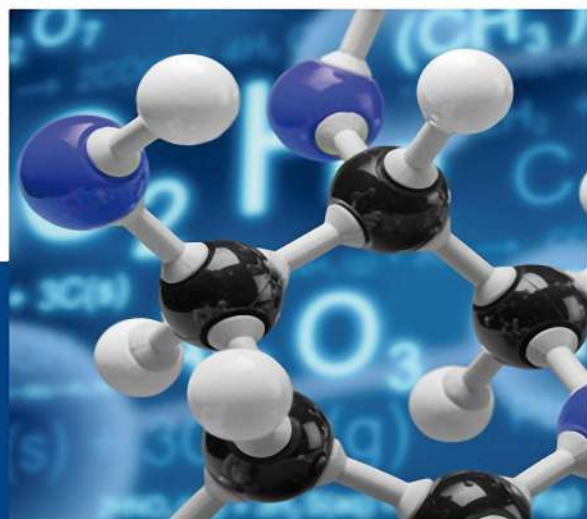


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Леонович



E.LANBOOK.COM

А. А. ЛЕОНОВИЧ

ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2021

УДК 691.175
ББК 35.71я73

В 13 Леонович А. А. Физика и химия полимеров : учебное пособие
для вузов / А. А. Леонович. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. —
104 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7406-6

Приводится классификация природных и синтетических высокомолекулярных соединений, методы синтеза и химические превращения полимеров, физические и химические свойства, структурно-морфологические особенности, определяющие полимерное состояние вещества. Рассматриваются физические (релаксационные) состояния, реология растворов, прочность и стабилизация полимерных материалов. Учебное пособие содержит именной указатель ученых, внесших важный вклад в становление и развитие предмета.

Пособие предназначается для студентов лесотехнических и химико-технологических вузов, обучающихся по направлениям подготовки: «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств». Окажется полезным для инженерно-технических и научных работников предприятий деревообрабатывающей, мебельной и химической промышленности.

УДК 691.175
ББК 35.71я73

Рецензенты:

Г. С. ВАРАНКИНА – доктор технических наук,
профессор Санкт-Петербургского государственного лесотехнического
университета им. С. М. Кирова;

В. К. ДУБОВЫЙ — доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского
государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Обложка

Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© А. А. Леонович, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. НАПРАВЛЕНИЯ И ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	7
1.1. Основные направления	8
1.2. Области использования полимеров и полимерных материалов	10
2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ	12
2.1. Мономеры. Олигомеры. Полимеры.	12
2.2. Полимерное состояние вещества	16
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	19
4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ	25
4.1. Аддиционная полимеризация	25
4.2. Конденсационная полимеризация	30
4.3. Другие методы получения синтетических полимеров	36
5. ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ	38
5.1. Целлюлоза	38
5.2. Другие полисахариды	39
5.3. Лигнин	39
5.4. Искусственные полимеры	40
6. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	43
6.1. Возникновение проблемы высокоэластичности	43
6.2. Гибкость макромолекул	46
6.3. Межмолекулярное взаимодействие	51
6.4. Надмолекулярная структура полимеров	52
7. ФИЗИЧЕСКИЕ (РЕЛАКСАЦИОННЫЕ) СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ ...	56
7.1. Релаксация	56
7.2. Аморфные и кристаллические полимеры	57
7.3. Моделирование явлений в полимерах	58
7.4. Термомеханический метод исследования	63
7.5. Высокоэластическое состояние полимеров	64
7.6. Стеклообразное и кристаллическое состояния полимеров	66

7.7. Вязкотекучее состояние	68
7.8. Реология полимеров	69
8. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ	72
8.1. Механизм растворения	73
8.2. Вязкость разбавленных растворов	76
8.3. Концентрированные растворы	77
8.4. Пластификаторы	78
9. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	80
9.1. Особенности химических превращений	81
9.2. Классификация химических реакций полимеров	82
10. ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	84
10.1. Влияние внешних условий	84
10.2. Хрупкое разрушение	86
10.3. Кинетическая концепция прочности	87
10.4. Полимерные смеси и пленки	89
10.5. Стабилизация полимеров	92
Заключение	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	95
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	96
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ	98

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пособие охватывает 10 тем. Первая тема об использовании полимеров частично заменяет собой введение. Она содержит несколько избыточную в отношении конкретных примеров информацию. Сделано это исключительно для того, чтобы показать важность и широту применения полимеров и полимерных материалов в различных отраслях народного хозяйства, быта и медицины, и тем самым подчеркнуть важную роль химии и физики полимеров как определяющей прогресс в полимерной практике, повысить внимание студентов к освоению тематики и способствовать углубленному изучению науки о полимерах.

Основные 9 тем соответствуют логике и содержанию направлений подготовки. Главное внимание уделяется определяющим понятиям и раскрытию явлений высокоэластичности высокомолекулярных соединений, выделенных в отдельный класс из-за так называемого полимерного состояния.

Пособие преследует цель – в доступной и краткой форме изложить в соответствии с уровнем состояния знаний и степенью подготовленности студентов основные положения химии и физики полимеров в том объеме, как это требуется для бакалавров по направлениям подготовки. Пособие пригодится и при выполнении выпускной квалификационной работы магистрантам в зависимости от конкретной тематики их работы.

Рассматриваются методы синтеза и модифицирования полимеров, основные структурно-морфологические свойства крупнотоннажных высокомолекулярных соединений, обуславливающие гибкость их макромолекул и физические (релаксационные) состояния вещества. Для технологии полимеров первоначальное значение имеют знания температурных переходов и проявление их во времени, а также механизм растворения и реологические особенности растворов.

Приводятся особенности химических превращений полимеров за счет полимераналогичных и макромолекулярных реакций и роль надмолекулярной структуры в этих превращениях. Анализируется прочность и стабилизация полимеров в процессе эксплуатации полимерных материалов и роль вспомогательных компонентов, таких как наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, растворители и др.

Учебное пособие предназначено в том числе для студентов заочной формы обучения, которым предстоит осваивать материал в определенной степени самостоятельно. Поэтому изложение наиболее трудных вопросов построено с включением ранних сведений о формировании представлений на строение полимеров с элементами упрощения концепций с тем, чтобы в итоге вывести обучающегося на уровень требований, предусмотренных программами.

Однако автор в список литературы включил минимум базовых источников, чтобы в соответствующей по названию книге можно было найти нужную достаточно полную информацию, если возникнет необходимость углубленно изучить и развивать далее ту или иную тему или отдельный вопрос. Значительная часть содержания пособия опирается на сведения этих фундаментальных книг.

Работая над материалом пособия, полезно помнить мысль Рене Декарта о том, что *«нужно обращать острие ума на самые незначительные и простые вещи и долго останавливаться на них, пока не привыкнешь отчетливо и ясно прозревать в них истину»*.

При подготовке рукописи к изданию существенную помощь оказала ассистент М. Г. Глазунова, за что автор выражает ей искреннюю признательность.

1. НАПРАВЛЕНИЯ И ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

У научного изучения предметов две основные цели: предвидение и польза.

Д. И. Менделеев

Термин «полимер» образован из *поли* – много и *мерос* – часть. Используют также термин «высокомолекулярное соединение». Оба термина являются синонимами, но при строгом контексте в понятие полимер вкладывают наличие определенных повторяющихся звеньев или группировок. Природные полимеры в технических целях используются разносторонне, в том числе для получения искусственных полимеров. Но бурное развитие получили целенаправленно получаемые синтетические полимеры. Они предопределили и развитие науки о полимерах, которая на несколько десятков лет отставала от технологии полимеров, когда уже нашли широкое и эффективное использование конструкционные пластмассы, синтетические волокна, резинотехнические изделия, пленки и др.

Промышленность синтетических полимеров выросла из практической потребности и восходит к искусственным волокнам, а также заменителям слоновой кости для изготовления из целлулоида бильярдных шаров. Считается, что первый экономически успешный технологический процесс был запатентован Шардонне в 1884 г. и касался изготовления волокон из нитроцеллюлозы с получением искусственного шелка. Термин «нитроцеллюлоза» нестрого используется в технологии, более верный термин – «нитрат целлюлозы».

В США Л. Бакеланд получил из фенола и формальдегида смолу, которую назвал «бакелит». В Германии Байер получил новолак – продукт взаимодействия фенола с альдегидами. В России Г. С. Петров на основе фенола получил смолу, названную «карболит», с организацией в 1912 г. производства в Орехово-Зуеве.

Химическая технология синтетических полимеров активно развивалась и уже в 1930-х годах многие из полимеров были синтезированы и освоены производством, несмотря на существенное отставание собственно науки о полимерах. Темпы роста производства синтетических полимеров опережают рост традиционных материалов, области использования постоянно расширяются, непрерывно синтезируются новые марки, виды, классы.

Широкое и рациональное применение в быту и промышленности привело к тому что собственно полимеры в чистом виде находят ограниченное использование. В полимерных материалах они выполняют приоритетную функцию, но, как правило, сочетаются в зависимости от целевого назначения с добавками, доля которых варьирует в широких пределах: от 1% и менее до 50...100%, а в некоторых материалах даже превышает расход полимера в несколько раз. Наиболее показательно в этом отношении использование полимеров в качестве связующих веществ, когда в конечном материале их доля составляет порядка 10% всей массы материала.

1.1. Основные направления

Основные направления использования полимеров можно подразделить на несколько групп. Наибольший объём вырабатываемых полимеров используется в составе пластических масс. *Пластмассами* называют полимерные материалы, основу которых составляют полимеры, находящиеся при переработке в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или частично кристаллическом состоянии. К ним относятся термопласты, реактопласты, синтетические смолы. Пластмассы – многокомпонентный материал, представляющий собой объёмные изделия и пленки. Наполнители снижают себестоимость изделий, взаимодействующие с полимером активные наполнители увеличивают прочность, снижают усадочные напряжения. Пластификаторы технологически улучшают переработку, эксплуатационные пластификаторы расширяют диапазон высокоэластичности полимера и улучшают условия эксплуатации изделий. В состав могут включаться отвердители, структурообразователи, стабилизаторы, красители, антипирены и другие добавки в зависимости от назначения конкретного изделия.

Волокнообразующие полимеры широко используются в технических изделиях (например для изготовления шинного корда), где от них требуется высокая прочность, стойкость к истиранию, устойчивость в среде службы. В тканях для одежды используют волокна из полимеров на основе целлюлозы, однако доля синтетических полимеров возрастает опережающими темпами. Волокна классифицируют по происхождению на природные и химические. Химические подразделяют на искусственные и синтетические. Искусственные получают модифицированием природных (вискозные, ацетатные и др.). Природные бывают растительные (хлопок, лен и др.), животные (шерсть, шелк) и минеральные вещества. Классификация волокон в основном соответствует классификации полимеров вообще. Волокна формируют из расплавов или растворов полимера, подвергают вытяжке. Ориентированная структура повышает прочность, чтобы волокна могли противостоять механическим нагрузкам при операциях кручения, прядения, вязания и, разумеется, при носке изделия. Требуется, чтобы синтетика приобрела гигроскопичность и другие гигиенические свойства.

Каучуки и получаемая резина – полимеры, имеющие низкую температуру стеклования, которая должна быть ниже температуры эксплуатации резинотехнического изделия. Объём синтезируемых для этих целей полимеров измеряется в миллионах тонн в год, удовлетворяя потребительский запрос авто- и самолетостроения, легкой промышленности других отраслей. Основными каучуками в резиновых изделиях являются бутадиеновый, бутадиен-стирольный, хлоропреновый. Каучук подвергают гомогенизации, пластификации и наполнению с последующей вулканизацией (дозированным поперечным сшиванием макромолекул).

Если полимер в рабочем диапазоне температур находится в высокоэластическом состоянии, то его определяют как эластомер, если в стеклообразном состоянии – как пластик. В химическом отношении некоторые полимеры могут

иметь исходную одинаковую химическую природу, но благодаря взаимодействию с направленными вводимыми добавками и вследствие технологии (пластификация, сшивание, вытяжка и др.) они могут войти в любую группу пластмасс, волокон, резин.

В группу *связующих* полимерных материалов входят клеи, мастики, технологические связующие. Клеевые композиции предназначаются для соединения двух поверхностей изделий или полуфабрикатов за счет физико-химических явлений (адгезии) и собственно химических превращений. Мастики предполагают одностороннее взаимодействие с подложкой. Например, с металлической палубой для коррозионной защиты и исключения скольжения. В технологии изготовления из измельченных полуфабрикатов (древесных частиц, волокон и др.) для их соединения в относительно монолитное изделие используются композиции, обеспечивающие как адгезионное взаимодействие с частицами, так и собственно трехмерное образование полимерной фазы в локальном (или даже общем) объеме. Например, в технологии древесностружечных плит и древесностружечных пластиков.

Пленкообразующие полимеры составляют основу лакокрасочных материалов. Это жидкие или пастообразные составы в растворителях, наносимые тонким слоем на твердую подложку. При последующем высыхании образуют лакокрасочное покрытие в виде пленки, которая удерживается на поверхности подложки силами адгезии. К ним относятся лаки (образуют прозрачные покрытия), эмали (образуют непрозрачные покрытия). Из синтетических используют в основном вещества на основе полиэфирных, полиуретановых, полиалкидных, хлоркаучуковых полимеров. Они являются основными компонентами для прочного удержания плёнки на подложке. Кроме того, в красках, включая эмали, грунтовках, шпаклёвках они удерживают в составе плёнки пигменты и другие компоненты (пластификаторы, сиккативы, стабилизаторы). Лакокрасочные материалы наносят распылением, окунанием изделия в ванну, обливанием с помощью лаконоливных машин. Применяют во многих отраслях народного хозяйства и в быту благодаря атмосферостойкости, простоте нанесения, разнообразию внешнего вида, придаваемого изделию.

Используемые в рассмотренных материалах полимеры в основном вырабатываются крупнотоннажно и включают полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилацетат, полиакрилонитрил, полиамиды, полиэфирные, фенолоформальдегидные смолы, карбамидоформальдегидные смолы. Среднетоннажные и наиболее разнообразные малотоннажные полимеры специального назначения имеют в силу сложности изготовления более высокую стоимость. Определение «тоннажные» подчас завышает информацию об их объеме. Особенно это относится к полимерам медицинского назначения. В частности, для изготовления искусственного кровеносного сосуда или сердечного клапана пригоден материал с весьма специфическими и уникальными свойствами. Или направленным модифицированием получают волокно, выдерживающее нагрев до температуры в несколько сот градусов Цельсия.

1.2. Области использования полимеров и полимерных материалов

Области использования полимеров чрезвычайно широки. В авиастроении благодаря легкости и относительной прочности (σ/ρ) число авиационных деталей из полимеров превышает десятки тысяч. Особенно распространены армированные пластики, прессматериалы, наполненные нитевидными кристаллами («усами») из графита или сапфира на основе фенопласта, а также декоративные бумажно-слоистые пластики и пенопласты. Последние из пенополистирола, поливинилхлорида, пенофенопласта широко используются благодаря звукопоглощающим и теплоизоляционным свойствам. Резины идут на изготовление шин, мягких топливных баков, для герметизации люков и др. Лакокрасочные материалы выступают в качестве антикоррозионных покрытий корпусов, покрытия снижают вибрацию. Внутренние поверхности самолетов окрашивают для защиты от конденсирующейся на них влаги.

Потребление пластмасс в автомобилестроении составляет в среднем 100 кг на один автомобиль: от изготовления кузова и кабины до заменителей металлических деталей. Крупные детали изготавливают из стеклопластиков и слоистых пластиков на основе фенольных смол, используют сополимеры стирола. Из поливинилхлорида изготавливают шланги, ручки, кнопки. Пенополиуретаны идут на изготовление подушек сидений. Полиметилметакрилат используется для изготовления внутрисалонного освещения, колпаков осветителей и др. Резины и лакокрасочные материалы – наиболее материалоемкие полимерные вещества.

В машиностроении пластмассы по объёму потребления сравнялись с потреблением стали. Непрерывно возрастает применение лакокрасочных материалов, клеев и герметиков, резины и синтетических волокон, что обеспечивает уменьшение массы машин и отдельных узлов, повышение коэффициента использования материалов, который примерно в 2 раза выше, чем металлов. Полиамид, полиэтилен, полиакрилаты, древесные пластики используются в подшипниках скольжения. В ременных передачах и в трубах используют ударостойкие полимеры.

В судостроении дополнительной сферой применения конструкционных полимеров являются стеклопластики для корпусов судов, главным образом полиэфирные холодного отверждения. Благодаря высокой прочности из них изготавливают переборки, рулевые рубки, мачты и другие детали. Особенность состоит в том, что стеклопластик – немагнитный материал, в силу чего его используют для постройки военных кораблей. Интересны материалы для палубных мастичных покрытий, которые должны исключать скольжение металлических палуб в любую погоду от -40 до 80°C и защищать от коррозии металл. Используют, в частности, мастики на основе эпоксидной смолы, пластифицированной бутадиен-нитриловым каучуком.

Примерно четверть вырабатываемых полимеров применяют в строительстве: покрытия полов и различные отделочные работы, гидро- и теплоизоляция, санитарно-техническое оборудование, погонажные изделия. Используют

поливинилхлорид, полиуретан и др. В устройстве полов в цехах и лабораториях промышленных зданий используют полимербетон. Пенополистирол и пенополиуретан плотностью 15–100 кг/м³ используют в трехслойных легких панелях в качестве теплоизоляции.

Разнообразие свойств полимерных материалов определило их широкое и расширяющееся с годами использование на железнодорожном транспорте и в электротехнике. В сельском хозяйстве используется порядка половины всего полиэтилена для упаковки продуктов, для сооружения парников, для емкостей хранения агрессивных веществ. В медицине для инструментов и изделий для ухода за больными используют полиэтилен, полиамиды, полистирол и др. Требуется их способность выдерживать тепловую и радиационную стерилизацию. Для протезирования используют капрон, лавсан, фторопласт. В пищевой промышленности благодаря полимерам срок сохранения продуктов существенно увеличивается, причем выбор плёнок избирателен для конкретного продукта. Например, для хранения яблок используют надувные камеры, покрытые изнутри пенополиуретаном. В газовой среде, содержащей 92% азота, срок хранения составляет 10 месяцев. Другие фрукты при необходимости могут сохраняться еще дольше.

В текстильной промышленности по объему широко применяется волокнообразующие полимеры, однако из синтетических коммерческое значение имеют лишь некоторые: полиамиды (нейлон, перлон и др.), полиэфиры (лавсан, дакрон, терилон, диолон и др.), полиолефины. Кроме этих в значительно меньшей степени используются поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полиформальдегид и полиуретаны. Для них мы не приводим распространённых торговых названий.

В кратком обзоре областей использования полимеров сделаем акцент не на полноту информации, а на широту и многофункциональность востребования сравнительно молодого полимерного материала различными отраслями народного хозяйства. Причём потребление примерно на 70% закрывается выработкой крупнотоннажных полимеров. Это полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и полипропилен, а также альдегидные смолы. Остальные 50 видов полимеров с объемом производства от 1 до 10 тыс. тонн в год, условно входят в группу среднетоннажных, причем термопласты составляют подавляющее большинство, а реактопласты – меньше трети.

О малотоннажных мы говорим в связи с уникальным свойствами и специфическими условиями их применения и особенностями использования, например в медицине в искусственных коленных и тазобедренных суставах. В них шарик из специальной стали движется в чашечке из сверхвысокомолекулярного полиэтилена без специальной смазки. Уникальные полимерные линзочки, которые устанавливают в операциях по поводу катаракты. Важна долговечность изделия, но не всегда. Полимерные нити, используемые в хирургии, должны служить определенный срок, по завершении которого они должны самостоятельно разрушаться. Подобные примеры указывают на огромный потенциал свойств полиме-

ров и необходимость их глубокого изучения в рамках полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, регулировании их физических и химических свойств в условиях переработки и эксплуатации изделий.

2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

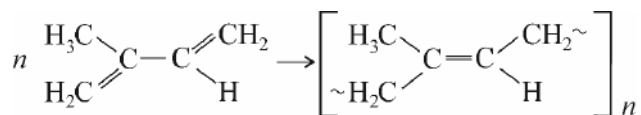
Как много мы знаем и как мало понимаем...
Альберт Эйнштейн

Вещества, состоящие из молекул, построенных из большого числа повторяющихся атомных группировок, соединенных между собой химическими связями, называют *полимерами*. Полимеры могут иметь очень высокую (в несколько миллионов) атомных единиц молекулярную массу (например, природные полимеры), синтетические полимеры характеризуются в большинстве своем сравнительно умеренной молекулярной массой. Молекулы называют макромолекулами, подчеркивая их протяженность, измеряемую числом повторяющихся звеньев, которую называют степенью полимеризации (СП). Между молекулами существуют более слабые физические связи.

2.1. Мономеры. Олигомеры. Полимеры

Полимеры обычно получают из мономеров, иногда из олигомеров (*олигос* – несколько, много). В общем случае *мономеры* – это низкомолекулярные вещества, молекулы которых представляют собой ненасыщенные или неустойчивые активные циклические химические соединения, способные вступать в реакцию друг с другом или с подобными молекулами других веществ с образованием более крупных соединений олигомеров или полимеров. Для радикальной полимеризации используют ненасыщенные мономеры винильного и диенового рядов. В промышленном синтезе наиболее широко используют соединения типа $\text{CH}_2=\text{CHX}$, где X – H, Cl, CN, C_6H_5 , COOH. Они полимеризуются с раскрытием связи $\text{C}=\text{C}$.

