих стабильность свернутой формы. Процесс этот иногда идет очень долго.

Некоторые основные функции биополимеров приведены в таблице 12.

Таблица 12

Типы белков по их функциональному назначению

| Тип белка | Местонахождение или функции |
|---|--|
| <u>Ферменты:</u> Рибонуклеоза Цитохром | Гидролизует РНК Участвует в переносе электронов |
| <u>Транспортные белки:</u> Гемоглобин Глобулин | Переносит O_2 в крови позвоночных Переносит Fe в крови |
| <u>Защитные белки:</u> Антитела Тромбин | Образуют комплексы с чужеродными белками Осуществляет свертывание крови |
| <u>Гормоны:</u> Инсулин Гормон роста | Регулирует обмен глюкозы Стимулирует рост костей |
| <u>Структурные белки:</u> Коллаген Эластин | Сухожилия, кость, хрящ. Эластичная соединительная ткань |

Удивительно то, что все белки содержат один и тот же набор из 20 аминокислот, которые сами по себе не обладают ни присущей белку биологической активностью, ни токсичностью. Специфическую биологическую активность Б придает его пространственная конформация, обусловленная определенной последовательностью аминокислот в полипептидной цепи.

Ферменты

Ферменты – самый крупный и наиболее многочисленный высокоспециализированный класс белковых молекул. Они катализируют тысячи химических реакций, из которых складывается клеточный обмен. К настоящему времени идентифицировано более тысячи различных ферментов.

Активность ряда ферментов зависит только от структуры самого белка; для других же требуется присутствие определенных групп небелковой природы: ионов металлов, сложные органические соединения и т.д.

Например, каталаза – фермент, катализирующий разложение перекиси водорода. Здесь атом Fe играет роль каталитического центра. Простые соли Fe тоже несколько ускоряют разложение перекиси водорода, однако в присутствии ферментного белка перекись водорода распадается во много раз быстрее.

Механизм ферментативных реакций

Механизм катализа во всех деталях не известен пока ни для одного фермента. Наиболее изучен химотрипсин – фермент в 10^9 раз более эффективный как катализатор взаимодействия ОН-группы с —COOH по сравнению с катализаторами, функционирующими в органических модельных системах. Было высказано предположение, что микроскопическое окружение в районе каталитического центра химотрипсина существенно отличается от условий, существующих в разбавленных водных растворах. Это отличие сводится к сильному ослаблению полярных свойств среды и к существенному снижению диэлектрической постоянной по сравнению с водой.

Каталитический центр фермента содержит специфические функциональные группы, способные связывать субстрат и обеспечивать ход каталитического процесса.

Почему же размеры молекул ферменты столь велики по сравнению с молекулами субстратов и зачем нужна та часть молекулы фермента, которая не входит в каталитический центр?

Сейчас хорошо установлен факт, что между ферментативной активностью и специфической пространственной конформацией молекул фермента имеется определенная связь. Полипептидная цепь должна удерживаться в свернутой конфигурации поперечными связями (преимущественно сила физического взаимодействия) таким образом, чтобы обеспечить взаимное сближение функционально активных остатков из разных участков молекулы и сформировать структуру активного центра.

Какое преимущество обеспечивает ферменту такое молекулярное построение активного центра? Согласно одной из гипотез, оно позволяет крупной молекуле фермента вызвать напряжение в структуре субстрата путем конформационного изменения структуры самого фермента. Эти изменения были замечены, например, при измерении дисперсии оптического вращения. Считается, что в результате такой подгонки конформации фермента к структуре субстрата обеспечивается точное взаиморасположение и надлежащая ориентация каталитических и связывающих групп. Эти изменения конформации фермента в свою очередь могут вызвать «растяжение» или «сжатие» молекулы субстрата и благодаря этому сделать его более восприимчивым к атаке катализатором. Возникает так называемое индуцированное соответствие фермента субстрату.

Другой смысл индуцированных изменений фермента состоит в том, чтобы обеспечить освобождение продуктов реакции из активного центра, после чего конформация молекулы возвращается в исходное состояние.

Мультиферментные системы

В клетке многие ферменты работают, как правило, одновременно, катализируя последовательные цепи реакций, в которых продукт, полученный при участии первого фермента, оказывается в роли субстрата для следующего фермента и т.д.

По сложности молекулярной организации мультиферментные системы можно разделить на три группы. В простейших системах отдельные ферменты растворены в цитоплазме и работают независимо друг от друга. Небольшие молекулы субстратов, характеризующиеся высокой скоростью диффузии, очень быстро находят дорогу от одного фермента к другому.