Мономеры могут иметь более сложное строение. Так, для синтеза изопреенового каучука используется изопрен (2-метилбутадиен-1,3), который полимеризуется по схеме



Сохранение одной двойной связи в повторяющемся звене имеет фундаментальное значение для процесса вулканизации, которую изобрел Ч. Гудьир.

Для поликонденсации используют би- или полифункциональные соединения, содержащие функциональные группы -NH_2 , -OH , -COOH и др. Бифункциональные мономеры определяют получение линейных полимеров, если функциональность более – разветвлённых или сетчатых. Мономеры с одинаковыми функциональными группами (диамины или дикарбоновые кислоты) не способны взаимодействовать между собой, поэтому используют определенные пары мономеров с тем, чтобы в реакции могли вступать различные функциональные группы. В молекулах некоторых мономеров (например, в случае фенола) функциональные группы образуются в процессе синтеза. В настоящее время мономеры производят в основном путем переработки нефти. Получают этилен, пропилен, бутadiен, бензол, которые составляют основу синтеза таких полимеров, как полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен, полистирол. Из других источников сырья большое значение имеет природный газ. Из него производят метанол, формальдегид. Из древесины химической переработкой получают этанол и другие ценные продукты, используемые для синтеза и модифицирования полимеров.

Олигомер – это соединение, образованное из нескольких мономеров как промежуточный продукт синтеза полимера. Примерно четверть мирового производства полимерных материалов основана на использовании олигомеров. Реакционноспособные олигомеры содержат функциональные группы, благодаря которым они способны образовывать линейные и сетчатые полимеры. При их переработке в одной операции совмещают собственно стадию синтеза полимера и стадию изготовления изделия. Процесс называется химическим формованием. При этом улучшаются условия процесса, поскольку олигомеры менее летучи и менее токсичны по сравнению с мономерами, отверждение их сопровождается меньшими затратами энергии и снижением экзотермы, сокращаются усадочные напряжения. Это не только улучшает безопасность труда, но и существенно повышает качество изделий.

Среди параметров олигомеров важной характеристикой является *вязкость*, поскольку она во многом определяет пригодность или непригодность конкретного олигомера для жидкого формирования. Эта операция позволяет с минимальными затратами получить качественное изделие. На завершающей стадии важнейшей характеристикой является способность олигомеров превращаться в полимеры линейной, разветвленной или сетчатой структуры в зависимости от требований к изделию. Такие реакционноспособные олигомеры отверждаются по реакции полимеризации или по реакции поликонденсации. Соответственно без выделения побочных продуктов и с выделением. Первые содержат кратные связи или реакционноспособные циклы, расположенные либо на концах молекул олигомера, либо в молекулярной цепи. Это олигодиены, олигоэфиры и др.

По реакции поликонденсации с выделением побочных продуктов (чаще воды) отверждаются фенолоформальдегидные смолы, карбамидные, глифтале-

вые олигомеры. Получившие вначале преимущественное применение, эти олигомеры значительно уступают по объёму использования отверждающимся по реакции полимеризации.

В технике некоторые олигомеры называют смолами. В частности, фенолоформальдегидные смолы, карбамидоформальдегидные смолы и другие, которые используют в качестве связующих, например для древесных плит и пластиков.

Напомним, что термин «олигомер» ввел Гельферих в 1930 г. для обозначения кристаллических углеводов, содержащих от 3 до 6 мономерных звеньев. С течением времени этот термин менял своё содержание. Если олигомеры выделяются в отдельный класс веществ, то кроме численной характеристики, вытекающей из самого названия (*oligos* – несколько, мало), им должны быть присущи характерные признаки. Понятно, что они занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями. При анализе особенностей олигомеров важно отметить то, что им свойственны некоторые признаки тех и других. Они могут идентифицироваться по молекулярной массе и некоторым физическим константам как низкомолекулярные, а вместе с тем обладают неньютоновской вязкостью, значительным межмолекулярным взаимодействием, повышенным временем структурной релаксации как полимеры.

Если ряд образцов полимергомологического ряда (когда изменяется не гомологическая разница CH_2 , а число составных звеньев полимера) с возрастающей степенью полимеризации подвергнуть термомеханическому анализу, то зависимость $\varepsilon = f(T)$ для них будет иметь вид, который показан на рисунке 2.1.

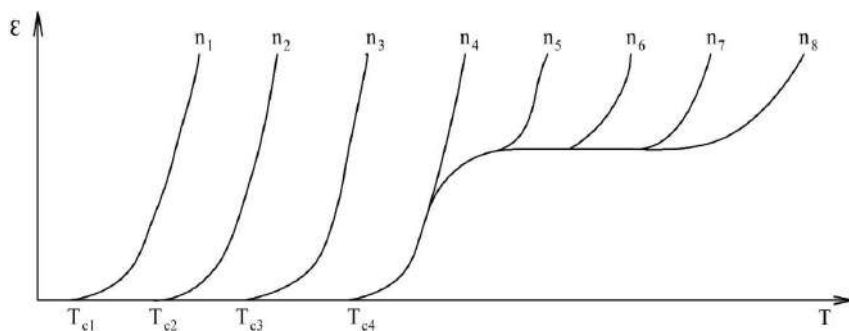


Рисунок 2.1. Различные виды ТМ-кривых образцов полимергомологического ряда (n – степень полимеризации, возрастающая от n_1 до n_8)

ТМ-кривые 1–4 отличаются смещением T_c (температура стеклования) в сторону более высоких температур в силу увеличения вязкости с ростом длины молекул. Эта область олигомерного состояния. У образцов n_5 появляется плато высокоэластичности. Для последующих кривых значения T_c не изменяются, но

растёт лишь область высокоэластичности. Тогда образцы с длиной цепи, необходимой для проявления высокоэластичности, и далее с $n_6 \dots n_8$ являются полимером.

Теперь мы можем обратиться к определению *полимера* по признаку его структуры согласно номенклатуре ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии). Полимер – вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более видов групп атомов (составных звеньев), соединённых между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, которое остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Если же этот комплекс свойств изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев из молекул, то такое вещество относят к олигомерам.

Эти определения хорошо передают факт возникновения высокоэластического состояния полимеров как основного признака полимерного состояния вещества. Снижение степени полимеризации макромолекул (от n_7 до n_6) не сказывается ни на температуре стеклования, ни на существовании высокоэластичности. Комплекс свойств остается практически неизменным.

Молекулы *полимеров* называют *макромолекулами*, полимерными цепями, или просто цепями. Они состоят из мономерных звеньев или просто звеньев, которые связаны между собой химическими (ковалентными) связями. Цепи в веществе связаны между собой более слабыми физическими взаимодействиями, что и обуславливает комплекс специфических свойств полимера. Число звеньев в цепи называют *степенью полимеризации* (СП), в брутто-формулах обозначают буквой n . Полимеры как вещество состоят из молекул, имеющих различную СП (в отличие от низкомолекулярных соединений). Поэтому им присуща молекулярная неоднородность, или полидисперсность, обусловленная вероятностным характером процесса синтеза. Поэтому у полимеров определяют среднюю молекулярную массу и среднюю СП. Между молекулами могут возникать связи (сшивки), от густоты их зависят многие свойства.

Если при синтезе использовались различные мономеры, то помимо молекулярной неоднородности имеем химическую неоднородность. В целом свойства полимера зависят от средней молекулярной массы, *степени полидисперсности*, химической и молекулярной неоднородности, а также от взаимного расположения макромолекул в веществе.

В силу указанных причин полимеры при нагревании плавятся, но не при строго определенной температуре, а размягчаются постепенно в определенном интервале. Они не могут существовать в газообразном агрегатном состоянии. При некоторой высокой температуре они разлагаются. Внешние воздействия вызывают изменения, происходящие во времени. Только полимерам свойственна высокоэластичность. Все это обусловило присущую только полимерам специфику, которую объединили особым состоянием полимерного вещества.

2.2. Полимерное состояние вещества

Полимерное состояние вещества, проявляемое в ряде специфических свойств, пробудило с конца XVIII в. определенный как научный, так и практический интерес. Первоначально это было связано с упругостью каучукоподобных веществ, а в практическом плане с гидрофобностью, что нашло использование в водонепроницаемых накидках, макинтошах (дождевиках) и прочих бытовых изделиях. Позже интерес к эластомерам распространился буквально на все стороны науки и техники, быта, спорта, медицины.

Термин «состояние вещества» не очень четкий. Есть агрегатное состояние, фазовое состояние, физическое состояние. Этим как бы подчеркивается, что вещество в данных условиях находится в таком-то состоянии, но с изменением условий или методов определения оно может быть иным. Рассмотрим особенности поведения и свойства полимерного вещества как определяющие его особое состояние. Начнем со сравнения характеристик двух тел: высокоэластичного полимера и обычного твердого тела, например стали.

На рисунке 2.2 приведены графики зависимости напряжения σ от относительной деформации $\Delta l/l$ для образцов из стали и каучука при их растяжении. Соответствующие участки помечены граничными точками.

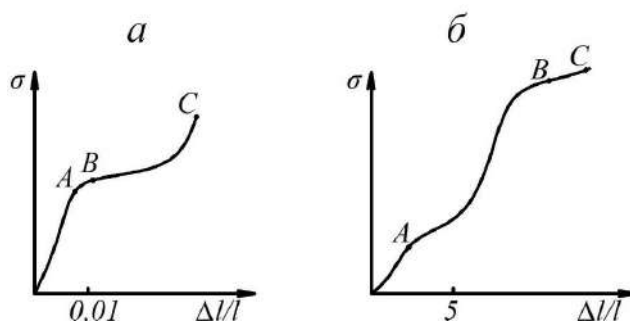


Рисунок 2.2. Зависимость напряжения от деформации при одноосном растяжении стержней из стали (а) и каучука (б)

До точки *A* наблюдается линейная зависимость с соблюдением закона Гука: деформация пропорциональна приложенному напряжению. Она обратима. Между точками *A* и *B* линейность нарушается, оставаясь обратимой. Для стали деформация составляет около 1%, или 0,01 $\Delta l/l$. Для каучука она составляет примерно 700%. За точкой *B* проявляются пластические остаточные деформации с разрывом образца в точке *C*. Прочность различается на два порядка, а модуль упругости более пяти порядков в пользу стали. Для отвержденной ФФС деформация, соответствующая разрушению, того же порядка что и для стали, а модуль упругости по сравнению с каучуком выше на три порядка. У стали имеется широкая область пластических деформации (*B–C*), у каучука практически сразу происходит разрыв.

Участок $A-B$ для каучука является проявлением *высокоэластичности* с большими нелинейными, но обратимыми деформациями при растяжении и умеренных нагрузках. Объем образца сохраняется постоянным, тогда как кристаллические и стеклообразные твердые тела при растяжении увеличивают объем симбатно с удлинением образца.

Следующая особенность полимерного вещества состоит в явлении набухания полимера в различных растворителях. Если обычные твердые вещества в соответствующих жидких средах за счет последовательного отрыва молекул уменьшают свой объем, то полимеры при поглощении низкомолекулярных жидкостей или их паров набухают и только затем могут растворяться.

В условиях постоянного объема набухание сопровождается развитием внутри образца высокого давления. При поглощении первых порций жидкости аморфным полимером оно достигает сотен МПа и сопровождается выделением тепла.

Природа жидкости должна приближаться к химической природе полимера или, напротив, сильно отличаться – в зависимости от технических задач. Вода как полярное соединение не поглощается полиэтиленом. Молекулы бензола диффундируют в каучук с увеличением его объема до 10 раз. Ароматические молекулы бензола C_6H_6 взаимодействуют с фенильными группами $-C_6H_5$ полистирола, а циклогексан C_6H_{12} , не являясь ароматическим, вызывает набухание в значительно меньшей степени. Набухшие полимеры кажутся «твердыми», хотя иногда содержат более 90% жидкости.

Такая особенность поведения присуща не только синтетическим, но и природным полимерам, с которых и началось изучение явления набухания. Установили, что степень набухания обусловлена строением, наличием определенных функциональных групп, фазовым состоянием полимера, наличием сетчатой структуры и другими факторами.

Специфика полимерного вещества проявляется в отношении к внешним условиям. При нагревании полимеры в силовом поле ведут себя неоднозначно: из стеклообразного не переходят в вязкотекучее состояние, но обнаруживают область *высокоэластичного состояния*.

В отличие от данных, приведенных ранее на рисунке 2.2, проявление этого состояния обусловлено, в частности, нагреванием вещества, а не только силовым полем. Температурные переходы для различных полимеров индивидуальны и лежат в широком диапазоне температур от -60 до $+300^\circ C$. Для конкретных полимеров они зависят от химического строения, степени их кристалличности, ряда других факторов. Именно наличие высокоэластического состояния является основным признаком полимера, которое либо присуще в нормальных условиях существования, либо выявляется при нагревании, либо при высокочастотном механическом воздействии, либо при других воздействиях. У традиционных веществ такие физические состояния не наблюдаются.

Полимерное состояние как особая форма конденсации вещества на макроскопическом уровне приводит к разрушению привычных представлений об аг-

регатных состояниях и трудностям в объяснении особенных физических и прочностных свойств. Известные методы исследования также не позволяли интерпретировать результаты с известных на то время позиций.

При попытке определить истинную (как единственную в данном полимере) длину молекул возникали непреодолимые трудности. Методы эбулиоскопии и криоскопии не давали адекватных результатов. Другие методы давали сильное рассеивание показателей. Считалось, что конкретное соединение должно иметь строго определенную молекулярную массу, что в анализируемом полимере обнаружить не удалось.

И только с развитием теории строения и синтеза полимеров стало возможно принять такое понятие, как *полидисперсность* степени полимеризации, и на этой основе объяснить некоторые особенности полимерного вещества: физические константы (температура плавления, показатель преломления и др.) представлены числовыми значениями в широком диапазоне, а не четким значением, как у традиционных низкомолекулярных соединений (НМС). Оказалось, что полимеры образуют более вязкие растворы при низких концентрациях, чем НМС. И проявляют ряд термодинамических аномалий, состоящих в том, что будто в растворе содержится большее число частиц, чем их имеется на самом деле. Упругость пара растворителя над раствором меньше, а осмотическое давление больше, чем это полагается для идеальных растворов.

Полимеры отличаются ярко выраженной способностью к образованию волокон и пленок. Это указывает на их способность к проявлению высокой *анизотропии* свойств, на большое различие свойств полимера, взятого в виде волокна, вдоль продольной ориентации и свойств в поперечном направлении. При этом продольные свойства близки к свойствам твердых кристаллических тел, а поперечные приближаются к свойствам жидкости.

Полимеры оцениваются с позиций агрегатного, физического и фазового состояний. В отличие от низкомолекулярных веществ, которые существуют в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном, в полимерных веществах реализуются только первые два.

Полимеры могут существовать в четырех физических состояниях – трех аморфных и одном кристаллическом. Они определяются подвижностью атомов, групп атомов, сегментов макромолекул и надмолекулярных структур при определенном для конкретного полимера диапазоне температуры. Физические состояния не совпадают с агрегатными, в отличие от НМС.

Что касается фазового состояния, то фаза в термодинамическом понимании должна иметь поверхность раздела с другими частями системы. У полимеров такой границы нет, хотя у них возможны два фазовых состояния – кристаллическое и аморфное. Фаза в структурном понимании отличается от другой фазы *порядком* в расположении звеньев и молекул полимера.

В кристаллическом фазовом состоянии полимеры в решетке имеют дальний трехмерный порядок в расположении всех звеньев и макромолекул. Ему соответствует твердое агрегатное состояние.

В аморфном фазовом состоянии существует лишь ближний порядок в расположении звеньев и молекул. Ему соответствуют два агрегатных состояния – жидкое и твердое.

Применительно к полимерам вместо термина «фаза» предпочитают использовать термины «кристаллические и аморфные участки (части, области)». У полимеров нет температурных точек фазовых переходов, они происходят в некотором температурном интервале. За численное значение берут среднее этого интервала. Такая размытость любых переходов характерна полимерному состоянию вещества и обусловлена полидисперсностью молекул и кинетическими особенностями.

Таким образом, именно релаксационные свойства определяют специфику полимеров как особой формы состояния вещества и как особых типов материалов на основе полимеров. В комплексе уникальных свойств полимерного состояния вещества основным является высокоэластичность, которая проявляется в полимерах в разной степени, но наиболее ярко у каучукоподобных полимеров. На молекулярном уровне полимерам свойственна полидисперсность. В химических реакциях проявляется *дробное поведение*, когда носителем выступает повторяющееся звено с его функциональными группами, а не макромолекула. Но есть реакции, когда проявляется макромолекулярное поведение, реагирует вся молекула (деструкция, структурирование и др.). В отношении физических свойств у полимеров и полимерных материалов проявляются существенные отличия от других твердых тел. Уникальность полимеров проявляется в механизме растворения и поведении растворов, в физико-механических свойствах.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Порядок освобождает мысль.
Р. Декарт*

Большое разнообразие высокомолекулярных соединений (ВМС) и их свойств делает невозможной их единую рациональную классификацию. В зависимости от цели полимеры классифицируют по разным признакам. Наиболее важное значение имеют классификации по происхождению и по химическому составу. Мы приведем классификации, в наибольшей степени приближенные к тематике учебного пособия и в основных своих положениях отражающие общепринятый подход.

По происхождению полимеры подразделяются на:

- 1) природные полимеры, содержащиеся в природных материалах и живых организмах или выделенные из них;
- 2) искусственные полимеры, получаемые из природных полимеров в результате химических превращений;
- 3) синтетические полимеры, получаемые синтезом мономеров по реакциям полимеризации или поликонденсации.

К важнейшим органическим природным полимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, которые лежат в основе жизненных процес-

сов как в животных организмах, так и в растительных. Белки составляют основную массу тканей животных организмов, тогда как растения (древесные, хлопчатник, лен, злаки и т. д.) состоят главным образом из полисахаридов – целлюлозы и нецеллюлозных полисахаридов (гемицеллюлоз, или полиоз).

Целлюлоза – самый распространенный в природе растительный полимер. Белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды объединяют в группу биополимеров. Дерево – живой организм создает также и ароматическое полимерное вещество, называемое лигнином. К числу природных органических полимеров растительного происхождения принадлежит и натуральный каучук.

В природе широко распространены и неорганические полимеры (минералы, глины, асбест и др.).

Искусственные полимеры получают из природных главным образом на основе целлюлозы, такие как ацетаты, нитраты, ксантогенаты целлюлозы, ее простые эфиры.

По химическому составу полимеры подразделяют на:

1) органические полимеры, макромолекулы которых построены из атомов углерода и могут кроме атомов водорода содержать также гетероатомы – органогены, такие, как O, N, S, галогены;

2) элементоорганические полимеры, макромолекулы которых построены из атомов углерода, могут содержать и атомы водорода, и вышеперечисленные атомы – органогены, а также обязательно включают другие гетероатомы, например; Si, Al, B, Ti и др.;

3) неорганические полимеры, макромолекулы которых не содержат углерода (за исключением модификации полимерного углерода).

У *карбоцепных* полимеров цепи построены только из атомов углерода по типу $\sim\text{C}-\text{C}\sim$. Гетероатомы (O, N, S, галогены) могут содержаться в заместителях – боковых группах, например, в виде различных функциональных групп, таких как гидроксильные $-\text{OH}$, альдегидные $-\text{CHO}$, карбоксильные $-\text{COOH}$, аминогруппы $-\text{NH}_2$ и т. д. Карбоцепные полимеры классифицируют далее в соответствии с классификацией, принятой в органической химии, или же подразделяют на классы, объединяющие однотипные полимеры.

У *гетероцепных* полимеров цепи построены из атомов углерода и гетероатомов O, N, S. Они далее подразделяются на четыре группы, в зависимости от гетероатома, входящего в состав цепи:

1) кислородсодержащие полимеры, в цепях которых кроме углерода присутствует кислород $\sim\text{C}-\text{O}-\text{C}\sim$, например простые и сложные полиэферы;

2) азотсодержащие полимеры, в цепях которых кроме углерода присутствует азот $\sim\text{C}-\text{N}-\text{C}\sim$, – белки, а также синтетические полиамиды;

3) серосодержащие полимеры, в цепях которых кроме углерода присутствует сера $\sim\text{C}-(\text{S})_x-\text{C}\sim$ (различные полисульфиды);

4) полиацетали (полимерные ацетали), к которым относятся главным образом полисахариды – кислородсодержащие полимеры, выделяемые в отдельную группу вследствие широкого распространения в природе и большого практического значения.

При классификации по химическому составу выделяют различие полимеров **по типу мономерных звеньев**. Полимеры подразделяются на гомополимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых звеньев, и гетерополимеры (сополимеры), макромолекулы которых образуются из двух или более видов мономерных звеньев.

По пространственной структуре макромолекул полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и сетчатые (рис. 3.1).

У линейных полимеров макромолекулы представляют собой длинные цепи, не имеющие ответвлений. Цепи могут содержать заместители (радикалы, функциональные группы), которые не считаются ответвлениями. Длина макромолекул линейных полимеров значительно превышает поперечный размер.

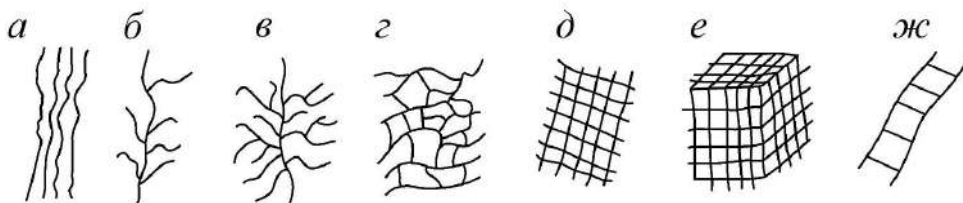


Рисунок 3.1. Схематическое изображение пространственной структуры макромолекул:

а – линейный полимер; *б* – разветвленные полимеры; *г, д, е* – сетчатые полимеры; *ж* – лестничный полимер.

Различают линейные *гомополимеры*, цепи которых состоят из одинаковых мономерных звеньев и построены по типу $\sim A-A-A-A-A\sim$ (где *A* – мономерное звено, а знаком \sim обозначено продолжение цепи), и линейные *гетерополимеры* (сополимеры), цепи которых состоят из разных звеньев.

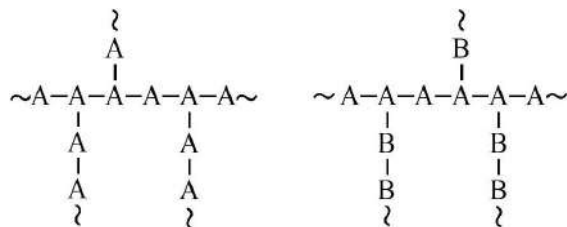
В зависимости от распределения звеньев линейные сополимеры подразделяют на следующие виды:

- статистические (нерегулярные), с беспорядочным чередованием разных звеньев: $\sim A-B-B-A-B-A-A-B-A\sim$;
- регулярные, с любой определенной периодичностью в расположении разных звеньев;
- чередующиеся (простейшие из регулярных сополимеров) с правильным чередованием звеньев разных мономеров: $\sim A-B-A-B-A-B\sim$;
- блок-сополимеры, цепи которых состоят из разных звеньев, расположенных группами (блоками): $\sim A-(A)_x-A-B-(B)_y-B\sim$.

Линейные полимеры при нагревании способны плавиться или размягчаться. Они растворимы, но растворимость зависит от химического строения, молекулярной массы и физической структуры. Одни линейные полимеры эластичны, например каучуки. Другие способны образовывать волокна (фибрилярные полимеры), например целлюлоза и искусственные полимеры на ее основе.

У разветвлённых полимеров макромолекулы представляют собой цепи с ответвлениями. В макромолекуле разветвлённого полимера различают более длинную основную (главную) цепь и более короткие боковые цепи, состоящие из одного и более звеньев. Строение макромолекулы разветвлённых полимеров может быть самым разнообразным (гребнеобразным, звездообразным и др.).

Разветвлённые полимеры могут быть гомополимерами и гетерополимерами. Важное практическое значение имеют так называемые *привитые сополимеры*, у которых главная цепь состоит из звеньев одного полимера, а боковые – из другого.



Разветвлённые полимеры, как и линейные, способны размягчаться и растворяться. Однако их свойства в значительной мере зависят от степени разветвления. При одной и той же молекулярной массе и сходном химическом строении разветвлённые полимеры из-за менее плотной упаковки растворяются легче, чем линейные, но при высокой молекулярной массе и высокой степени разветвления растворимость может быть утрачена.

У сильно разветвлённых полимеров макромолекулы принимают форму сферических частиц – *глобул*. Глобулярные полимеры имеют вид порошков, например крахмал (амилопектин).

Сетчатые полимеры называют также сшитыми полимерами. У таких полимеров цепи линейного строения сшиваются короткими поперечными цепями или другими атомными группировками (либо атомами). Сетки могут быть плоскими (двухмерными) и пространственными (трёхмерными) (см. рис. 3.1, *г, д и е*). У сетчатых полимеров понятие макромолекулы теряет смысл, так как в образе полимера все цепи оказываются связанными в одну гигантскую молекулу.

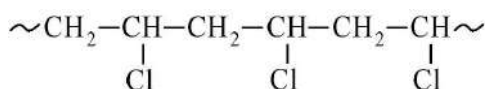
Сетчатые полимеры неплавки и нерастворимы, но их свойства зависят от частоты сетки. Редкосетчатые полимеры, в отличие от густосетчатых, способны к некоторому набуханию и размягчению. Для перевода сетчатого полимера в растворимое состояние необходимо разрушить сетку. После этого полимер переходит в раствор в виде обрывков (фрагментов) сетки. Это так называемое химическое растворение.

В отдельную группу сетчатых полимеров выделяют лестничные полимеры (см. рис. 3.1, *ж*), называемые также полимерами со сдвоенной цепью, или полимерами с регулярной линейной сеткой. Лестничные полимеры по сравнению с аналогичными линейными большей частью неплавкие, хуже растворяются, но отличаются более высокими механическими показателями и термостойкостью.

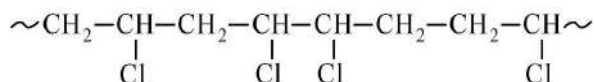
При переходе от линейных к сильноразветвлённым и густосетчатым полимерам комплекс специфических свойств полимеров становится всё менее и менее выражен.

По расположению мономерных звеньев в цепи полимеры могут быть **регулярными** и **нерегулярными**.

У регулярных линейных гомополимеров соблюдается регулярность по цепи (дальний порядок по цепи), т. е. все мономерные звенья соединяются в определённом порядке по принципу «голова к хвосту», например регулярный поливинилхлорид (исходным мономером при его синтезе служит винилхлорид $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$):



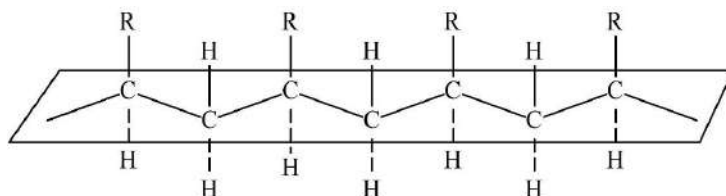
В результате нарушения порядка присоединения звеньев с появлением, кроме связей «голова к хвосту», также связей «голова к голове» и «хвост к хвосту», образуется нерегулярный поливинилхлорид



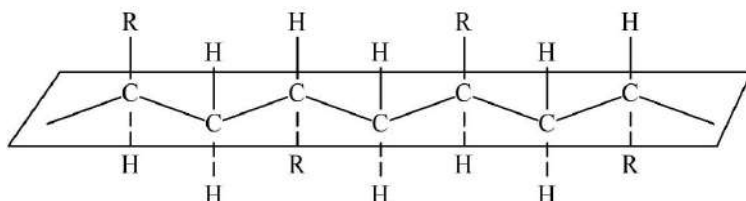
Регулярность и нерегулярность существуют также у линейных сополимеров. Разветвлённые полимеры, как правило, нерегулярны.

Очень важное теоретическое и практическое значение имеет *стереорегулярность* полимеров, т. е. регулярность в пространстве. Причиной появления стереорегулярности или стереонерегулярности служит наличие в макромолекулах асимметрических атомов углерода. В зависимости от их расположения в цепях различают изотактические, синдиотактические и атактические полимеры.

У *изотактических* полимеров все асимметрические атомы С имеют одинаковую пространственную конфигурацию, т. е. все заместители располагаются по одну сторону от плоскости, в которой лежит полимерная цепь (зигзаг с углом $109^\circ 28'$). На приведённых ниже схемах связи атомов Н и заместителей R, расположенные над плоскостью, обозначены сплошными линиями, связи, расположенные под плоскостью, – пунктирными.



У *синдиотактических* полимеров в цепях чередуются атомы углерода с противоположной пространственной конфигурацией и заместители располагаются по разные стороны плоскости цепи. Возможны и более сложные виды структуры.



У *атактических* полимеров асимметрические атомы углерода с противоположной пространственной конфигурацией чередуются в цепях беспорядочно.

У полимеров, особенно природных, встречаются и сложные виды стереорегулярных структур. В общем понимании стереорегулярными полимерами называют такие полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в определённом порядке; сама цепь при этом обязательно должна быть регулярной. Для стереорегулярных полимеров характерно наличие в цепях стереоповторяющихся звеньев. Например, в макромолекуле целлюлозы таким стереоповторяющимся звеном является остаток целлюбиозы.

По электрическим свойствам полимеры можно разделить на неполярные и полярные полимеры.

Макромолекулы, построенные по типу предельных углеводородов, неполярны (полиэтилен и т.п.). Они характеризуются высокой гидрофобностью.

Полярные полимеры содержат полярные группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, галогены и т.п. Полярность макромолекулы в целом зависит от полярности входящих в неё полярных групп, частоты и симметрии их расположения. При неравномерном распределении положительных и электроотрицательных зарядов макромолекула будет обладать электрическим дипольным моментом. Полярные группы влияют на энергию межмолекулярного взаимодействия в полимерах, и следовательно, на их физическую структуру и свойства.

По поведению при нагревании полимеры делятся на *термопластичные* (термопласты) и *термореактивные* (реактопласты). Термопласты при нагревании размягчаются, при охлаждении затвердевают, но сохраняют способность к размягчению при последующем нагревании. Реактопласты при определенном нагревании обязательно переходят в твёрдое неплавкое состояние и более не размягчаются.

По направлениям использования полимеры классифицируются как сами полимеры, так и полимерные материалы, в которых полимеры составляют различную долю по массе, но определяющую функцию по назначению материала. В зависимости от условий применения или эксплуатации один и тот же полимер может входить в разные группы, поэтому мы рассмотрели направления использования полимеров совместно с областями конкретного их применения в предыдущей теме.

4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

*О, сколько нам открытий чудных
Готовят просвещенья дух
И опыт, сын ошибок трудных,
И гений, парадоксов друг,
И случай, бог изобретатель.*

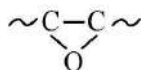
А. С. Пушкин

Синтетические полимеры составляют наиболее многочисленную группу, если иметь в виду то разнообразие соединений, которые ежедневно создаются в лабораториях мира. Эти полимеры получают полимеризацией моно- или олигомеров. Различают: аддиционную полимеризацию (полимеризацию) и конденсационную полимеризацию (поликонденсацию). Используют также химическое модифицирование синтетических полимеров.

4.1. Аддиционная полимеризация

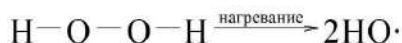
Аддиционная полимеризация (полимеризация) – процесс получения полимеров, при котором макромолекулы образуются последовательным присоединением молекул одного или нескольких мономеров к растущему активному центру, причем без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. По этой причине элементный состав мономера и получаемого полимера одинаков.

К полимеризации способны соединения, содержащие кратные связи (олефины, $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ диеновые и ацетиленовые углеводороды, нитрилы и др.), а также такие группировки с непрочными циклами, как, например (окиси олефинов, циклические эфиры и др.):

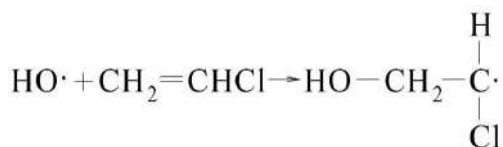


Процесс полимеризации носит цепной характер и включает стадии инициирования, роста цепи, ее передачи и обрыва цепи.

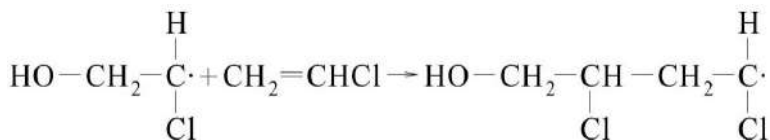
В производстве полимеров наибольшее распространение получила радикальная полимеризация. Иллюстрацией процесса может служить, например, синтез поливинилхлорида с использованием в качестве химического инициатора перекиси водорода H_2O_2 . Иницирование происходит за счет свободных радикалов, образующихся при гомолитическом распаде H_2O_2 .



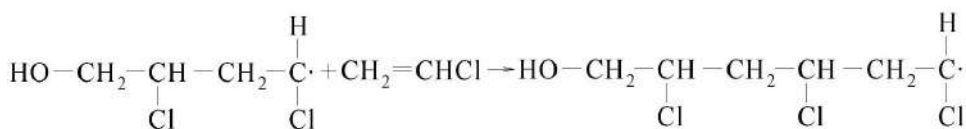
Свободный радикал присоединяется к метиленовой группе винилхлорида с образованием нового свободного радикала.



Реакция роста цепи протекает с последовательным присоединением мономеров:



затем



и т. д.

Рост макрорадикалов происходит очень быстро, но при этом возрастает и вероятность обрыва цепи. Этот обрыв может происходить, например, за счет встречи двух макрорадикалов; в результате их рекомбинации образуется макромолекула, не имеющая активных центров. Обрыв цепи может происходить и при встрече макрорадикала с посторонним веществом, неспособным к дальнейшей передаче цепи. Иногда такие вещества вводят в мономеры для предотвращения преждевременной полимеризации. Их называют ингибиторами (хиноны, фенолы и др.).

Передача цепи также может происходить на макромолекулу этого же полимера с образованием в ней активного центра, дающего рост боковой цепи. В этом случае образуется разветвленная цепь, что объясняет получение из мономеров с одной двойной связью не только линейных, но и разветвленных макромолекул. Таким образом, синтезированный полимер представляет собой смесь различных по пространственной структуре макромолекул.

Реакции обрыва и передачи цепи объединяют под общим названием реакции ограничения роста цепи.

Размер образующихся макромолекул определяется отношением скорости роста цепи v_p к скорости обрыва $v_{обр}$ и передачи $v_{пер}$. Тогда средняя степень полимеризации:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{обр} + v_{пер}}.$$

Скорость полимеризации связана с концентрацией мономера кинетическим уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = K_p m [M],$$

где m – число растущих цепей; $[M]$ – текущая концентрация мономера; K_p – константа скорости роста цепи.

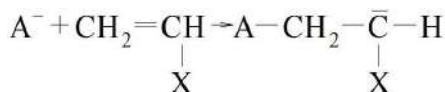
Обрыв цепи носит случайный характер, и длина макромолекул полимера варьирует. Широкий разброс значений молекулярной массы для образца полимера предопределяет ухудшение его механических свойств. Поэтому при синтезе пытаются регулировать молекулярно-массовое распределение направленным изменением скорости роста цепи, например реакцией передачи цепи. В систему вводят вещество, обрывающее растущую цепь, но при этом оно само становится свободным радикалом и начинает новую кинетическую цепь реакции полимеризации. Роль такого вещества выполняет растворитель, в частности четыреххлористый углерод CCl_4 . Возможна также передача цепи на молекулу полимера.

Установлено, что скорость инициирования пропорциональна концентрации инициатора, а степень полимеризации получаемого полимера обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. Повышение температуры увеличивает скорость полимеризации, но уменьшает среднюю степень полимеризации.

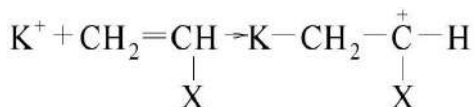
Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, вызывающих образование ионов. Поэтому ее называют каталитической полимеризацией и подразделяют в зависимости от заряда иона на анионную и катионную полимеризацию. Катионная полимеризация протекает под действием электроноакцепторных соединений (кислот и катализаторов Фриделя – Крафтса AlCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3 , и т. п.), анионная – электронодонорных соединений (щелочных металлов, амида натрия, металлоорганических соединений).

Активный центр в мономере возникает в результате гетеролитического разрыва химических связей (без разделения электронных пар).

Возникает карбанион – частица с углеродом, несущим отрицательный заряд:



или образуется карбокатион – частица с углеродом, несущим положительный заряд:



где A^- и K^+ соответственно электронодонорное или электроноакцепторное соединение в форме иона.

Полученная частица (анион или катион) по реакции присоединения последовательно взаимодействует с большим числом молекул мономера (рост цепи) с регенерацией активного центра на конце цепи.

В промышленности процессы полимеризации проводят в массе, в растворе, в суспензии или эмульсии, а также в газовой фазе. Распространённые полимеры, получаемые по реакции полимеризации, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Полимеризационные полимеры

Название	Исходный мономер	Мономерное звено
Полиэтилен	$CH_2=CH_2$	$\sim CH_2-CH_2 \sim$
Полипропилен	$CH_3-CH=CH_2$	$\sim \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2 \sim$
Полиизобутилен	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}=CH_2$	$\sim \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2 \sim$
Поливинилхлорид	$CH_2=CHCl$	$\sim \underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}-CH_2 \sim$
Полистирол	$C_6H_5-CH=CH_2$	$\sim \underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-CH_2 \sim$
Полиакрилонитрил	$CH_2=CH-CN$	$\sim H_2C-\underset{\substack{ \\ C \equiv N}}{CH} \sim$
Полиметилметакрилат	$H_2C=\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}-COOCH_3$	$\sim H_2C-\underset{\substack{ \\ O-C-O-CH_3}}{CH} \sim$
Поливинилацетат	$CH_2=CH-OCOCH_3$	$\sim H_2C-\underset{\substack{ \\ O-CO-CH_3}}{CH} \sim$
Полиформальдегид	$H_2C=O$	$\sim CH_2-O \sim$
Полифторэтилен	$CF_2=CF_2$	$\sim CF_2-CF_2 \sim$

Из полимеров, получаемых путем полимеризации, наибольший объем производства имеют четыре полимера – полиэтилен, полипропилен, полистирол и поливинилхлорид.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) получают радикальной полимеризацией в массе сжиженного этилена под давлением 130–250 МПа и при температуре 190–300°C. Его макромолекулы имеют боковые группы (метильные) и протяженные боковые цепи, возникшие вследствие передачи цепи. Молекулярная масса находится в широких пределах и составляет 30–400 тысяч, низкая плотность 910–930 кг/м³ и степень кристалличности 50–65%.

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) получают ионной полимеризацией в суспензии при давлении 1 МПа. Молекулярная масса 50–800 тысяч и более узкое, чем у ПЭВД, молекулярно-массовое распределение. Плотность 940–960 кг/м³ и степень кристалличности 70–85%. Имеет более высокую прочность благодаря упорядоченности надмолекулярной структуры.

Вырабатывают также полиэтилен среднего давления (ПЭСД), имеющий однородное химическое строение, высокую степень кристалличности (до 90%). Получают сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой несколько миллионов и прочностью на уровне лигированной стали при плотности 930–940 кг/м³, имеет высокую устойчивость к истиранию и самосмазываемость. Находят применение различные сополимеры этилена.

Полипропилен получают преимущественно ионной полимеризацией самого дешевого промышленного мономера пропилена в растворе или в массе. Наибольшее значение имеет изотактический пропилен с регулярно построенной цепью («голова к хвосту»). Молекулярная масса 75–200 тысяч, степень кристалличности 75%. Обладает высокой ударной прочностью, износостойкостью, начинает разлагаться при температуре 300°C. Наличие метильной группы –CH₃ в звене улучшает прочностные характеристики полимера.

Полистирол относится к группе непредельных ароматических углеводородов. Его получают преимущественно радикальной полимеризацией стирола. Молекулярная масса 60–250 тысяч. Полимер аморфный, плотность 1050 кг/м³. Ударную вязкость и теплостойкость повышают сополимеризацией, в частности с акрилонитрилом и бутадиеном с получением так называемых АБС-пластиков. Улучшаются прочностные характеристики, особенно ударная прочность, которая возрастает в 5 раз.

Поливинилхлорид относится к галогенопроизводным углеводородам. Получают радикальной полимеризацией винилхлорида. Молекулярная масса 30–150 тысяч. Плотность 1400 кг/м³. Это жесткоцепной полимер с очень низкой степенью кристаллизации (5–10%). Температура стеклования 70–80°C, текучести – 180–220°C, что несколько выше начала разложения. На основе поливинилхлорида выпускаются термически пластифицированный винипласт и пластифицированный фталатами или трикрезилфосфатом пластификат. Широко используют сополимеры с винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом.

Из многочисленных полимеров, получаемых полимеризацией, отметим фторсодержащие, в частности политетрафторэтилен (тефлон). Он не горит, не растворяется, является хорошим диэлектриком с широким температурным интервалом эксплуатации изделий от –260 до +260°C.

Радикальной полимеризацией получают поливинилацетат (ПВА). Гидролизом из него получают поливиниловый спирт. Из полиакрилатов хорошо известны в быту полиакрилонитрил для получения волокон ПАН и полиметилметакрилат (оргстекло). Синтетические каучуки относятся к полидиеновым полимерам. Важнейшие из них бутадиеновые и изопреновые, а также сополимеры изобутилена с изопреном и бутадиена со стиролом.

4.2. Конденсационная полимеризация

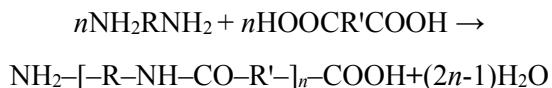
Конденсационная полимеризация (поликонденсация) – процесс получения полимеров, при котором макромолекулы образуются путем химического взаимодействия молекул би- или полифункциональных мономеров друг с другом. В этом процессе принимают участие и образующиеся промежуточные продукты (олигомеры), которые реагируют как с молекулами мономера, так и между собой.

Процесс поликонденсации представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом. Реакции протекают по механизму замещения и обычно сопровождаются выделением побочных продуктов – воды, спирта, галогенводорода и др. Каждый акт реакции сопровождается гибелью двух активных функциональных групп. В силу этого элементный состав мономеров и получаемых полимеров неодинаков (в отличие от полимеризационных полимеров).

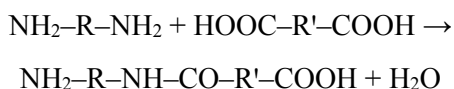
К поликонденсации способны соединения, содержащие в молекулах не менее двух функциональных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др. Если молекулы исходных мономеров бифункциональны, то образуются линейные полимеры. Если же они полифункциональны (содержат три или более функциональных групп), то образуются разветвленные или сетчатые полимеры.

Мономеры, используемые для получения полимеров конденсационного типа, могут содержать одинаковые или различные функциональные группы.