Другие мультиферментные системы отличаются более высокой организацией. Отдельные ферменты ассоциируют друг с другом и функционируют совместно в форме

ферментных комплексов. Так, дрожжевая синтетаза жирных кислот, катализирующая синтез жирных кислот из низкомолекулярных предшественников, представляет собой систему из 7 разных ферментов, молекулы которых тесно связаны в комплекс. Такой комплекс с трудом распадается на отдельные ферменты, причем после диссоциации все они оказываются неактивными. Промежуточные субстраты от начала до конца не покидают комплекса. К наиболее высокоорганизованным относятся ферментные системы, связанные с крупными надмолекулярными структурами, такими, как мембраны или рибосомы. Примером может служить цепь дыхательных ферментов, ответственная за перенос электронов от субстратов к кислороду. Отдельные ферменты этой цепи прикреплены к внутренней мембране митохондрий и представляют собой по существу часть ее структуры.

Лекция 26

Современные каталитические системы для получения стереорегулярных полимеров

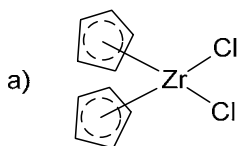
Открытые в пятидесятых годах XX столетия К. Циглером и Д. Натта бикомпонентные катализаторы для получения стереорегулярных полиолефинов и диеновых каучуков к настоящему времени морально устарели, хотя и являются до сих пор основными в реальной технологии их получения. Тем не менее в развитых странах уже появились производства некоторых полимеров на основе металлоценового катализа. Так, ещё в 1997 году американская фирма «Du Pont» запустила производство тройного этиленпропиленового каучука (СКЭПТ) объемом 90 тыс. тонн в год на основе использования металлоценового катализатора. Фирма «Дау» организовала производство линейного полиэтилена (ПЭ) низкой плотности растворным методом; фирма «Эксон» методом высокого давления и т.д. Все эти новые производства используют металлоценовые катализаторы.

Каковы принципиальные особенности гомогенных металлоценовых катализаторов от традиционных гетерогенных и нанесенных катализаторов циглеровского типа?

1. В этих системах удастся достичь практически полного превращения исходного металлоценового комплекса в активные центры полимеризации.

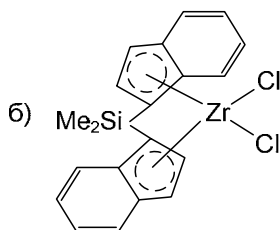
2. Для металлоценовых катализаторов наблюдается отчетливая связь между составом и строением исходного металлоцена и молекулярной структурой получаемого полимера (ММ, стереорегулярность, состав сополимера). Ниже, на рис. 43 представлены примеры металлоценов, позволяющие получать полиолефины с различной молекулярной структурой.

(I) Cp_2ZrCl_2



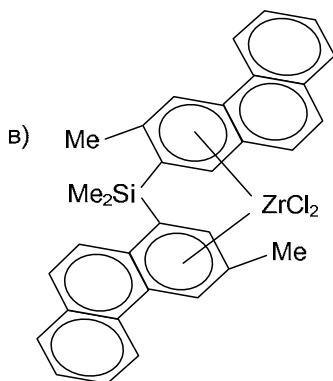
Линейный ПЭ,
 $M_W = 10^6 \rightarrow 10^4$
 Сополимеризация C_2/C_3 :
 $r_1 = 20-40, r_1^*r_2 = 0.70$
 Атактический ПП

(II) $\text{rac} - \text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$



Изотактический ПП
 $\text{II} = 96 \rightarrow 82\%$
 $T_m = 155 \rightarrow 135^\circ\text{C}$
 $M_W < 60 \cdot 10^3$

(III) $\text{rac} - \text{Me}_2\text{Si}(2 - \text{Me} - \text{BenzInd})_2\text{ZrCl}_2$



Изотактический ПП
 $\text{II} = 94\%$
 $T_m = 145^\circ\text{C}$
 $M_W > 300 \cdot 10^3$

Рис.43. Некоторые металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов

Из приведенного рисунка видно, что, меняя природу катализатора, можно получить изотактический полипропилен, резко отличающийся величиной молекулярной массы.

3. Активные центры металлоценовых катализаторов имеют одинаковый состав и строение и одинаковую реакционную способность, за счет чего можно получать:

а) полимеры с узким ММР, соответствующим теоретическому распределению для однородных активных центров ($M_w/M_n \cong 2$);

б) композиционно однородные сополимеры со статическим распределением звеньев.