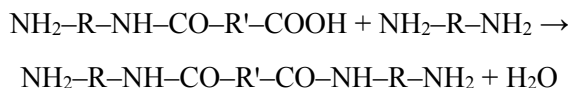
Мономеры с одинаковыми функциональными группами чаще всего не способны взаимодействовать между собой (диамины, дикарбоновые кислоты и др.). В таких случаях используют различные мономеры с тем, чтобы в реакцию могли вступать различные функциональные группы. Таким образом, например, получают полиамиды с использованием диамина и дикарбоновой кислоты:



Начальная стадия реакции протекает по уравнению



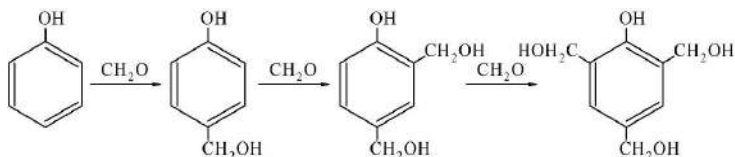
При этом образуется амидная связь —NH—CO— . Получающееся соединение содержит две различные функциональные группы и может взаимодействовать с молекулой любого из двух мономеров, например диамином:



Теперь образовалось соединение с одинаковыми функциональными группами, которое может реагировать только с молекулой дикарбоновой кислоты. После этого вновь образуется соединение с различными функциональными группами. Таким образом происходит ступенчатый рост цепи. Одновременно взаимодействуют мономеры и промежуточные продукты (димеры, тримеры, тетрамеры, n -меры). По мере протекания процесса образуются все более длинные цепи. Увеличение средней молекулярной массы полимера происходит в течение всего процесса поликонденсации.

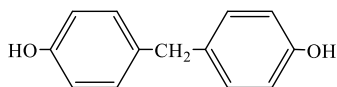
К поликонденсации относят также процессы получения полимеров или мономеров, в молекулах которых функциональные группы образуются в процессе синтеза. Таким образом получают фенолоформальдегидные полимеры. Функциональными группами фенолов в реакции с формальдегидом являются подвижные атомы водорода, находящиеся в орто- и паразположениях к гидроксильной группе. Благодаря наличию подвижных атомов водорода возможно образование сетчатых фенолоформальдегидных соединений.

На начальной стадии образуются гидроксиметилфенолы (фенолоспирты):

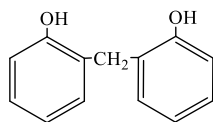


Они участвуют в поликонденсации с образованием линейных или разветвленных олигомеров, которые затем (непосредственно на стадии переработки в изделия) превращаются в сетчатые полимеры.

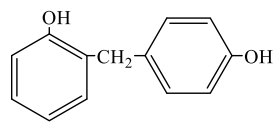
Продуктами начальной стадии поликонденсации являются следующие димеры:



4,4' – дигидрокси-
фенилметан



2,2' – дигидрокси-
фенилметан



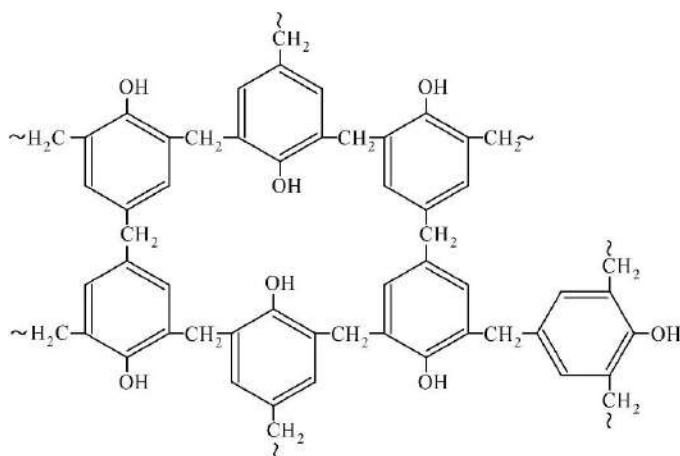
2,4' – дигидрокси-
фенилметан

В зависимости от соотношения компонентов и условий проведения реакции различают новолачную и резольную поликонденсацию с соответствующим

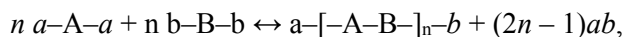
получением термопластичных новолачных смол (НС) или резольных, в дальнейшем термореактивных смол (РС).

НС получают при соотношении компонентов фенол:формальдегид 1:1 со степенью поликонденсации 4–8 и молекулярной массой линейного олигомера 450–800. Фенольные ядра связаны метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$ в ортоположениях. Для перевода в нерастворимое и неплавкое состояние добавляют формальдегид и обеспечивают сшивание линейных молекул.

РС получают при избытке формальдегида по стадиям. На стадии А образуется растворимый резол с молекулярной массой 400...1000. При дальнейшем нагревании (стадия В) он превращается в резитол с низкой степенью поперечных связей, а при температуре порядка 170°C превращается в резит (стадия С) – неплавкий и нерастворимый продукт. Фрагмент строения резита представлен в виде

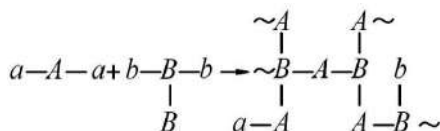


В общем виде процесс получения линейных полимеров конденсационного типа может быть описан схемой

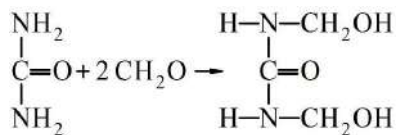


где a-A-a и b-B-b – исходные мономеры; a и b – соответствующие функциональные группы; ab – выделяющееся низкомолекулярное соединение.

Образование части молекулы разветвленного полимера из би- и трифункционального мономера с тремя точками дальнейшего роста макромолекулы и двумя функциональными группами показано в виде схемы



По такой же схеме образуются распространенные карбаминоформальдегидные смолы. На первой стадии получают гидроксиметильные производные (моно- или диметилокарбамид)



С последующим взаимодействием гидроксиметильных групп с водородом другой молекулы и образованием метилэфирных $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ связей и метиленовых мостиков $-\text{CH}_2-$ между молекулам.

Поликонденсация представляет собой ступенчатый процесс. Для каждого акта реакции необходим подвод тепла (в отличие от полимеризации, для которой необходимо только инициирование), и каждый акт сопровождается образованием продуктов, которые могут быть выделены и охарактеризованы.

Размер образующихся макромолекул определяется глубиной прохождения процесса, или отношением числа исходных молекул $[A]_0$ к числу непрореагировавших молекул $[A]_\tau$. Тогда средняя степень полимеризации будет

$$\bar{P} = \frac{[A]_0}{[A]_\tau} - \frac{1}{1-p},$$

где p – степень завершенности реакции (изменяется от 0 до 1); $(1-p)$ – доля непрореагировавших молекул.

Например, если $\bar{p} = 0,99$ (из каждых 100 молекул мономера не прореагировала одна молекула), то $\bar{P} = 1/(1-0,99) = 100$. Из этого примера следует, что высокомолекулярные соединения по реакции поликонденсации образуются только при высокой степени завершенности процесса.

Выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с образующейся макромолекулой с получением исходных веществ, т. е. реакция является обратимой (равновесной). Ее константа равновесия $K_p < 1000$. Для необратимой (неравновесной) поликонденсации $K_p > 1000$.

Степень полимеризации продукта поликонденсации прямо пропорциональна корню квадратному из константы равновесия и обратно пропорциональна корню квадратному из молярной доли низкомолекулярного вещества, выделяющегося при реакции, например воды:

$$\bar{P} = \sqrt{K_p / [H_2O]}.$$

Анализ уравнения показывает, что выделяющиеся низкомолекулярные продукты нужно удалять из сферы реакции, и тем тщательнее, чем ниже K_p . Соотношение исходных мономеров должно быть эквимольным, т. е. взаимодействующие

функциональные группы мономеров должны содержаться в одинаковых количествах.

При избытке одного из них процесс останавливается после полного израсходования другого мономера, поскольку на концах макромолекул окажутся одинаковые функциональные группы. Кроме того, в некоторых случаях под действием избыточного мономера возможна деструкция полимера.

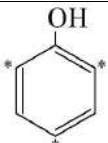
Для направленного получения полимеров с невысокой СП в реакцию смесь следует вводить монофункциональные соединения (регуляторы молекулярной массы), приводящие к блокированию функциональных групп увеличивающейся макромолекулы и прекращению процесса поликонденсации.

В промышленности процесс поликонденсации проводят в расплаве, в растворе, на поверхности раздела фаз.

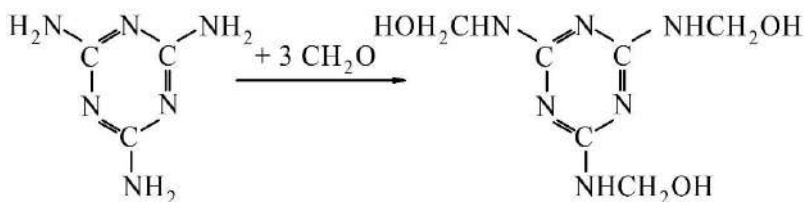
Таблица 4.2

Полимеры конденсационного типа

Функциональные группы		Взаимодействующие мономерные пары	Характерная связь
Полиамиды			
-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{—C—OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Диамин + дикарбоновая кислота	$\sim\text{HN—C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$
-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{—C—Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Диамин + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	
Сложные эфиры			
-OH	$\begin{array}{c} \text{—C—OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Гликоль + дикарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \sim\text{C—O—C}\sim \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
-OH	$\begin{array}{c} \text{—C—Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Гликоль + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	
Простые полиэфиры			
-OH	-OH	Гликоль + гликоль	$\sim\text{C—O—C}\sim$
Полиацетали			
-OH	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Гликоль + диальдегид	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \sim\text{O—C—O}\sim \\ \\ \text{R} \end{array}$
Аминоальдегидные смолы			
-NH ₂	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Меламин + формальдегид	$\sim\text{NH—CH}_2\sim$

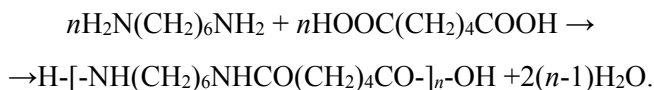
Функциональные группы		Взаимодействующие мономерные пары	Характерная связь
Карбамидоформальдегидные смолы			
$\begin{array}{c} \text{—C—NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Карбамид + формальдегид	$\begin{array}{c} \sim\text{C—NH—CH}_2\sim \\ \\ \text{O} \end{array}$
Фенолоформальдегидные смолы			
	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Фенол + формальдегид	$\sim\text{C}_{Ar}^*-\text{CH}_2\sim$

Из полимеров конденсационного типа отметим дополнительно меламино-формальдегидные соединения. Они характеризуются высокой водостойкостью по сравнению с карбамидными аналогами. Меламин содержит три способных к реакции с формальдегидом аминогруппы. Гидроксиметильные производные образуются по реакциям присоединения:



Дальнейшие реакции конденсации протекают аналогично образованию КФ-полимера. Образовавшийся олигомер используют самостоятельно или в качестве модифицирующей добавки в карбамидные аналоги для улучшения прочности или особенно водостойкости.

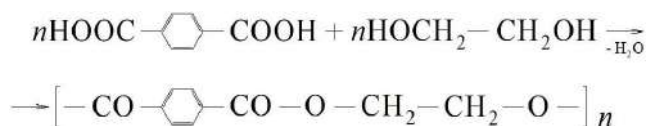
Образование полиамидов распространенным методом – поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты с получением алифатического полигексаметиленамида, представлено уравнением



*C_{Ar} – обозначает атомы углерода фенола, находящийся в пара- и ортоположении к фенольному гидроксиду.

Используются и другие компоненты. Получают термопластичные аморфные или кристаллические полимеры. Они имеют высокую прочность и морозостойкость. Волокна и пленки хорошо деформируются. Если получают ароматический полиамид, то достигают высокой тепло-, водо- и химической стойкости.

Гетероцепные сложные полиэфиры получают обратимой высокотемпературной, а также необратимой межфазной поликонденсацией. Для гетерополиконденсации широко используют терефталевую кислоту и этиленгликоль:



Получаемый полиэтилентерефталат является аморфным полимером плотностью 1380 кг/м³. Волокна под названием «лавсан» прочны и устойчивы к смятию. Используют для синтеза ароматические, алифатические и гетероциклические мономерные звенья. Получаемые полимеры обладают широким набором свойств.

Полиуретаны имеют в основной цепи группу $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$. Получают поликонденсацией ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими две или несколько гидроксильных групп. Для синтеза разветвленных и сшитых полиуретанов используют соединения, содержащие не менее трех функциональных групп. Этот класс полимеров характеризуется большим разнообразием исходных мономеров и вариантов получаемых продуктов.

В целом приведенные в разделе примеры иллюстрируют рассмотренную в теме 3 классификацию полимеров. При этом они охватывают основные виды синтетических соединений, получаемых по реакциям полимеризации и поликонденсации. Именно основные виды, поскольку число конкретных полимеров огромно, если иметь в виду и малотоннажные специального назначения, а также то обстоятельство, что исследователи постоянно пополняют своим трудом список полимеров, перспективных для практического применения. Тогда как технологи стремятся упростить способы производства полимеров, сводя их к немногочисленным, доступным и дешевым, удобным для массового выпуска.

4.3. Другие методы получения синтетических полимеров

Рассмотрим методы, дающие возможность из одних синтетических полимеров, вырабатываемых в больших объемах, получать новые полимеры с новыми свойствами, потребности в которых возникают в связи с прогрессом различных отраслей народного хозяйства. Такие полимеры востребованы в небольшом количестве и стоят подчас недешево, однако традиционные полимеры не могут обеспечить нужного качества. Например, для изготовления искусственного кровеносного сосуда или сердечного клапана пригодны полимеры с уникальными свойствами. Востребованы полимеры для полупроницаемых мембран

ультрафильтрацией с целью получения чистых антибиотиков, полимеры для органических полупроводников, термостойкие полимеры для ракетостроения и многие другие.

Получать новые полимеры эффективно можно на основе химических превращений уже известных полимеров. Тогда стратегия состоит в том, чтобы не создавать новые мономеры, чтобы потом из них полимеризацией или поликонденсацией получать полимеры с заданными свойствами, а в том, чтобы модифицировать промышленно вырабатываемые полимеры таким образом, чтобы придать им искомые параметры.

Большая и разнообразная группа веществ основана на изменении функциональных групп в готовых полимерах реакциями полимераналогичных превращений. При этом в принципе у исходных полимеров сохраняется их степень полимеризации.

Путем макромолекулярных реакций полимеров, изменяющих СП в сторону уменьшения (деструкция) или увеличения (структурирование), достигают нужного их качества. К макромолекулярным относятся и реакции концевых групп. Кроме того, новые полимеры получают прививкой к основной цепи полимера не только функциональных групп, но и отдельных цепей другого полимера.

Полимеры, из которых получают новые полимеры, – это лабильные соединения. Они подвержены агрессивному воздействию при превращениях. Поэтому в любом методе в некоторой степени проходят соответствующие реакции, затрагивающие частично как функциональные группы, так и макромолекулы в целом. В тонких химических воздействиях, в отличие от промышленных технологий, нежелательные реакции минимизируют.

Волокна для текстильной промышленности подвергают вытягиванию при их формировании. Таким физическим воздействием изменяют надмолекулярную структуру полимера и повышают прочность. Химическое строение полимера сохраняется неизменным.

В целом это направление определяется как химическое или физическое модифицирование, при котором эффективная разработка новых направлений полимеров с востребованными новыми параметрами основывается не на синтезе из специально создаваемых для этой цели мономеров, а получают развитие приемы модифицирования базовых полимеров путем замещения их функциональных групп на другие, посредством реакций структурирования, отщепления, присоединения. Это открывает новые возможности использования полимеров, особенно когда традиционные материалы не позволяют решить ту или иную техническую проблему. Научной основой более рационального использования базовых полимеров служит полимерное материаловедение – наука о создании полимерных материалов, регулировании их свойств на основе химико-физического подхода.

Например, по такой реакции получают хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил). Хлорирование проводят газообразным хлором в среде растворителя. Каждое звено содержит дополнительный атом хлора. Ионообменные смолы получают путем замещения атомов водорода в молекуле полистирола аминогруппами $-NH_2$ или карбоксильными группами $-COOH$.

5. ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*Пора узнать, что в мирозданы,
Куда ни обратиться, – вопрос, а не ответ.
А. А. Фет*

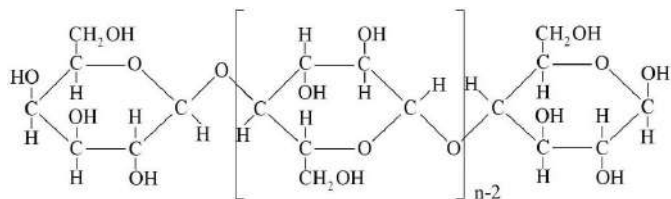
Природные биополимеры – белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза и другие полисахариды, а также лигнин – образуются в клетках живых организмов из низкомолекулярных соединений в процессах биосинтеза под действием сложных ферментных систем с использованием энергии фосфоросодержащих соединений, главным образом аденозинтрифосфата (АТФ). Многие вопросы химизма образования остаются открытыми.

В соответствии с направлениями обучения из природных полимеров в пособии выделены только основные полимеры растительного происхождения. Наиболее распространены из них полисахариды и лигнин.

5.1. Целлюлоза

Природная целлюлоза в больших количествах содержится в хлопке, льне и других растениях. Важнейшим источником промышленного получения целлюлозы (технической целлюлозы) служат древесные растения. В древесине различных пород массовая доля целлюлозы составляет 40–50%. Для технического использования её подразделяют на группы: целлюлоза высокого выхода (55–70%), целлюлоза техническая (выход 40–60%) и целлюлоза для химической переработки (выход 30–40% от массы исходной древесины).

Целлюлоза – полисахарид, молекулы которого построены из остатков *D*-глюкозы (звеньев β -*D*-ангидроглюкопиранозы), соединенных β -гликозидными связями 1–4.



Целлюлоза – линейный гомополимер, относящийся к гетероцепным полимерам (полиацеталам). Это стереорегулярный полимер. Суммарную формулу целлюлозы можно представить как $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. В каждом мономерном звене содержатся три спиртовые гидроксильные группы, из которых одна первичная в группировке C_6-CH_2OH , а две (у C_2 и C_3) – вторичные $-CHON$.

Концевые звенья отличаются от остальных звеньев цепи. Одно в формуле слева концевое звено имеет дополнительный свободный вторичный спиртовой

гидроксил (у C₄). Другое концевое звено содержит свободный гликозидный (полуацетальный) гидроксил (у C₁) и, следовательно, может существовать в двух таутомерных формах – циклической (полуацетальной) и открытой (альдегидной).

Природная древесная целлюлоза имеет СП 5–10 тысяч, хлопковая – 14–20 тысяч. Техническая целлюлоза при выделении из растительной ткани частично разрушается, СП снижается и составляет 1–2 тысячи. Степень полидисперсии и СП влияют на прочность и реакционную способность.

В целлюлозе между молекулами действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Водородные связи образуются между гидроксильными группами, а также с участием кислорода пиранозных колец. Дополняются более слабым ван-дерваальсовым взаимодействием. В итоге в полимере возникает определенная надмолекулярная структура и целлюлозу рассматривают как аморфно-кристаллический полимер. Степень кристалличности 65–75%. Аморфная часть находится в стеклообразном состоянии, T_g порядка 220°C. При увлажнении T_g снижается, в мокром виде целлюлоза переходит в высокоэластическое состояние.

Для целлюлозы характерны все типы химических реакций полимеров. В реакциях полимераналогичных превращений участвуют спиртовые гидроксильные группы с получением искусственных полимеров. В макромолекулярных реакциях участвует, естественно, а вся молекула. Наиболее важны из них реакции гидролитической и окислительной деструкции.

5.2. Другие полисахариды

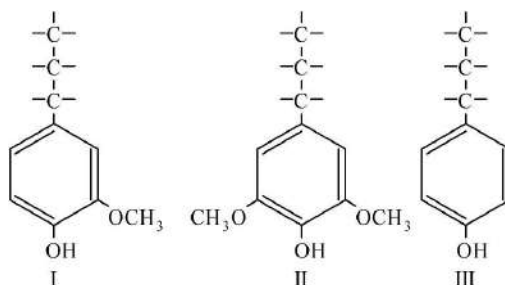
Гемицеллюлозы – нецеллюлозные полисахариды, относящиеся к полиацетатам, являются нерегулярными гетерополимерами с разветвленной структурой. В силу этого они аморфны, СП в среднем 100–200 тысяч. Поскольку они имеют смешанное строение, их условно подразделяют на пентозаны и гексозаны. По преимущественному составу звеньев пентоз гемицеллюлозы относят к пентозанам с общей формулой $(C_5H_8O_4)_n$, звеньев гексоз – к гексозанам $(C_6H_{10}O_5)_n$.

В древесине лиственных пород содержатся пентозаны, главным образом глюконооксиан с боковыми ответвлениями из звеньев глюконовой кислоты, а в другом варианте и арабинофуранозы. Древесина хвойных пород содержит гексозаны: маннаны и галактаны, например разветвленный галактоглокоманнан, тогда как лиственные породы содержат линейный глюкоманнан. В действительности полный состав звеньев и полисахаридов древесины более сложный. Их набор различается строением соединений, гидролизуемостью, реакционной способностью.

5.3. Лигнин

Лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь объединенных ароматических фрагментов родственного строения. Поскольку объемы выделяемого лигнина в технических процессах переработки древесных растений значительны, привести краткую информацию о нем целесообразно.

Лигнин состоит из различных мономерных звеньев, называемых фенолпропановые структурные единицы (ФПЕ). Лигнин хвойных пород в основном состоит из ФПЕ одного типа – гваяцилпропановых единиц (I), лигнин лиственных пород дополнительно включает сирингилпропановые единицы (II). Со всем незначительно в лигнине содержатся *p*-гидроксифенилпропановые единицы (III).



Между единицами существуют простые эфирные C–O–C связи и углерод-углеродные связи C–C. В ФПЕ лигнина содержатся различные функциональные группы: метоксильные –OCH₃, гидроксильные –OH (фенольные и спиртовые), карбонильные, карбоксильные –COOH. >C=O Любой лигнин является сетчатым полимером.

К техническим лигнинам относят лигнины, получаемые в качестве побочных продуктов сульфитной и сульфатной варок целлюлозы – лигносульфонаты, и сульфатный щелочной лигнин, а также гидролизный лигнин, отход гидролизной промышленности. На очистных сооружениях из сточных вод сульфатцеллюлозного производства образуется шлам-лигнин, по своему составу и свойствам близкий к сульфатному лигнину.

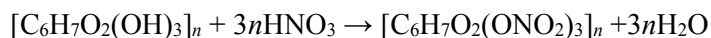
5.4. Искусственные полимеры

Искусственные полимеры получают путем химических превращений природных полимеров. Полимераналогичными превращениями получают производные целлюлозы с высокой степенью замещения, используя для этого методы этерификации, алкилирования и окисления. Используют также метод привитой сополимеризации – к макромолекулам целлюлозы прививают цепи синтетических полимеров.

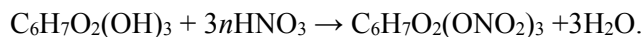
При получении искусственных полимеров на основе целлюлозы используются реакции функциональных групп – спиртовых гидроксильных, которые и обуславливают возможность получения сложных и простых эфиров. Этим реакциям присуща *дробность* поведения, а соответствующие производные целлюлозы характеризуются средней степенью замещения. Используют два количественных показателя: *СЗ* и γ -величину. *СЗ* показывает число прореагировавших гидроксильных групп целлюлозы, приходящееся в среднем на одно глюкозидное звено. *СЗ* может

составлять от 0 до 3 и быть при этом любым дробным числом. γ -величина показывает число прореагировавших гидроксильных групп в пересчете на 100 глюкозидных звеньев, т. е. $\gamma = CЗ \cdot 100$. Следовательно, γ -величина может лежать в интервале от 0 (до реакции) до 300. Поэтому любой искусственный полимер на основе целлюлозы можно представить общей формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OR)_x]_n$, где R – введенный вместо атома водорода заместитель, а x – степень замещения CЗ.

Вследствие дробности поведения реакции функциональных групп целлюлозы можно записывать на примерах макромолекулы в целом или отдельного звена. Так, получение сложного эфира целлюлозы – нитрата – можно представить в виде



или



Некоторые реакции целлюлозы могут происходить в гомогенной среде, например гидролиз в концентрированной серной кислоте. Однако чаще всего реакции целлюлозы протекают гетерогенно. Скорость гетерогенных процессов и состав получающихся продуктов находятся в тесной связи с надмолекулярной структурой целлюлозы. Для повышения реакционной способности целлюлозы и получения однородных производных с высокой степенью замещения необходима активация целлюлозы. Ее осуществляют предварительным набуханием целлюлозы.

Нитраты целлюлозы являются одним из наиболее широко применяемых эфиров целлюлозы. Их производство началось первым из других искусственных полимеров. Раньше их называли нитроцеллюлозой, что неправильно.

В промышленности для нитрования используют смесь $HNO_3-H_2SO_4-H_2O$. Серная кислота связывает выделяющуюся в реакции воду и вызывает набухание целлюлозы. В зависимости от назначения нитратов получают продукты различной степени замещения (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Нитраты целлюлозы

Продукт	γ -величина	Содержание азота, %	СП	Пластификаторы
Бездымный порох	220–270	11,5–13,5	1000–2000	–
Плётки	210–240	11,2–12,3	400–800	Камфора

Продукт	γ -величина	Содержание азота, %	СП	Пластификаторы
Лаки	200–230	11,0–12,0	180–300	Дибутилфталат, трикрезилфосфат
Целлулоид	180–200	10,5–11,0	300–600	Камфора

Работы по получению нитратов с высоким содержанием азота были выполнены в свое время Д. И. Менделеевым с сотрудниками. Продукт получил широкое применение для производства бездымного пороха. Целлулоид был дешевым материалом для игрушек, канцелярских товаров и др. Однако из-за высокой горючести объемы выработки сокращаются.

Помимо нитратов промышленное значение имеют ксантогенаты, ацетаты и некоторые смешанные эфиры органических кислот (ацетопропионаты, ацетобутираты и др.). При дальнейшей переработке сложных эфиров целлюлозы получают искусственные волокна (вискозные, ацетатные), пленки (целлофан), эфироцеллюлозные пластмассы, лаки.

При получении пластмасс исходным сырьем служат *этролы* – гранулированные термопласты на основе эфиров целлюлозы (нитрата, ацетата, ацетопропионата, ацетобутирата). Для производства этролов используют и некоторые простые эфиры целлюлозы. Этролы также содержат пластификаторы, наполнители, антиоксиданты и другие добавки. Эфироцеллюлозные этролы используют для изготовления штурвалов, приборных щитков, ручек, деталей в транспортных средствах, в мебели и холодильниках.

Ацетаты целлюлозы получают ацетилированием уксусным ангидридом:



Ацетаты являются термопластами. Их применяют в производстве искусственных волокон для изготовления шелковых тканей, трикотажных изделий и для технических целей. Они трудногорючи.

Ксантогенат целлюлозы – промежуточный продукт в производстве вискозного волокна и пленки, называемой целлофаном. Вискозное волокно относится к искусственным гидратцеллюлозным волокнам, поскольку получают его после полного гидролиза ксантогената. Они близки к природному хлопковому волокну.

В заключение необходимо добавить, что большой вклад в развитие химии древесины и целлюлозы внес Н. И. Никитин.

6. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Кажется, трудность понятий увеличивается по мере их приближения к начальным истинам в природе...

Н. И. Лобачевский

Свойства полимера как материала определяются его молекулярной организацией и морфологией. Морфология полимеров – наука о надмолекулярной организации, является самостоятельной областью науки о полимерах. На основе морфологических моделей можно понять поведение полимеров в условиях изменчивых температурных и силовых полей, существенно различающееся для аморфных и кристаллических полимеров.

Первые попытки изучения проблемы возникли в связи с необычными свойствами натурального каучука. Методический прием состоял в том, что в исследованиях выявляли новые особенности реакции каучука на внешние воздействия, а затем для объяснения выдвигались гипотезы, на основе которых получали новые экспериментальные данные. В результате стало возможным обосновать концепцию высокоэластичности, которая получила подтверждение на целом ряде линейных полимеров.

6.1. Возникновение проблемы высокоэластичности

Впервые научные сведения о каучуке были опубликованы французским астрономом Шарлем де ла Кондамином в 1751 г. О свойствах «упругой смолы» в 1782 г. сообщил академик Петербургской академии наук И. Г. Георги. Он отметил способность каучука увеличивать упругость при хранении на воздухе и при не полном сгорании, то есть при интенсивном тепловом воздействии. Позже были получены дополнительные данные о специфике свойств эластомеров, которые рассмотрим в сравнении с другими полимерами (табл. 6.1). Наиболее ярко выявляется различие в сравнении с сетчатыми полимерами – отвержденными смолами карбамидной и эпоксидной.

Эластомеры (как натуральные, так и синтетические каучуки) деформируются обратимо, увеличиваясь при растяжении в 5–8 раз. Модуль упругости (отношение напряжения к удлинению) у них на 5 порядков меньше, чем у отвержденных смол, деформация которых до разрушения составляет всего лишь несколько процентов.

К данным таблицы мы еще вернемся, но сейчас отметим, что свойства натурального каучука, с которым работали ученые в начале XIX в., были близки к свойствам синтетических, а результаты и выводы оказались одинаковыми. Поэтому проблему высокоэластичности начнем с рассмотрения эффекта Гуха – Джоуля. Он заключается в том, что полоска каучука, растянутая при помощи

подвешенного к ней груза, при нагревании сокращается. Схема опыта Гуха (1805) приведена на рисунке 6.1а. Позже Джоуль подтвердил и развил эти исследования на количественной основе.

Таблица 6.1

Свойства эластомеров и термореактопластов

Полимер	Температура стеклования, °С	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
<i>Эластомеры</i>			
Натуральный каучук	–73	5	780
Бутадиеновый каучук	–95	7	510
Бутадиен-стирольный каучук	–52	9	650
Бутилкаучук	–63	–	800
<i>Термореактопласты</i>			
Отвержденные КФС	75	6300	1
Отвержденные эпоксидные смолы	Более 45	2500	5
Полиуретаны	90	28	5

В опытах получены результаты, которые расходились с наблюдаемыми на твердых телах, с установленными закономерностями деформирования, с логикой чувств. Например, провода летом провисают, зимой натягиваются. А здесь при нагревании полоска каучука сжималась, а при охлаждении растягивалась.

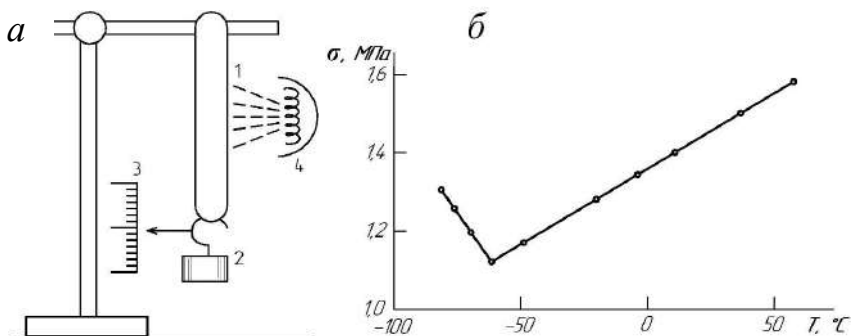


Рисунок 6.1. Схема прибора для демонстрации эффекта Гуха – Джоуля (а) и зависимость напряжения от температуры для образца каучука (б):

1 – полоска каучука; 2 – груз; 3 – шкала;
4 – нагревательный элемент.

Приведем еще один «неожиданный» результат. Он получен на образце каучука, закрепленном между двумя зажимами при постоянном растяжении. Нагревание привело к возрастанию в нем напряжений.

Перед каждым исследователем стоит два вопроса: как и почему? Ответить на первый – значит описать явление. Ответить на второй – значит объяснить явление. Кривая на рисунке описывает зависимость напряжения от температуры для образца каучука, но она не объясняет причин такой зависимости. Картина еще более осложняется изломом прямой при температуре -60°C .

У нас нет еще достаточных знаний для объяснения такого парадокса. Но сейчас отметим, что именно каучук вызвал необходимость исследований, которые и привели к выявлению высокоэластичности полимеров, к созданию теории высокоэластического состояния. По этой причине мы и начали изучение темы с особых свойств каучука.

Рассмотрим эффект обратимого выделения тепла. При растяжении полоски каучука температура в ней повышается, при сокращении после выдержки полоска охлаждается (подтверждение этому легко получить, если к максимально растянутой резиновой полоске прикоснуться губами). Явление выделения тепла при растяжении непосредственно связано с сокращением растянутого каучука при нагревании. Подобное поведение по своей сущности подобно обратному поведению идеального газа: при быстром сжатии он нагревается (вспомним хотя бы велосипедный насос), а при быстром расширении охлаждается. Причина нагревания связана с тем, что над газом совершается работа, которая расходуется на увеличение внутренней энергии газа, т. е. его температуры. То же самое происходит с растяжением полоски каучука: внешние силы совершают работу, которая идет на увеличение внутренней энергии (что проявляется в нагревании) каучука. Отличие поведения идеального газа от каучука только в знаке, но природа явления одна и та же.

Для объяснения термопластических эффектов на молекулярном уровне Гриффитс предложил так называемую теорию скакалки. Иллюстрацией к теории может служить скакалка, вращающаяся с различной скоростью, при этом возникают силы, стремящиеся притянуть концы скакалки друг к другу, и тем интенсивнее, чем выше скорость вращения. Здесь проводится аналогия с вращением длинноцепочечных молекул в целом, когда тепловое движение молекул в случае каучука принимает форму вращения. Поскольку тепловая энергия вращения пропорциональна температуре, то и напряжение в цепи с ростом температуры должно возрастать, что согласуется с экспериментом и объясняет эффект Гуха – Джоуля.

Нарисуем на резиновой полоске в увеличенном виде предполагаемую молекулу-«скакалку» и растянем эту полоску вдоль оси вращения, как это показано на рисунке 6.2. Вместе с полоской согласно с изменениями в ее структуре изменится и наш рисунок молекулы. Уменьшение амплитуды скакалки соответствует ускорению ее вращения, т. е. возрастанию силы, стягивающей концы скакалки. Это и проявляется в увеличении упругости. К такому же результату приводит

нагревание: увеличение скорости вращения молекулы-скакалки увеличивает упругость и в целом проявляется как сжатие растянутой полосы.

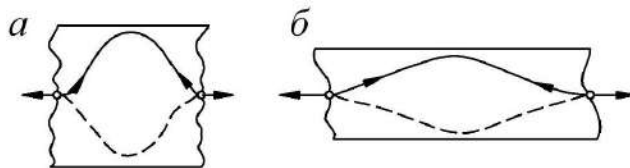


Рисунок 6.2. Иллюстрация поведения «молекулы-скакалки»: *а* – начальное состояние полосы; *б* – растянутое.

Теория близко совпадает с опытными данными. Однако для обеспечения движения отдельных молекул необходим свободный объем. Но в полимере нет свободного объема, на что указывает плотность вещества. Выводы, сделанные для изолированной молекулы, не распространяются на молекулы в конденсированном состоянии полимера.

Плодотворной оказалась концепция швейцарского ученого Мейера, опубликованная в 1932 г. Он показал, что цепочечные молекулы способны изменять свою форму под влиянием теплового движения путем различных колебаний и вращений отдельных групп атомов или участков полимерной цепи. Эти участки впоследствии стали называть *сегментами*. В основу развиваемых Мейером представлений была положена молекулярная цепь, принимающая различные конформации благодаря сегментальной подвижности.

6.2. Гибкость макромолекул

Для объяснения высокоэластичности полимеров рассмотрим такое свойство полимерных цепей, как *гибкость*. Из концепции Мейера вытекает, что молекула принимает различные конформации с той или иной вероятностью. Конформация вытянутой цепи единственная и потому маловероятна. Частично свернутые конформации более вероятны. Они могут менять форму, т. е. ведут себя как гибкие цепи.

Гибкость макромолекул обусловлена внутренним вращением отдельных участков цепи и обеспечивает возможность высокоэластического состояния полимеров.

Рассмотрим явление внутреннего вращения на примере этана $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ (рис. 6.3). В молекуле этана два атома углерода соединены простой связью C--C . Все связи у каждого атома углерода, соединяющие его с другим атомом углерода и тремя атомами водорода, в соответствии с тетраэдрической моделью направлены под углом друг к другу $109^\circ 28'$. Вокруг простой связи возможно вращение групп --CH_3 относительно друг друга. Вращение атомов вокруг простых связей без их разрыва называют *внутренним вращением*. В результате внутреннего вра-

щения атомы водорода, принадлежащие разным атомам углерода, занимают различное положение в пространстве и оказываются на разных расстояниях друг от друга, т. е. молекула этана меняет свою пространственную форму. Химическое строение молекулы при этом не меняется. Разные формы молекулы оказываются неравноценными по энергии и, следовательно, по устойчивости.

Энергетически неравноценные пространственные формы макромолекулы, переходящие друг в друга в результате внутреннего вращения вокруг простых связей без разрыва этих связей, называют конформациями.

Переход из одной конформации в другую в результате внутреннего вращения вокруг простых связей без их разрыва называют конформационным превращением. Для перевода молекулы из устойчивой конформации в неустойчивую необходима затрата энергии – надо преодолеть потенциальный барьер вращения, который зависит от химического строения молекулы и от температуры.

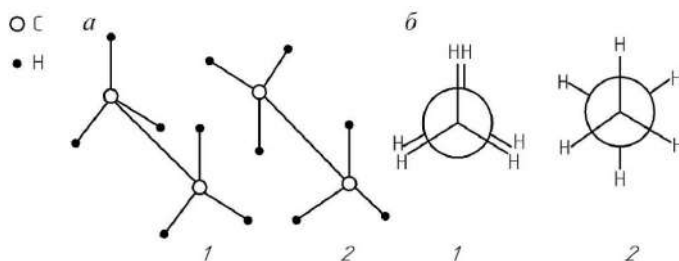


Рисунок 6.3. Конформации молекулы этана:

a – стержневые модели; *б* – проекции Ньюмена; 1 – заслоненная конформация; 2 – заторможенная конформация.

Вращение вокруг двойных связей без их разрыва невозможно, так как значения потенциального барьера вращения в этом случае превышают энергию прочности связи.

Напомним, что в химии полимеров под конфигурацией макромолекул понимают взаимное расположение всех атомов в макромолекуле, отражающее ее химическое строение и выражаемое конкретной структурной формулой. Изменить конфигурацию макромолекулы без разрыва химических связей невозможно.

Способность макромолекул принимать множество различных конформаций (в отличие от конфигурации) за счет внутреннего вращения вокруг простых связей называют гибкостью. Очень гибкие цепи могут свертываться в шарообразные частицы – глобулы. В растворах гибкие цепи полимеров свертываются в клубки (статистические клубки) – беспорядочно свернутые макромолекулы. Чем выше гибкость, тем сильнее свертывается цепь и тем плотнее будут образующиеся клубки.

В реальных полимерах свобода вращения в изолированной макромолекуле ограничена наличием боковых групп (заместителей) в звеньях. Поворот звена определяется положением соседнего звена. Дуговой угол ϕ , в пределах которого

звено может совершать вращательные колебания, является характеристикой жесткости макромолекулы (рис. 6.4).

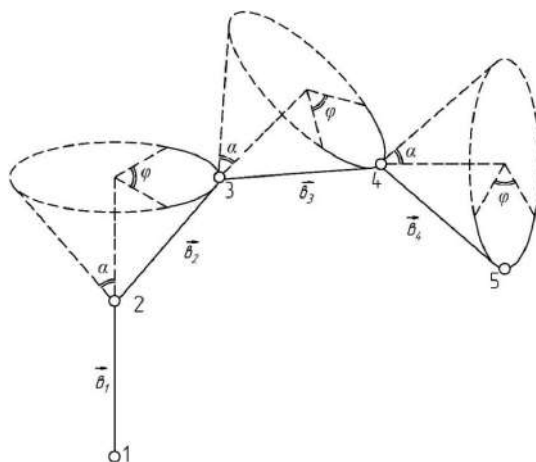


Рисунок 6.4. Схематическое изображение внутреннего вращения в цепи полимера:

φ – дуговой угол, α – угол дополнительный к валентному, 1–5 – номера атомов углерода.

Чем угол φ меньше, тем макромолекула более жесткая (менее гибкая). Поворот вокруг связи по конусу вращения (с углом 2α) на третьем участке цепи по отношению к первому имеет больший диапазон по сравнению со вторым. Тогда некоторый участок будет вращаться «свободно» относительно первого участка. Этот участок соответствует понятию статистического сегмента. *Статистический сегмент* – это элемент идеализированной полимерной цепи, способный к самостоятельному движению. Размер сегмента, выраженный числом входящих в него звеньев, составляет величину, рассчитанную из соотношения $360^\circ/\varphi$.

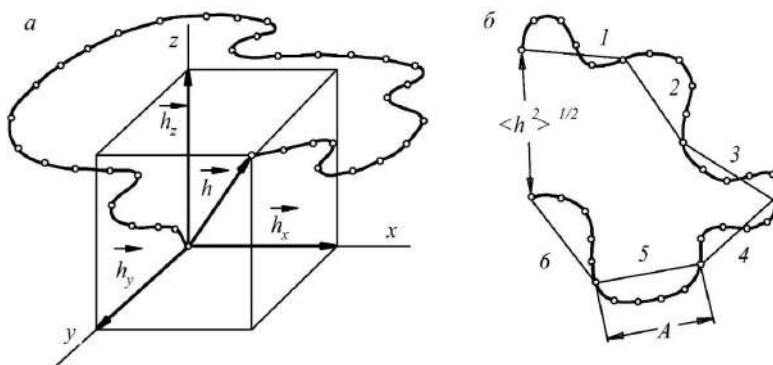


Рисунок 6.5. Линейная макромолекула в пространстве координат (а) и схема выделения статистических сегментов (б):
 h – расстояние между концами цепи, A – длина сегмента.

Принадлежность конкретных полимеров к гибкоцепным, полужесткоцепным или жесткоцепным определяется размером сегмента. Сегменты гибкоцепных полимеров включают 5–10 звеньев, у полужестких содержат несколько десятков, жестких – сотни звеньев. Выделение сегментов показано на рисунке 6.5.

Размер гибкой цепи (степень свернутости) оценивают расстоянием между ее концами, которое обозначают h . Оно варьируется в широком интервале. Предельные значения $h = 0$ и $h = L$ (L – длина вытянутой макромолекулы) маловероятны.