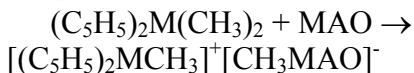
4. Расход металлоценового катализатора на одну тонну получаемого полимера составляет десятки грамм вместо многих килограммов циглеровских катализаторов.

Нанесенные циглеровские катализаторы имеют неоднородные активные центры, обладающие различной реакционной способностью. Из-за этого ММР полимеров, получаемых на этих катализаторах, гораздо шире и коэффициент полидисперсности редко бывает ниже 4-6. В случае получения сополимеров этилена с α - олефинами на циглеровском катализаторе низкомолекулярные фракции сополимера обогащены α - олефином, а высокомолекулярные, наоборот, обеднены.

Металлоценовый катализ известен уже давно. Уже в 50-х – 60-х годах XX столетия эти катализаторы исследовались в качестве активного компонента гомогенных циглеровских катализаторов. Однако широкий интерес к металлоценовым катализаторам возродился в начале 80-х годов после открытия Каминским и Синном явления резкого увеличения (на 2-4) порядка активности металлоценов состава $(C_5H_5)_2MCl_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$) при использовании в качестве сокатализатора полиметилалюмоксана (MAO). MAO является продуктом неполного гидролиза триметилалюминия. Его состав можно представить в виде: $(-O-Al(CH_3)O-)_n$.

Точное строение MAO и механизм его взаимодействия с металлоценами до сих пор не установлены, но некоторые заключения уже можно сделать.

Так, уникальная роль МАО и ряда других активаторов, в частности, перфторарилборатов, заключается в их способности образовывать при взаимодействии с металлоценами катионоподобные алкильные комплексы М (IV), выступающие в роли активных центров этих катализаторов и обладающих исключительно высокой способностью в полимеризации олефинов.

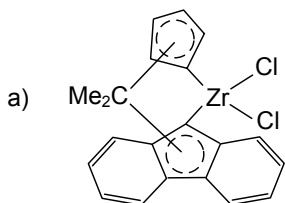
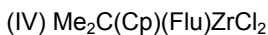


К настоящему времени синтезировано и исследовано в полимеризации большое число металлоценов различного состава и строения. Найдены каталитические системы, позволяющие целенаправленно регулировать стереорегулярность полипропилена, молекулярную массу и ММР, контролировать состав и строение сополимеров этилена с α -олефинами и циклоалкенами.

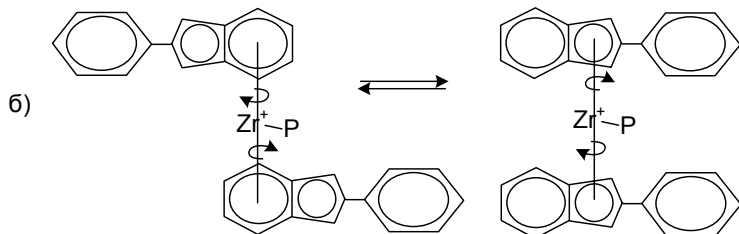
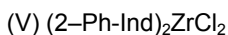
Один из первых металлоценовых катализаторов (на основе бициклопентаденилцирконийдихлорида (рис.43, а) обладает очень высокой активностью в полимеризации этилена (выход до 40 тонн полиэтилена на 1 гр циркония).

В случае полимеризации полипропилена этот катализатор приводит к образованию полностью атактического полипропилена. Для получения изотактического полипропилена синтезированы металлоцены с более массивными ценовыми лигандами, жестко связанными этиленовыми или силиленовыми мостиком (рис.43, б). Изотактичность получаемого на этом комплексе полипропилена и его ММ резко снижаются при температурах полимеризации выше 50 °С. Эти недостатки удалось преодолеть при использовании диметилселиленбис – (2 – метилбенз – инденил) цирконийдихлорида (рис.43, в).

При использовании C_5 – симметричных металлоценов, например, диметилметилен – (циклопентаденил)(флуоренил) цирконийдихлорида (рис.44, а) получен с высоким выходом и высокой стереорегулярностью синдиотактический полипропилен.