Для оценки гибкости рассматривают поведение изолированной макромолекулы в растворе. Способы оценки связаны с видами гибкости. Различают *термодинамическую* гибкость – способность полимерных цепей изменять конформации в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев, и *кинетическую* гибкость – способность изменять конформации под влиянием внешних сил. Первая определяется числом возможных конформаций, вторая – скоростью превращения одной конформации в другую.

Термодинамическая гибкость определяется отношением среднего квадратического расстояния между концами цепи, свернутой в статистический клубок в θ^* -растворителе $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, к среднему квадратическому расстоянию, которое эта же макромолекула имела бы при абсолютно свободном вращении звеньев, $\langle h^2 \rangle_0^{1/2}$ (угловые скобки означают усреднение).

$$\langle h^2 \rangle_0^{1/2} = \left(nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \right)^{1/2},$$

где n – СП макромолекулы; l – длина мономерного звена; α – угол, дополнительный к валентному.

Для реальных макромолекул с заторможенным вращением расстояние между концами цепи определяют из соотношения

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = \langle h^2 \rangle_0^{1/2} \psi[U(\varphi)],$$

где $\psi[U(\varphi)]$ – функция потенциала торможения. Её определяют экспериментально, используя для этого методы определения термодинамической гибкости через размер цепи (расстояние между концами) и степень полимеризации.

В таблице 6.2 приведены значения функции ψ в виде отношения

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h^2 \rangle_0^{1/2}.$$

* В таком растворителе при соответствующей температуре (θ -температуре) образуется раствор полимера со свойствами идеального раствора.

Таблица 6.2

Характеристики термодинамической гибкости полимеров

Полимер	$\langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h^2 \rangle_0^{1/2}$	A, нм	Число звеньев в сегменте
Полиэтилен	2,3–2,4	2,08	8,3
Полипропилен	2,4	2,17	8,6
Полистирол	2,2–2,4	2,00	7,9
Поливинилацетат	2,1–2,3	1,74	6,9
Полиметилметакрилат	1,8–2,2	1,51	6,0
Полиизобутилен	2,2	1,83	7,3
Тринитрат целлюлозы	4,2–4,3	20	20
Полиамид (найлон-6,6)	2,1	1,66	6,6

Среднее квадратическое расстояние между концами цепи связано с длиной статистического сегмента A следующим соотношением:

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = AN^{1/2},$$

где N – число сегментов в цепи; $N = L/A$.

Кинетическую гибкость называют также механической, поскольку она проявляется при воздействии на полимер внешних механических сил. Минимальный участок цепи, способный к подвижности при внешнем воздействии, называют кинетическим сегментом. Его длина, в отличие от статистического сегмента, непостоянна и зависит от скорости воздействия. При очень медленном воздействии кинетический сегмент приближается к статистическому, а при очень высокой скорости воздействия – к собственной длине макромолекулы, т. е. последняя становится жесткой. Причина такого поведения заключается в запаздывании «отклика» макромолекулы на воздействие – так называемой релаксации. Кинетическая гибкость, таким образом, проявляется в неравновесных процессах.

Гибкость цепей полимера определяют следующие факторы:

1) природа полимера (химическое строение), от которой зависят степень жесткости (угол ϕ) и потенциальный барьер вращения; связи в макромолекулах должны допускать свободные вращения;

2) молекулярная масса, с увеличением которой возрастает число сегментов и, следовательно, число возможных конформаций;

3) температура, с ростом которой несколько уменьшается потенциальный барьер вращения, увеличивается скорость изменения конформации и возрастает гибкость;

4) наличие в цепях полярных групп и гетероатомов, которые усиливают межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, уменьшают гибкость.

Гибкость макромолекул имеет очень важное значение. С ней тесно связаны существование высокоэластического состояния полимеров, кристаллизация,

плавление и растворение полимеров, ориентация макромолекул при формировании химических (искусственных и синтетических) волокон.

6.3. Межмолекулярное взаимодействие

Между молекулами полимера всегда действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие определяет физические свойства веществ – агрегатное состояние, плотность, температуру плавления и кипения.

Энергия межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде её составляющих. Диполь-дипольное (ориентационное) взаимодействие существует у полярных молекул и связано с наличием постоянных диполей. Между полярными и неполярными молекулами возникает индукционное взаимодействие: под воздействием полярной молекулы неполярная молекула поляризуется и возникает притяжение между постоянным диполем и наведенным. Между любыми молекулами существует также более слабое дисперсионное квантово-химическое взаимодействие – притяжение «атомных диполей», возникающее в результате мгновенных перераспределений в атомах электронной плотности.

Особый вид межмолекулярного взаимодействия представляет *водородная связь* (Н-связь). Водородные связи возникают в тех случаях, когда в молекулах химических соединений имеются атомы водорода, связанные с электроотрицательными атомами (O, S, N, F, Cl). Атом водорода притягивается другим отрицательным атомом и оказывается распределенным между двумя электроотрицательными атомами. В образовании Н-связей принимает участие атом водорода групп –ОН, –СООН, –NH, >NH и др.

Энергия водородной связи больше сил Ван-дер-Ваальса, но меньше, чем у валентных сил (для ОН-групп примерно в 15–20 раз). В полимерах из-за большой длины цепей суммарный эффект всех сил молекулярного взаимодействия оказывается очень высоким. Легче разорвать макромолекулы, чем полностью отделить их друг от друга. Суммарную энергию всех сил межмолекулярного взаимодействия называют энергией когезии (в реальных полимерах когезия может дополняться действиями химических связей, особенно в сетчатых полимерах).

Для характеристики когезии используют понятие «плотность энергии когезии» (ПЭК), относя его к энергии единицы объема вещества, которую нужно затратить для его испарения или сублимации. ПЭК полимеров непосредственно замерена быть не может, поскольку у полимеров отсутствуют газообразные состояние. Её находят расчетным путем по теплоте парообразования низкомолекулярных жидкостей. Она определяется химическим строением звена, видом функциональных групп, СП макромолекул и др. В частности, группы, входящие в полимеры, существенно различаются по энергии взаимодействия (табл. 6.3), в силу чего прочность соответствующих полимеров также различается.

Энергия когезии функциональных групп полимеров

Группа	Энергия, кДж/моль	Класс соединений	Группа	Энергия, кДж/моль	Класс соединений
CH ₂ –	2,8	Алифатические	–CH(OH)–	21,4	Углеводы
–O–	5,4	Простые эфиры	–NH–	6,3	Амины
–CO–	11,7	Кетоны	–NH ₂ –	14,0	Амины
–CO–O–	12,1	Сложные эфиры	–C ₆ H ₅	22,6	Ароматика
–COOH–	23,4	Кислоты	–CONH–	35,6	Амиды

Найлон намного прочнее полиэтилена. Реальная прочность полимеров оказывается ниже когезионной, но находится в некоторой корреляционной связи с энергией когезии. Причина расхождения связана с наличием дефектов в структуре полимера.

Межмолекулярное взаимодействие оказывает решающее влияние на физические, физико-химические и химические свойства, затрудняет растворимость, снижают реакционную способность полимеров. Химический реагент должен преодолеть энергию когезии, прежде чем он достигнет и вступит в реакцию с конкретными группами полимера.

6.4. Надмолекулярная структура полимеров

Под надмолекулярной структурой понимают взаимное расположение в пространстве макромолекул и их агрегатов. С ней связано фазовое состояние полимера – аморфное и кристаллическое. В зависимости от способа и порядка в укладке макромолекул возникают различные по строению и сложности элементы надмолекулярной структуры. Элементы надмолекулярной структуры могут быть дискретными, т. е. иметь дальний стабильный порядок, и флуктуационными, т. е. не иметь дальнего порядка ни в пространстве, ни во времени.

Надмолекулярная структура имеет очень важное практическое значение. От неё зависят физические свойства полимеров (плотность, механическая прочность и др.), физико-химические свойства (растворимость) и химические свойства (реакционная способность). С особенностями надмолекулярной структуры связана и переработка полимеров в изделия.

Аморфное состояние полимеров. Аморфные полимеры – самые упорядоченные из всех аморфных веществ. «Антиэнтропийное» стремление к самоупорядочению заложено в самой природе полимеров и сыграло важную роль в появлении жизни на Земле. Возникшие в результате самоупорядочения сравни-

тельно простые образования из полимерных молекул (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов и других биополимеров) постепенно усложнялись, приобрели способность, к обмену веществ, передаче наследственности, дифференциации своих составных частей по структуре и функциям. Так из неживой природы возникли живые существа.

В аморфных полимерах существуют следующие основные элементы надмолекулярной структуры.

1. *Глобулы*. Гибкие цепи линейных полимеров свертываются с образованием шарообразных частиц. К образованию глобул склонны полимеры, макромолекулы которых не несут заряда.

2. *Пачки*. Более жесткие цепи укладываются в агрегаты параллельно друг другу и концом к концу.

Одни и те же полимеры в зависимости от условий могут образовать либо глобулы, либо пачки.

3. *Фибриллы*. Пачки на следующем этапе упорядочения укладываются в нитевидные частицы – фибриллы.

Из перечисленных элементов образуются и более сложные надмолекулярные структуры. Элементы надмолекулярной структуры можно наблюдать в микроскопе.

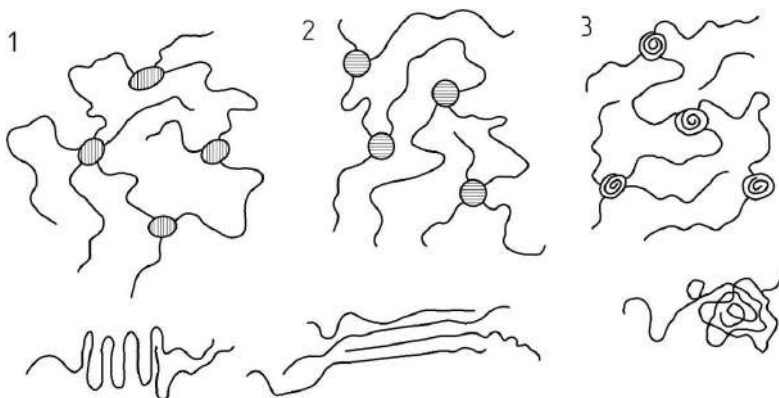


Рисунок 6.6. Структуры линейных полимеров, содержащих микроблоки складчатые (1), мицеллярные (2) и глобулярные (3)

Элементы надмолекулярной структуры аморфных полимеров являются флуктуационными. Они термодинамически нестабильны, но могут быть кинетически стабильными (при условии, что время их жизни превышает длительность наблюдения). Степень упорядоченности у аморфных полимеров может быть различной. У линейных гибкоцепных полимеров, например эластомеров, существуют неупорядоченные области из хаотически перепутанных макромолекул и упорядоченные микробласти – структурные микроблоки (рис. 6.6) в виде глобулярных, складчатых и мицеллярных образований, которые служат физическими узлами флуктуационной молекулярной сетки (по аналогии с химическими узлами в сетчатых полимерах).

В литературе обсуждаются морфологические модели, состоящие из упорядоченных областей малых размеров (2–4 нм), окруженных менее упорядоченными, достигающими в совокупности 10 нм. Эти участки чередуются с областями беспорядка. Главным признаком является наличие ближнего порядка и отсутствие дальнего – бесконечного по сравнению с размером атомов. Пространственная периодичность структурных элементов указывает на микронеоднородность материала, хотя по упорядоченности аморфные полимеры во многом уступают кристаллическим, в которых наблюдается дальний порядок.

Кристаллическое состояние полимеров. Кристаллическая решетка полимеров должна отвечать следующему требованию: в решетке должен существовать *дальний трехмерный порядок* в расположении как макромолекул, так и всех звеньев (рис. 6.7а).

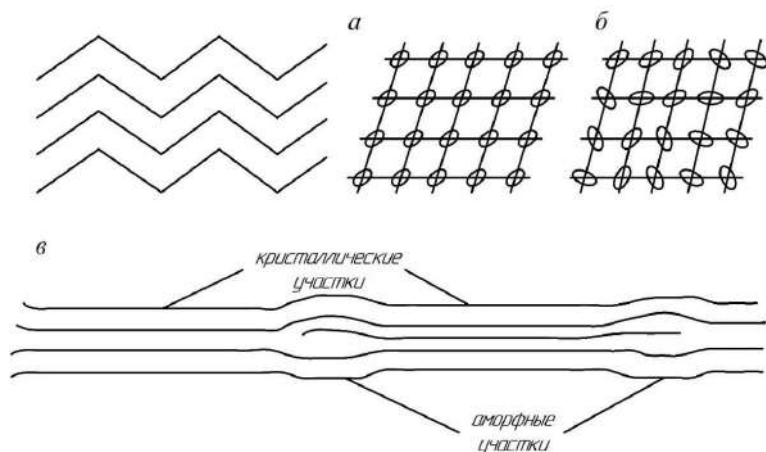


Рисунок 6.7. Схемы расположения макромолекул и звеньев:
а – в кристаллическом полимере; *б* – при отсутствии кристаллической решетки;
в – фибрилла аморфно-кристаллического полимера.

У полимеров существуют два вида кристаллических образований: *монокристаллы* (настоящие ограненные кристаллы, но только очень малых размеров, видимые лишь в электронном микроскопе) и микрокристаллические образования – *кристаллиты* (кристаллические области в структуре полимера). В последнем случае поверхность раздела между кристаллической и аморфной фазами отсутствует и фаза подразумевается только в структурном понимании. Элементы надмолекулярной структуры в кристаллических полимерах (монокристаллы, фибриллы) являются дискретными.

Они имеют дальний порядок в пространстве и во времени; термодинамически и кинетически стабильны. Кристаллизуются могут лишь регулярные полимеры с цепями, обладающими определенной степенью гибкости. При кристаллизации обеспечивается максимальная плотность упаковки макромолекул и максимальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

Кристаллические полимеры – наименее упорядоченные из всех кристаллических веществ. Кристаллизация полимеров, в отличие от образования низкомолекулярных кристаллов, всегда идет постепенно, по стадиям, и может не доходить до конца. В кристаллических полимерах всегда сосуществуют области с различной степенью упорядоченности.

Кристаллические полимеры характеризуются *степенью кристалличности* – массовой долей кристаллической части в процентах. Все кристаллические полимеры условно подразделяют на два типа: полимеры со степенью кристалличности намного меньше 100% и полимеры со степенью кристалличности, близкой к 100%.

Полимеры первого типа рассматривают как *двухфазные* (аморфно-кристаллические) системы и описывают моделью «бахромчатой фибриллы» (рис. 6.7в). Основным элементом надмолекулярной структуры таких полимеров является фибрилла, состоящая из чередующихся кристаллических участков (кристаллитов, или мицелл) и аморфных. Резкой границы между участками нет. Каждая макромолекула проходит ряд чередующихся кристаллических и аморфных участков. Порядок в расположении макромолекул поддерживается силами межмолекулярного взаимодействия. В аморфных участках суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия ниже, чем в кристаллических. Макромолекулы могут переходить из фибриллы в фибрилли, образуя вокруг фибрилл «бахрому». Эта бахрома связывает фибриллы между собой.

Различают ориентированные и неориентированные кристаллические полимеры. У *ориентированных* полимеров оси всех кристаллов имеют одно направление. При формировании волокон ориентированную структуру создают с помощью вытяжки, что значительно увеличивает прочность волокон.

Возможны два механизма кристаллизации: пластинчатый и фибриллярный. При кристаллизации по *пластинчатому* механизму процесс идет по стадиям (рис. 6.8).

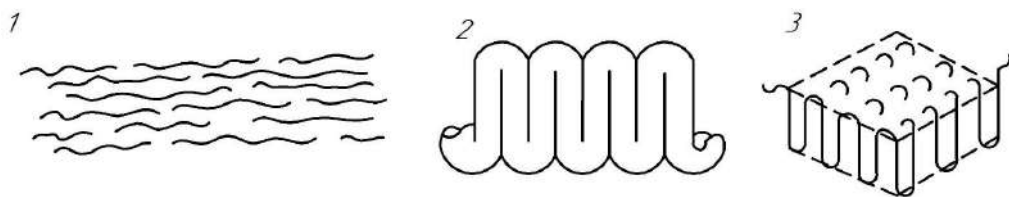


Рисунок 6.8. Стадии кристаллизации полимера:

1 – пачка; 2 – лента; 3 – пластина.

Сначала макромолекулы укладываются в пачки, которые первоначально имеют аморфную структуру, затем в пачках происходит кристаллизация, т. е. необходимый поворот звеньев с образованием кристаллической решетки. В области поворота пачки пространственная решетка оказывается испорченной, но процесс кристаллизации термодинамически выгоден, так как при этом уменьшается поверхностная энергия. Ширина ленты зависит от величины изменения поверхностного натяжения при кристаллизации пачки.

При кристаллизации пачки многократно складываются в ленты, а требование уменьшения поверхностного натяжения приводит к складыванию ленты в пластины. Пластины наслаиваются друг на друга при разной степени регулярности с образованием пластинчатого монокристалла, что приводит к дальнейшему уменьшению поверхности. Такие пластинчатые кристаллы получены у полиэтилена, полипропилена, поликапроамида.

При кристаллизации по фибриллярному механизму либо пачки, либо ленты складываются в фибриллы в продольном направлении. Некоторые полимеры могут кристаллизоваться только по одному механизму, другие, в зависимости от условий, по обоим механизмам.

7. ФИЗИЧЕСКИЕ (РЕЛАКСАЦИОННЫЕ) СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Мы ценим факты, потому что они непреходящи и образуют почву для идей, но истинное свое значение факт получает только через идею, которая из него может быть развита.

Юстус Либих

Физические состояния полимеров очень сильно зависят от внешних условий, особенно от температуры среды и времени воздействия силового поля. Зависимость эта характеризуется определенными параметрами физических состояний. Качественные характеристики этих состояний проявляются в некоторых граничных диапазонах тепловых и силовых полей. Именно переход полимера из одного состояния в другое сопровождается резким изменением его параметров. Явления перехода при внешнем возмущении в направлении нового равновесного состояния могут быть продолжительными и оказывать существенное влияние на поведение полимера. Поэтому физические состояния полимеров называют релаксационными состояниями.

7.1. Релаксация

Под *релаксационными процессами* в общем смысле понимают протекающие во времени процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное. Процесс возвращения системы в состояние равновесия происходит после прекращения внешнего воздействия, выводящего её из этого состояния, или «адаптация» системы к новому состоянию соответствует новым внешним условиям. При этом изменение системы отстает от изменения внешнего поля, система запаздывает с реакцией независимо от того, нарастает внешнее поле или убывает. Явление отставания называют *гистерезисом*.

Отметим, что релаксационные процессы перегруппировки цепных макромолекул и их надмолекулярных структур под действием внешнего воздействия протекают чрезвычайно различно для структур различного уровня, и в целом полимерное вещество характеризуется набором параметров релаксации. Переход обусловлен тепловыми движением структурных элементов, из которых состоит система. Релаксационные свойства системы определяются подвижностью её элементов. Чем сложнее структура, тем медленнее протекают релаксационные процессы. С ростом температуры процессы протекают быстрее в силу роста энергии теплового движения (ЭТД). В свою очередь, энергия межмолекулярного взаимодействия (ЭМВ) в полимере замедляет процесс релаксации.

Отсюда следует, что химическое строение полимера предопределяет его поведение в реализации релаксации. В реальном полимерном веществе, естественно, наблюдается сложный релаксационный процесс, состоящий из множества простых релаксационных процессов, протекающих с различными временами релаксации. Диапазоны времен могут быть очень широкими, от 10^{-12} с до многих лет.

Время релаксации – промежуток времени, в течение которого параметр x , характеризующий отклонение системы в момент времени t от статического равновесия, уменьшается по сравнению с его начальным значением в e раз. Для простой релаксирующей системы, в которой энергия взаимодействия элементов друг с другом невелика, величина изменения системы x подчиняется экспоненциальному закону:

$$x = x_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

Тогда при $t = \tau$ уравнение примет вид $x = x_0/e$, т. е. изучаемый параметр становится меньше начального x_0 в e раз. Проиллюстрируем простым наглядным примером на образце синтетического каучука. Для определения τ модельный образец некоторой начальной длины растянем на $\Delta l = 27$ мм (напомним, $e = 2,71828\dots$), освободим конец и будем следить за сокращением. Момент времени, соответствующий $\Delta l = 10$ мм, составит искомую величину.

Физические состояния полимеров (трех состояний аморфных и одного кристаллического) обусловлены термодинамическими причинами, изменяются во времени и определяют пригодность конкретного полимера к переработке и эксплуатации. Рассмотрим подробнее.

7.2. Аморфные и кристаллические полимеры

Аморфные полимеры в зависимости от характера движений, определяемого ЭТД, могут находиться в трех физических состояниях:

– стеклообразном состоянии, в котором возможны только колебательные движения атомов в макромолекулах; стеклообразный полимер находится в твердом агрегатном состоянии;

– высокоэластическом состоянии, в котором возможны колебательные движения звеньев и сегментов, взаимная из подвижность; высокоэластический полимер также находится в твердом агрегатном состоянии. Следует подчеркнуть, что высокоэластическое состояние – особое состояние, существующее только у полимеров, появление этого состояния у вещества служит признаком его полимерной природы;

– вязкотекучем состоянии, в котором существует подвижность макромолекул в целом или элементов надмолекулярной структуры; вязкотекучий полимер находится уже в жидком агрегатном состоянии.

Кристаллические полимеры при повышении температуры также переходят в другое физическое состояние, сначала в высокоэластическое, а затем и в вязкотекучее. Однако если все переходы у аморфных полимеров из одного физического состояния в другое будут нефазовыми, то переход из кристаллического состояния в высокоэластическое является фазовым переходом. Температуру перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное и обратно называют *температурой стеклования* T_c . Используют также термин «температура размягчения» T_p ($T_c = T_p$).

Температуру перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее и обратно называют *температурой текучести* T_f . Интервал $T_c - T_f$ соответствует высокоэластическому состоянию. Температуру фазового перехода из кристаллического состояния в аморфное (в высокоэластическое или непосредственно в вязкотекучее) называют *температурой плавления* $T_{пл}$. Температуру фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое называют температурой кристаллизации. У полимеров значения температуры плавления и температуры кристаллизации не равны, причем $T_{пл} > T_{кр}$.

Каждому физическому состоянию полимеров соответствует свое поведение под нагрузкой, т. е. свой вид деформации. В связи с этим физические состояния называют также *деформационными*. В стеклообразном состоянии полимеров основной вид деформации – обратимая упругая деформация, подчиняющаяся закону Гука. В высокоэластическом состоянии наблюдается значительная обратимая деформация – высокоэластическая деформация. У полимеров в вязкотекучем состоянии наблюдается необратимая пластическая деформация – вязкое течение. Следует отметить, что для аморфных полимеров в любом физическом состоянии характерно сосуществование всех трех видов деформации с преимущественным развитием одного из них, соответствующим физическому состоянию при данной температуре.

7.3. Моделирование явлений в полимерах

При нарушении расположения сегментов, макромолекул или элементов надмолекулярной структуры силовым полем в полимерах возникают механические релаксационные явления. Их изучение проводят с помощью моделей механической релаксации. Механические модели позволяют описать релаксацион-

ные явления в простейших элементах и в более сложных системах, приближающихся к реальным полимерам. Распространенные модели приведены на рисунке 7.1.

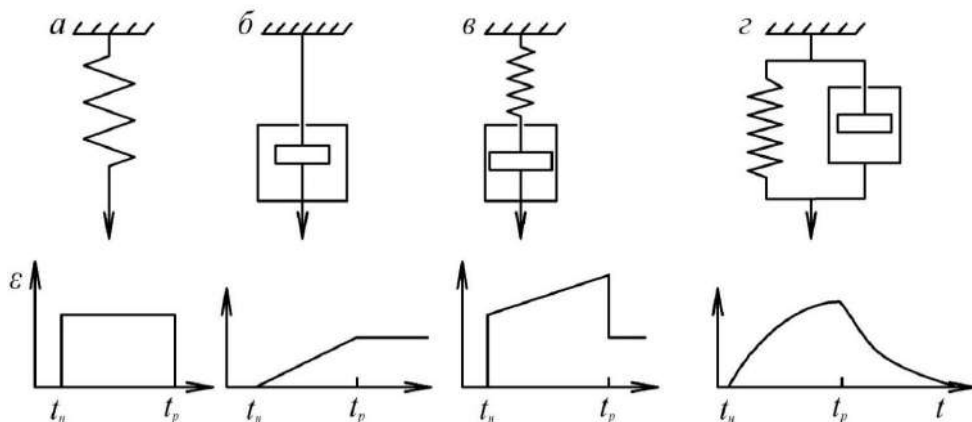


Рисунок 7.1. Модели механической релаксации и соответствующие им деформации:

а – упругий элемент; *б* – вязкий элемент; *в* – модель Максвелла;
г – модель Кельвина – Фойта: t_n – момент приложения напряжения, t_p – момент снятия напряжения (разгрузки),
 ε – деформация.

Пружина, моделирующая упругий элемент, при деформации силой F полностью подчиняется закону Гука: $\sigma = E\varepsilon$, где E – модуль упругости; ε – деформация, а напряжение $\sigma = F/S$ определяется силой, приложенной к единице площади. Упругая деформация такой пружины мгновенная: при нагрузке мгновенно возникает деформация растяжения, которая также мгновенно исчезает при снятии нагрузки.

Идеально вязким элементом является поршень, свободно перемещающийся в цилиндре с вязкой жидкостью. Его поведение подчиняется закону Ньютона, согласно которому при приложении напряжения сдвига τ увеличивается скорость движения жидкости $\tau = \eta v$, где v – скорость сдвига, η – вязкость жидкости, или коэффициент вязкости. Деформация линейно растет и не исчезает после снятия напряжения.

Применительно к полимерам с использованием таких моделей было показано, что они могут быть текучими и упругими одновременно. Для традиционных материалов этот факт был удивителен. В середине XIX в., когда о полимерах и релаксации известно было мало, английский физик Д. К. Максвелл для описания свойств таких «удивительных» веществ воспользовался моделью, названной позже его именем. Проанализируем его результаты.

Свойства твердого тела будем моделировать с помощью стальной пружины, свойства жидкости – с помощью цилиндра с вязкой жидкостью η , но со-

единим их последовательно и проанализируем их поведение. Переместим пластину быстро вниз на расстояние Δx . Пружина будет действовать на пластину с силой $F_0 = k\Delta x$, где k – жесткость пружины. Модель ведет себя как твердое тело. Но с такой же силой пружина будет действовать на поршень, он поползёт медленно вниз, пружина будет удлиняться, действие её на поршень будет ослабевать от начального F_0 до нулевого значения.

Зависимость действующей силы на пластину имеет вид

$$F(t) = F_0 \cdot e^{-t/\tau},$$

где τ – время релаксации, определяемое k и η . Если силу отнести к площади не в модели, а в реальном образце, то её заменяют напряжением.

За время релаксации τ ($t = \tau$) сила, действующая на пружину, уменьшается в e раз (e – основание натурального логарифма 2,718...). Тогда для случая «быстрых» сил со временем действия меньше τ главное значение приобретают упругие эффекты – мы имеем твердое тело. При $t > T$ система также откликается как жидкость. Вещества, проявляющие такие свойства, называют упруговязкими.

Если пружину и поршень соединить не последовательно, а параллельно (модель Кельвина – Фойгта), то будет моделироваться запаздывание упругих свойств с первого мгновения нагружения, и такие вещества называют вязкоупругими.

Рассмотренное явление называют *релаксацией напряжения*, когда задается и фиксируется деформация (в частности, Δx), а изучается изменение напряжения. Такую же природу имеет *релаксация деформации*, когда к образцу прикладывается напряжение (F/S), которое потом снимается, а изучается изменение деформации.

В реальных полимерах общая деформация сочетает в себе истинно упругую деформацию (модель – упругая пружина), необратимую деформацию вязкого течения (модель – поршень в вязкой среде) и высокоэластическую (модель – параллельное жесткое соединение пружины и поршня). Таким образом, более точное описание свойств реальных полимеров можно получить сочетанием этих трех элементов. Такая модель приведена на рисунке 7.2а. Элементы модели показаны на трех уровнях с соответствующим обеспечением упругой (индекс 1), высокоэластической (индекс 2) и деформации вязкого течения (индекс 3). Соответствующая суммарная релаксационная кривая показана на рисунке 7.2б.

Элементы модели характеризуются модулем упругости E (вместо ранее эквивалентной жесткости пружины) и коэффициентом вязкости η . На рисунке 7.2 видно проявление деформации как движение к равновесию системы, соответствующей данному приложенному растягивающему напряжению. Сначала показана «быстрая» деформация пружины $\epsilon_{\text{упр}}$, затем работает модель Кельвина – Фойгта как вязкоупругое тело с затухающей деформацией. Равновесное положение обеспечивается упругостью пружины E_2 . Одновременно на ход кривой накладывается и необратимая деформация вязкого элемента η_3 , представленная

прямолинейной составляющей. Разделение деформаций 2-го и 3-го уровней показано на рисунке с использованием их деформационных закономерностей t_n . Прямолинейный участок начинается с момента приложения нагрузки t_n .

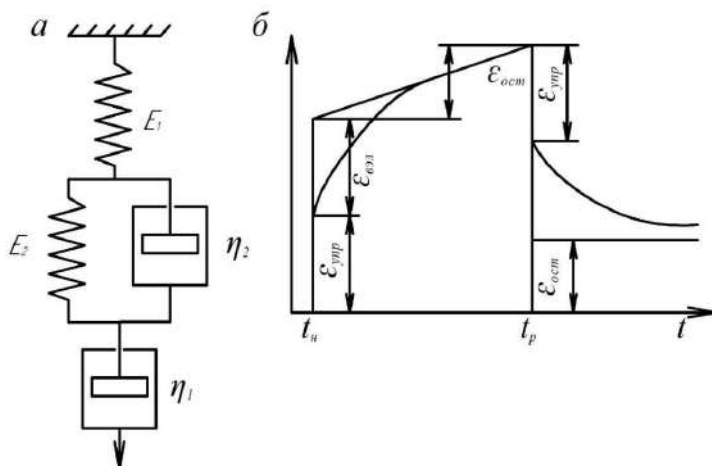


Рисунок 7.2. Модель механической релаксации полимера (а) и её деформации (б):

$\epsilon_{упр}$ — упругая, $\epsilon_{вэл}$ — высокоэластическая, $\epsilon_{ост}$ — остаточная.

Релаксация деформации, соответствующая исходному равновесному состоянию, появляется с момента снятия напряжения t_p . Упругая деформация происходит мгновенно и численно сохраняется без изменений $\epsilon_{упр} = \epsilon_{упр}$. Высокоэластическая деформация $\epsilon_{вэл}$ релаксирует затухающе до исходного положения, проявляясь отдельно от остаточной деформации $\epsilon_{ост}$. Последняя сохраняется без изменений при сколь угодно продолжительной выдержке.

На этой модели легко объяснить возникновение остаточных напряжений в сформированном полимере, когда незавершенность деформации вызвана снижением температуры ниже заморзания вязкой жидкости в цилиндре. Модель Кельвина – Фойгта оказывается в напряженном состоянии. С повышением температуры жидкость размораживается и релаксация завершается.

Полимеры характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, и для точного описания их поведения необходим набор времен релаксации для всех элементов. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский предложили модель, в которой изображённая на рисунке 7.2а схема моделирует сегмент, а всю макромолекулу моделирует цепь последовательно соединенных сегментов. Эта цепь помещена в вязкую среду, последняя отражает наличие соседних макромолекул в реальном полимере и межмолекулярного их взаимодействия, затрудняющего релаксационные процессы.

Перейдем к рассмотрению явления, которое называют релаксацией напряжений. Оно наблюдается при фиксированной деформации, когда пере-

менной величиной будет напряжение. Подвергнем мгновенному растяжению модель Максвелла на некоторое расстояние и будем измерять изменение напряжения на закрепленном конце пружины. Растянутая пружина создает напряжение, соответствующее модулю упругости. Одновременно она будет действовать на поршень, который придет в движение. Напряжение в силу этого будет уменьшаться от максимального значения до нуля.

Сущность релаксационных процессов одинакова как при релаксации деформации, так и при релаксации напряжения. Упругая деформация ($\epsilon_{\text{упр}}$) обусловлена обратимым изменением валентных углов и длин связей, высокоэластическая деформация ($\epsilon_{\text{вэл}}$) – обратимым перемещением и вращением сегментов, макромолекул и элементов надмолекулярной структуры, деформация вязкого течения, или пластическая ($\epsilon_{\text{ост}}$), – необратимым смещением макромолекул и более крупных образований.

В основе релаксации лежит тепловое движение, поэтому температура оказывает существенное влияние на время релаксации: оно сокращается при нагревании полимера. Оказывает влияние также скорость, величина и продолжительность приложения силы.

В условиях постоянного напряжения σ_0 обратимая часть ($\epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{вэл}}$) стремится к конечному предельному значению, а необратимая возрастает неограниченно; такое деформирование называют ползучестью. Его проявление при растяжении приведено на рисунке 7.3 для двух видов аморфных полимеров.

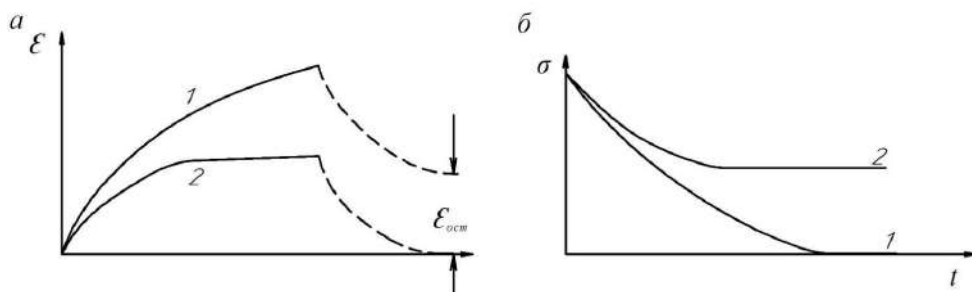


Рисунок 7.3. Релаксация деформации (а) и релаксация напряжения (б) в образцах полимеров:

1 – несшитый линейный полимер; 2 – сшитый поперечными химическими связями; пунктир – уменьшение деформации после снятия напряжения.

Образец линейного полимера быстро удлиняется с постепенным (по мере реализации упругой и высокоэластической деформации) затуханием и, наконец, деформируется с постоянной скоростью неограниченно долго, вплоть до разрушения образца. Образец сшитого полимера деформируется обратимо, после снятия напряжения он возвращается к исходному состоянию.

Процесс возвращения к исходному состоянию после снятия напряжения называют обратным упругим последствием. Оно протекает в два этапа:

быстрое уменьшение деформации соответствует величине $\epsilon_{\text{упр}}$, постепенное уменьшение – $\epsilon_{\text{вэл}}$. Необратимая часть деформации не релаксирует и сохраняется без изменений.

В заключение ещё раз подчеркнем особенность поведения полимеров, состоящую в зависимости релаксации не только от теплового воздействия, но и от приложенного напряжения. Для «быстрых» сил, время изменения которых меньше времени релаксации, главную роль играют упругие эффекты: моделируемая система сопротивляется как твердое тело. На «медленные» силы, время изменения которых больше времени релаксации, система откликается как жидкость. В целом наблюдаем механические релаксационные явления, объяснение которых получено при моделировании с использованием сравнительно простых механических моделей.

7.4. Термомеханический метод исследования

Границы существования физических состояний можно изучать с помощью термомеханического метода. Метод позволяет оценивать деформируемость полимера в широком интервале температур при заданном режиме нагружения. График зависимости деформации от температуры называют термомеханической кривой (ТМ-кривой).

Схема прибора, получившего название динамометрические весы Каргина, изображена на рисунке 7.4. Набором гирь 5 через пуансон 1 задают нагрузку на образец 2 как разницу массы пуансона и массы гирь на чашке весов. Испытание проводят при определенном режиме его нагрева в термокамере 3. Деформацию фиксируют с помощью оптической системы по шкале 4. На рисунке 7.5 приведены ТМ-кривые полимеров различного типа. Показаны температурные области стеклообразного (I), высокоэластического (II) и вязкотекучего (III) физических состояний.

Кривая 1 обнаруживает резкий температурный переход, отвечающий появлению высокоэластической деформации. Под *температурным переходом* понимается граница изменения значений температуры между двумя участками закономерного изменения изучаемого параметра, в частности деформации. С ростом температуры растёт упругость образца, поэтому дальнейшая деформация отсутствует. С дальнейшим нагреванием образец начинает деформироваться необратимо, переходит в вязкотекучее состояние. Температурные переходы соответствуют температуре структурного стеклования T_c (или просто температуре стеклования) и температуре текучести T_t , а участок $T_c - T_t$ – высокоэластическому состоянию полимера.

Кривая 2 описывает поведение пространственного редкосетчатого полимера. Отрезки макромолекул достаточно большие, что позволяет реализовать сегментальную подвижность и высокоэластическое состояние в целом. При дальнейшем нагревании вязкого течения при T_t не наступает. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению цепей. Область высокоэластичности

расширяется до начала химического разложения полимера, затем наступает «химическое течение» ($T_{\text{хт}}$).

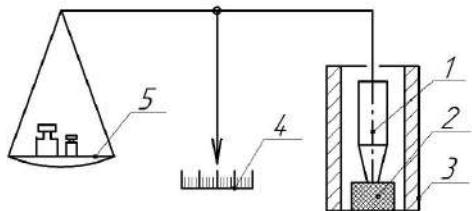


Рисунок 7.4. Схема прибора ТМ-анализа:

1 – пуасон; 2 – образец полимера; 3 – термокамера; 4 – шкала; 5 – чашка с гирями для регулирования нагрузки.

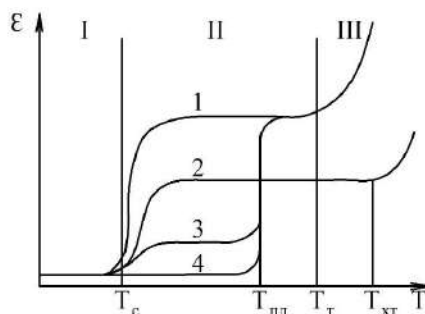


Рисунок 7.5. ТМ-кривые полимеров:

1 – аморфный линейный; 2 – редкосетчатый; 3 – аморфно-кристаллический; 4 – кристаллический однофазный. Температуры стеклования T_c , плавления $T_{\text{пл}}$, текучести T_t , химического течения $T_{\text{хт}}$.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления кристаллитов $T_{\text{пл}}$ он будет твердым (кривые 3 и 4). Это связано с тем, что аморфная часть полимера ниже T_c находится в стеклообразном состоянии, а выше T_c – в высокоэластическом состоянии. Чем ниже степень кристалличности, тем выше величина деформации при T_c . Слабо закристаллизованный полимер подобен аморфному линейному полимеру, ход его ТМ-кривой подобен кривой 1. При температуре $T_{\text{пл}}$ ТМ-кривая почти скачкообразно достигает высокоэластического плато кривой 1, и далее ход ТМ-кривой целиком соответствует аморфному полимеру.

7.5. Высокоэластическое состояние полимеров

Рассмотрение физических состояний полимеров правильнее всего начинать с состояния полимеров в интервале температур $T_c - T_t$. Именно это состояние и выделяет полимеры в особенный класс со свойствами, которых нет у других веществ.

Высокоэластичность присуща только полимерам. В основе этого уникального свойства лежит гибкость макромолекул. При сохранении валентных углов и длин связей путем вращения сегментов или звеньев можно получить широкий набор конформаций, который будет характеризоваться различным размером макромолекул (расстояние между её концами h). В свободном состоянии макро-

молекула стремится принять более вероятный размер. Этому размеру соответствует наибольшее число конформаций, и энтропия состояния как мера беспорядка окажется максимальной.

Высокоэластичность проявляется в способности к обратимым деформациям. Релаксационные процессы восстановления формы протекают самопроизвольно и, следовательно, идут с уменьшением свободной энергии F , которая складывается из двух составных частей – внутренней энергии U и произведения энтропии S на абсолютную температуру T :

$$F = U - TS.$$

Изменение свободной энергии при релаксации полимера обеспечивается в пределе либо за счет изменения внутренней энергии, либо за счет изменения энтропии (процесс реализации возможного набора конформаций). У большинства полимеров оба фактора проявляются одновременно. Доли упругих сил, обусловленных изменением внутренней энергии, и высокоэластических сил, обусловленных изменением энтропии цепей макромолекул, у полимеров различного химического строения различны.

Другое обязательное условие проявления высокоэластичности заключается в высокой скорости изменения формы макромолекулы. Например, в замерзшем каучуке ($T < T_c$) полимеры сохраняют изогнутую форму. При растяжении они выпрямляются, но скорость релаксационных процессов вследствие высокой вязкости замёрзшего каучука столь мала, что высокоэластические свойства реализованы не будут. Внешние силы для каучука окажутся «быстрыми», и он будет вести себя как твердое тело.

Для реализации релаксационных процессов необходимо, чтобы межмолекулярное взаимодействие не было бы слишком большим. Энергия теплового движения должна быть сравнима с энергией межмолекулярного взаимодействия. Полимеры в отношении подвижности сегментов (но не макромолекул) в высокоэластическом состоянии ведут себя подобно жидкостям.

При нагревании полимера энтропия начинает возрастать, набор конформаций у макромолекул увеличивается. Макроскопически это проявляется в том, что растянутый небольшим усилием образец полимера начинает сокращаться из-за возросшей упругости. В этом отношении полимер в высокоэластическом состоянии ведет себя подобно газам. Газы, как известно, при нагревании в замкнутом объеме, стремясь к расширению, увеличивают упругость, т. е. обладают упругостью объёма. Действительно, на ТМ-кривой участок высокоэластического состояния полимера оказывается горизонтальным, а не возрастает монотонно.

Вместе с тем в высокоэластическом состоянии полимеры ведут себя как твердые тела. Они обладают постоянством формы и объёма, имеют достаточную прочность. Сочетание у полимеров в высокоэластическом состоянии физических свойств, характерных для трех агрегатных состояний (газов, жидкостей и твердых тел), является уникальным и обеспечивает важные технико-эксплуатационные характеристики полимерных материалов.

7.6. Стеклообразное и кристаллическое состояния полимеров

Аморфные полимеры при температуре ниже T_c находятся в стеклообразном состоянии. Атомы или группы атомов в макромолекулах могут совершать только колебательные движения около положений равновесия. При стекловании, когда вещество еще находится в жидком состоянии, в результате ассоциации образуются структуры, которые с понижением температуры укрупняются и вызывают повышение вязкости расплава. Вследствие этого снижается подвижность отдельных сегментов и элементов надмолекулярной структуры, что мешает им перестроиться в кристаллическую решетку. И при некоторой температуре T_c эти структуры оказываются иммобилизованными.

Стеклообразное состояние, как правило, реализуется в случае полимеров, макромолекулы которых характеризуются большим объемом боковых групп и значительными силами межмолекулярного взаимодействия, что и не позволяет им расположиться в виде строго упорядоченных структур (например, полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид).