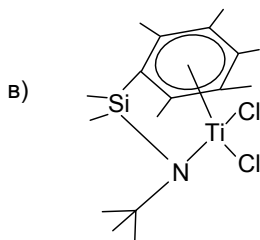
Синдиотактический ПП
 $M_w > 300 \cdot 10^3$



изотактический блок

атактический блок

Стереоблочный ПП с изотактическими и
 атактическими блоками (эластомерный ПП)



ПЭ с длиноцепочечными
 разветвлениями

Рис. 44. Металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов

Полипропилен с необычной структурой и свойствами эластомера образуется в присутствии комплекса ди(бензинденил) цирконийдихлорида (рис.44, б). Эластомерные свойства этого полимера определяются тем, что

полимерная молекула содержит чередующиеся изотактические и атактические блоки. Образование такой структуры связано с динамическим равновесием двух форм металлоцена, придающих различную стереоспецифичность звеньям полипропилена.

Одной из наиболее перспективных и наиболее продвинутых в технологическом отношении возможностей металлоценовых катализаторов является получение линейного полиэтилена низкой плотности с улучшенными физико-механическими свойствами. На рис.44,в показана структура моноценового комплекса. При использовании подобных катализаторов впервые были получены сополимеры этилена с α - олефинами с действительно узким ММР ($M_w/M_n \cong 2$) и однородным распределением сомомера.

Металлоценовые катализаторы позволяют получить ряд новых полимеров, которые не удавалось синтезировать с использованием других типов катализаторов: это полициклопентен и полициклонорборен. Для их получения были использованы металлоцены строения - рис.43,б и рис.44,а. Кроме того, были также синтезированы сополимеры этилена с циклоалкенами с содержанием последних до 50 %.

Одной из главных причин, сдерживающих широкое использование металлоценовых катализаторов в производстве полиолефинов, является то, что металлоценовые гомогенные системы типа $[Cp_2ZrCl_2 + MAO]$ (рис.43, а) невозможно использовать в большинстве современных производств полиэтилена и полипропилена (суспензионный и газофазные процессы), где можно использовать только твердые катализаторы, в частности нанесенные системы.

Поэтому одним из основных направлений развития в области металлоценовых катализаторов является поиск методов приготовления и состава нанесенных металлоценовых катализаторов, сохраняющих основные достоинства гомогенных систем. Первые итоги таких поисков подвел в своем обзоре Рибейро.

Содержание

| | |
|--|------------|
| Предисловие | 3 |
| Лекция 1. Вводная | 5 |
| Лекция 2. Молекулярно-массовые характеристики полимеров | 18 |
| Лекция 3. Внутреннее вращение в полимерных цепях. Конформации и характер конформационных превращений | 25 |
| Лекция 4. Общая характеристика физических состояний полимеров. Кристаллич. и аморфные полимеры | 34 |
| Лекция 5. Релаксационные свойства полимеров | 47 |
| Лекция 6. Вязкотекучее состояние | 57 |
| Лекция 7. Высокоэластическое состояние полимеров | 64 |
| Лекция 8. Прочностные свойства полимеров | 74 |
| Лекция 9. Динамическое нагружение полимера | 85 |
| Лекция 10. Адгезия полимеров | 94 |
| Лекция 11. Теплофизические свойства полимеров | 99 |
| Лекция 12. Электрические свойства полимеров | 109 |
| Лекция 13. Растворы полимеров | 122 |
| Лекция 14. Свойства растворов полимеров | 134 |
| Лекция 15. Методы получения и химическая структура основных типов полимеров.Радикальная полимеризация | 139 |
| Лекция 16. Окислительно-восстановительные системы | 150 |
| Лекция 17. Кинетический анализ радикальной полимеризации. Катионная полимеризация | 158 |
| Лекция 18. Анионная полимеризация | 168 |
| Лекция 19. Ионно-координационная полимеризация | 174 |
| Лекция 20. Полимеризация с раскрытием циклов | 183 |
| Лекция 21. Методы синтеза сополимеров | 192 |
| Лекция 22. Некоторые количественные закономерности поликонденсации | 201 |
| Лекция 23. Химические превращения полимеров | 211 |
| Лекция 24. Деструкция полимеров | 219 |
| Лекция 25. Биополимеры | 226 |
| Лекция 26. Современные каталитические системы для получения стереорегулярных полимеров | 233 |

Учебное пособие

Дорожкин Валерий Петрович
доктор химических наук, профессор

Галимова Екатерина Масхутовна
кандидат технических наук, доцент

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Корректор Габдурахимова Т.М.
Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 04.03.2013.
Подписано в печать 20.05.2013.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 15. Тираж 100.
Заказ №17.

НХТИ (филиал) ГОУ ВПО «КГТУ», г. Нижнекамск, 423570,
ул. 30 лет Победы, д. 5а.