Температура стеклования – важная характеристика полимеров: это нижняя температурная граница их высокоэластического состояния. Наиболее типичные значения T_c для некоторых синтетических и природных полимеров приведены в таблице 7.1. В различных публикациях приводятся несколько отличающиеся данные, так как T_c зависит от метода и условий определения. Аморфные полимеры (ПС, ПВХ, ПММА) имеют четкую T_c , кристаллические полимеры, такие как, например, ПЭ, имеют менее отчетливое значение, так как стеклование затрагивает только аморфную часть полимера. Значение T_c лигнинов зависит от породы древесины и метода выделения и варьирует в более широких пределах, чем приведенные в таблице. T_c целлюлозы также свойственна зависимость от способа её выделения, породы древесины и других, менее существенных условий.

Таблица 7.1

Температура стеклования различных полимеров

Полимер	T_c , °C	Полимер	T_c , °C
Полибутадиен	–85	Поливинилхлорид	82
Полиэтилен	–80	Полистирол	100
Полиизопрен	–73	Полиметилметакрилат	105
Полипропилен	–19	Политетрафторэтилен	126
Полиметилакрилат	9	Лигнин	130–180
Поликапроамид (найлон-6,6)	50	Целлюлоза	220–240

Приведенные значения T_c не строго коррелируют с данными по равновесной гибкости полимеров. Причина расхождения состоит в том, что громоздкие боковые группы из-за межцепного взаимодействия ограничивают свободу вращения звеньев ПС и ПММА. Равновесная же гибкость определяется для изолированной макромолекулы. Поэтому введено понятие *механический сегмент*. Это эквивалентная цепь части полимера, по достижении которой T_c перестает зависеть от степени полимеризации молекул.

Деформации полимеров в области стеклообразного состояния незначительны и носят упругий характер. Они обусловлены обратимыми изменениями валентных углов и длин связей на достаточно малую величину и практически не изменяются с увеличением температуры до T_c . Способность полимеров лишь к незначительному деформированию объясняется преобладанием сил межмолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения макромолекул. В этих условиях подавляются процессы, связанные с изменением конформации макромолекул.

Кроме упругой деформации в стеклообразном состоянии под действием больших нагрузок может проявляться вынужденно-эластическая деформация, обусловленная вынужденным изменением конформации. При температуре ниже T_c эти деформации являются необратимыми, а возникшие напряжения как бы замораживаются. При нагревании полимера выше T_c напряжения «размораживаются» и деформация становится обратимой. При достаточно низкой температуре – температуре хрупкости ($T_{хр}$) – полимеры ведут себя как хрупкие материалы.

Аморфные полимеры в стеклообразном состоянии подобны переохлажденным жидкостям. Они отличаются высокой оптической прозрачностью и хрупкостью. В аморфной структуре стекол, как и в жидкости, нет разрывов непрерывности. Их надмолекулярные образования (глобулы или пачки) не приводят к существенному рассеянию света. Поскольку сами макромолекулы не рассеивают свет, такие материалы прозрачны.

Кристаллические полимеры находятся в кристаллическом фазовом состоянии. Их структура создана в процессе синтеза полимера. Термин «кристаллизующийся полимер» относится к полимерам, который при синтезе получается аморфным, а кристаллическая структура возникает позднее либо при эксплуатации изделия, либо при внешнем воздействии при ориентации молекул в направлении приложенного силового поля (обычного растяжения). Пленка полиэтилена мутнеет, образовавшиеся кристаллиты рассеивают свет.

Многие полимеры благодаря наличию кристаллитов имеют молочно-белую окраску, обусловленную рассеиванием света от межкристаллических поверхностей. Этим, в частности, кристаллический полиэтилен отличается от аморфного прозрачного полистирола.

Кристаллические полимеры с низкой степенью кристалличности (аморфно-кристаллические) при нагревании проявляют температурный переход при T_c (см. рис. 7.5, кривая 3). Ответственной за этот нефазовый переход является аморфная часть полимера. При дальнейшем нагревании, когда температура достигнет $T_{пл}$, происходит плавление кристаллитов. Плавление кристаллитов – фазовый переход

с исчезновением дальнего порядка в расположении макромолекул. Это отражается на ТМ-кривой. Полимер полностью переходит в аморфное фазовое состояние – высокоэластическое. Дальнейший переход из высокоэластического состояния в вязкотекучее состояние при T_g уже не является фазовым.

При охлаждении расплавленных полимеров происходит обратный переход с кристаллизацией при $T_{кр}$. Возможность и степень кристаллизации определяются гибкостью цепей и скоростью охлаждения. Температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации $T_{кр}$ всегда выше температуры стеклования T_g ($T_{пл} > T_{кр} > T_g$).

В качестве примера приведем температуры плавления кристаллической фазы $T_{пл}$ для некоторых полимеров (°C): полиэтилен 137, полипропилен 176, полиакрилонитрил 317, политетрафторэтилен 327.

Кристаллические полимеры со степенью кристалличности, приближающейся к 100%, при нагревании как бы не замечают температурного перехода при T_g (см. рис. 7.5, кривая 4). По достижении $T_{пл}$ происходит плавление кристаллитов и полимер переходит в высокоэластическое физическое (аморфное фазовое) состояние. Температурная область высокоэластического состояния ($T_{пл} - T_g$) при этом оказывается суженной, иногда вплоть до полного ее исчезновения ($T_{пл} = T_g$).

Деформация кристаллических полимеров протекает более сложно, чем деформация аморфных. При высоких напряжениях в них могут происходить фазовые превращения – плавление и рекристаллизация с образованием более плотно упакованных структур. В образце возникает участок с уменьшенным поперечным сечением (шейка), соответствующий измененной структуре с переориентированными кристаллитами. Рекристаллизация под нагрузкой приводит к увеличению прочности образца.

7.7. Вязкотекучее состояние

При дальнейшем нагревании выше T_g полимеры переходят в вязкотекучее состояние. При действии на аморфный полимер механического напряжения в нем развиваются в основном необратимые (пластические) деформации. В кристаллических полимерах происходит фазовый переход – расплавление кристаллитов, после чего появляется вязкое течение.

Физическая причина вязкости жидкости (а мы говорим о полимерной жидкости) обусловлена силами внутреннего трения, действующими между примыкающими слоями текущей жидкости. Для пояснения внутреннего трения рассмотрим слой жидкости между двумя пластинами на расстоянии h . Нижняя пластина неподвижна, а верхняя – движется. Для обеспечения постоянной скорости движения верхней пластины v нужна сила

$$F = \eta A v / h ,$$

где A – площадь пластины; η – коэффициент пропорциональности между скоростью и напряжением сдвига τ , его называют коэффициентом внутреннего трения,

или коэффициентом вязкости, или просто вязкостью. Величину τ находят из соотношения $\tau = F/A$.

График зависимости между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига v называют реологической кривой. Соответствующие кривые получают на капиллярных вискозиметрах, снабженных плунжером для создания давления.

Реология – отрасль науки, изучающая течение жидкостей, в которых наряду с необратимой деформацией вязкого течения существует и обратимая деформация. Расплавы и концентрированные растворы полимеров являются типичными реологическими системами.

Поведение расплавов и растворов полимеров определяется температурой, природой полимера, молекулярной массой и молекулярной неоднородностью, а также напряжением и скоростью сдвига (градиентом скорости), при которых осуществляется течение раствора или расплава. Реологическое поведение устанавливают по зависимости скорости сдвига v от напряжения сдвига τ , получая при этом кривые течения.

7.8. Реология полимеров

Различные типы кривых течения приведены на рисунке 7.6. Кривая 1 является простейшей кривой течения, она подчиняется закону Ньютона $\tau = \eta v$. Типичные представители ньютоновской жидкости – вода, а также сильно разбавленные растворы полимеров.

Расплавы и концентрированные растворы полимеров не подчиняются закону Ньютона. Для них характерны аномалии вязкости. Явление аномалии вязкости полимерных систем связано с комплексом структурных изменений, происходящих при деформировании. Полимер, у которого с ростом напряжения сдвига скорость течения расплава растет быстрее, чем по закону Ньютона, называют псевдопластичным телом (кривая 2).

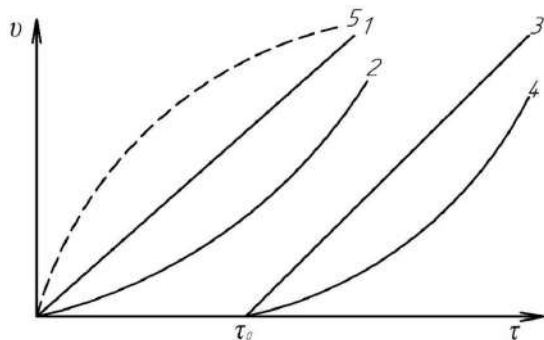


Рисунок 7.6. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига:

- 1 – идеальная ньютоновская жидкость; 2 – псевдопластичное тело;
- 3 – идеально пластичное тело; 4 – неидеально пластичное тело;
- 5 – дилатантная система.

Ускорение течения обусловлено падением вязкости системы из-за ориентации макромолекул в силовом поле, по мере их высвобождения из исходной структуры.

Если в расплаве полимера образуются структуры с физическими узлами зацепления, то для разрушения этих структур необходимо приложить нагрузку выше предельного напряжения сдвига; после его достижения система течет, как это показано на кривых 3 (идеально пластичное тело) и 4 (неидеальное пластичное тело).

Аномалия вязкости может выражаться и в увеличении вязкости расплавов полимеров с ростом скорости сдвига. Это связано с упрочнением связей между элементами структуры или укрупнением самих надмолекулярных структур, перемещение которых составляет процесс течения. Такие системы называют дилатантными (кривая 5). Подобное поведение встречается в основном у высоконаполненных полимеров. Величина τ_0 является предельным напряжением, за которым начинается течение, и называется критическим напряжением.

Следует рассмотреть механизм вязкого течения. По определению свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной из частей относительно другой при разных видах деформации называют вязкостью жидкости (η). Величину, обратную коэффициенту вязкости, называют текучестью $\varphi = 1/\eta$.

Механизм вязкого течения на молекулярном уровне объясняется теорией течения Эйринга. В развитие этой теории большой вклад внесли С. Я. Френкель и другие отечественные ученые. Суть состоит в том, что жидкость рассматривается как регулярная система, содержащая некоторое число «дырок», или «вакантных ячеек». Молекулы (или отдельные звенья в полимерной цепи) подвержены беспорядочным тепловым колебаниям. Силы взаимодействия в системе уравнены, хотя одна молекула под действием флуктуации тепловой энергии может оторваться от окружающих её соединений и переключиться на вакантное место, заняв его, а на её месте образуется «дырка». Но перескоки произвольны и движение в жидкости отсутствует.

Если к системе приложено внешнее напряжение τ , то перескок приобретает направленный характер (рис. 7.7). Так, молекула 1 накопила запас энергии, достаточный для преодоления взаимодействия с соседними соединениями, и под действием τ перескакивает в «дырку» 2, а на её месте возникает вакантная ячейка. В итоге молекулы перемещаются в направлении внешнего напряжения, а «дырки» – в обратном направлении.

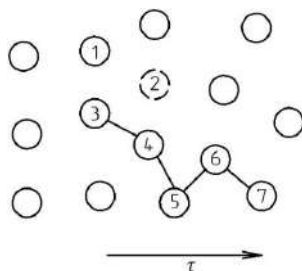


Рисунок 7.7. Модель вязкого течения в условиях внешнего напряжения

В полимерах перемещается не вся молекула, а определенный сегмент 3, который благодаря гибкости связи 3–4, накопленной энергии и действию напряжения τ займет вакансию 2. Вероятность перескока 6 в 2 существенно ниже из-за приложенного внешнего напряжения. Таким образом, течение реализуется не за счет скольжения слоев, а происходит ступенчато, за счет последовательных перескоков сегментов из одного равновесного положения в другое. Для этого нужна определенная энергия, которую называют энергией активации, которая прямо связана с температурой. Отсюда Эйринг определил вязкость как характеристику текучести:

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT),$$

где A – константа; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура.

Условие для перемещений сегментов состоит в наличии свободного объема «дырок», который должен быть не менее 2,5% от общего объема полимера. Менее – полимер переходит в стеклообразное состояние и течение становится невозможным. С повышением температуры и свободного объема течение возможно. Полимерная цепь и их совокупность – кооперативная система, ведет себя согласованно при течении.

На бытовом уровне в литературе часто используют пример с переполненным автобусом, выйти из которого сложно: пассажиры упакованы плотно. Необходимо взаимное перемещение пассажиров (кооперативное явление), нужна «энергия активации». К концу маршрута автобус пустеет, кооперативность уменьшается, энергия активации уменьшается. Так и сегменты макромолекул. В расплаве сегменты должны обладать некоторой энергией активации, чтобы расталкивать соседей. С ростом температуры возрастает запас энергии у молекул и уменьшается высота активационного барьера. А в случае растворов полимеров, когда снижается концентрация, то и уменьшается кооперативность.

Механизм течения полимеров объясняет сущность явления на молекулярном уровне, но не раскрывает особенности поведения в условиях различного внешнего воздействия на полимеры различного химического строения и надмолекулярной структуры.

Объяснение свойства вязкотекучести расплавов связано с фундаментальным фактом цепного строения молекул и с тем, что полимерный расплав представляет собой сильно перепутанную систему длинных молекулярных цепей. Эти цепи могут двигаться относительно друг друга путем распутывания и проползания одной цепи относительно другой. Сложность вариантов «перепутывания» рассмотрена при обсуждении надмолекулярной структуры. Считается, что в вязкотекучем состоянии в той или иной степени сохраняются достаточно большие упорядоченные элементы структуры. Благодаря им система проявляет большую вязкость и длительные времена перестройки флуктуационных образований.

Плавление кристаллических полимеров происходит в широком температурном диапазоне и начинается со снижения степени кристалличности. (Лёд,

наоборот, тает строго при 0°C.) Полное разрушение остатков структуры происходит выше температуры плавления иногда даже на 100°C.

Релаксационные явления в полимерах не ограничиваются механической релаксацией. При нарушении равновесного состояния электрических или магнитных моментов соответствующим воздействием на полимер проявляются электрические или магнитные релаксационные явления. Совместное их исследование позволяет получить важную информацию. Однако для технологии полимеров и эксплуатации изделий из полимерных материалов первостепенное значение имеет релаксация напряжений и релаксация деформации. В частности, с использованием этих явлений надлежит осуществлять регулирование возникающей в изделиях механической анизотропии от температурно-временных режимов технологических воздействий на стадии переработки.

Ускорение релаксации требуется для получения прочных волокон и пленок, для снятия внутренних напряжений в изделиях и минимизации усадки в них. А в процессе эксплуатации изделий из полимерных тел с целью стабилизации приданной анизотропии, наоборот, желательно минимизировать, а по возможности полностью исключить проявление релаксации.

8. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Исследовать – значит видеть то, что видели все, и думать так, как не думал никто.

А. Сент-Дьерди

Растворы полимеров составляют важную и значительную долю полимерных материалов. Сюда относятся лаки и краски, различные синтетические смолы. Если для переработки полимера с целью получения химических волокон или пленок нельзя получить расплав из-за недостаточной его термостойкости, полимер растворяют. Растворы полимеров широко используют в исследовательских целях, например в определении СП полимеров.

Полимеры растворяются труднее, чем низкомолекулярные соединения, набор растворителей для них ограничен. Различают разбавленные и концентрированные растворы. Для этого используют структурный критерий. В разбавленном растворе макромолекулы принимают форму статистического клубка и занимают свою координационную сферу, т. е. неперекрывающуюся часть объема. Если же эти сферы перекрываются в связи с ростом концентрации, раствор относят к концентрированным, поведение такого раствора в отношении термодинамических и реологических свойств принципиально меняется, из-за взаимодействия макромолекул, которые перестали быть независимыми.

Количественным критерием считают величину характеристической вязкости $[\eta]$. Она имеет размерность, обратную концентрации. Например, значение $[\eta] = 100 \text{ см}^3/\text{г}$ означает, что 1 г полимера занимает в растворе объем 100 см^3 .

В твердом состоянии такое же количество полимера занимает примерно $1 \text{ см}^3/\text{г}$ при условной плотности полимера 1000 кг/м^3 . Тогда при любом небольшом повышении концентрации полимера в 1%-ном растворе координатные сферы будут перекрываться, раствор становится концентрированным.

Значение нижнего предела концентрации варьируется в зависимости от СП полимера и геометрических размеров макромолекул. Перекрывание сфер приводит к тому, что макромолекулы теряют независимость своего поведения в растворителе и образуют флуктуационную структурную сетку. Вязкость аномально увеличивается.

Концентрированные растворы могут терять текучесть при охлаждении или при набухании сетчатого (сшитого) полимера. Тогда их относят к *студням* – системам с большой обратимой деформацией и при полном отсутствии течения. Различить растворы и студни можно по появлению течения при ограниченной длительности нагревания. Однако за некоторым достаточно длительным пределом студни также начинают необратимо деформироваться, и тогда они перестают отличаться от концентрированных растворов.

В растворах полимеров существуют два вида взаимодействий: сольватация и ассоциация.

Сольватация – это взаимодействие разнородных молекул, т. е. взаимодействие «полимер – растворитель», с образованием сольватов. У макромолекул полимеров, как и у НМС, обычно образуется моносольватная оболочка.

Ассоциация – это взаимодействие однородных молекул, т. е. взаимодействие «полимер – полимер», с образованием ассоциатов, которые, в отличие от коллоидных частиц, не имеют определенного состава, не являются постоянно существующими образованиями и поэтому не образуют отдельной фазы. В растворах полимеров, в отличие от растворов НМС, явление ассоциации играет значительно большую роль. Степень ассоциации зависит от концентрации раствора (возрастает с ее увеличением) и от температуры (возрастает с ее понижением). Ассоциаты образуются и разрушаются при тепловых движениях молекул, и явление ассоциации имеет релаксационный характер.

8.1. Механизм растворения

Истинный полимерный раствор образуется самопроизвольно. Для растворения необходимо сродство полимера с растворителем. Качественно это сродство можно оценить с помощью эмпирического правила: «подобное растворяется в подобном». Для количественной оценки сродства используют параметр растворимости Гильдебранда, являющийся функцией энергии когезии, и способность растворителя к образованию водородных связей.

Процесс растворения полимера начинается с набухания, т. е. с проникновения малых молекул растворителя в полимер. Растворитель как бы растворяется в полимере. При этом полимер резко увеличивается в массе и объеме. Геометрическая форма образца при этом чаще всего не изменяется, если материал не был изотропным. При набухании происходит сольватация. Растворитель начинает

разрывать межмолекулярные связи в полимере и образовывать с ним свои связи. Сольватированный растворитель сжимается, что приводит к так называемой контракции: объем набухшего полимера оказывается меньше суммы исходных объемов полимера и растворителя. При набухании выделяется тепло – теплота сольватации и развивается давление – давление набухания.

Количественными характеристиками набухания являются степень набухания и скорость набухания. Степень набухания a определяют отношением массы (объема) поглощенной полимером жидкости (растворителя) m к массе (объема) исходного полимера m_0 : $a = (m - m_0) / m_0$. Если m много больше m_0 , то степень набухания выражают отношением m / m_0 . Скорость набухания da/dt (где t – продолжительность набухания) может быть описана дифференциальным уравнением:

$$\frac{da}{dt} = K(a_{max} - a_t)$$

или интегральным:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a_{max}}{a_{max} - a_t},$$

где K – константа скорости набухания; a_t – степень набухания к моменту времени τ ; a_{max} – максимальная или равновесная степень набухания.

Кинетическая кривая ограниченного набухания приведена на рисунке 8.1.

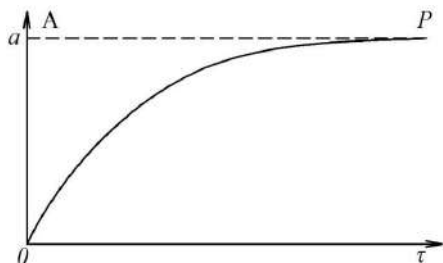


Рисунок 8.1. Кинетическая кривая набухания полимера.

AP – равновесная степень набухания

В условиях сохранения постоянного объема набухающего полимера внутри образца развивается давление набухания. При поглощении первых порций жидкости оно очень высокое порядка – нескольких сот мегапаскалей, затем уменьшается, а при равновесной степени набухания давление падает до нуля. Набухание может вызывать изменение размеров и формы изделий, снижать прочность, приводить к отслаиванию лакокрасочных покрытий. Вместе с тем оно необходимо в ряде технологий переработки полимеров. При этом важно учитывать, какой растворитель использовать.

Растворители по сродству с конкретным полимером подразделяют на «хорошие» и «плохие». В хорошем растворителе макромолекулы стремятся принять вытянутую форму, в плохом – макромолекулы свертываются, координационная сфера для молекул одного и того же полимера уменьшается. Набухание зависит от поперечных химических связей (сшивок), с их увеличением устойчивость **сеток** повышается, и тем меньше степень набухания полимера. В отсутствие сшивок возможно неограниченное набухание, правильное – растворение.

Различают ограниченное и неограниченное набухание полимеров. Ограниченное набухание не переходит в растворение. Кристаллические полимеры набухают в основном за счёт аморфной части. Иногда у аморфно-кристаллических полимеров оказываются возможными, в зависимости от энергии взаимодействия растворителя с полимером, два вида ограниченного набухания – межкристаллитное и внутрикристаллитное. Если растворитель способен разрывать лишь слабые межмолекулярные связи, то набухание будет внутрикристаллитным (межмицеллярным). Если же растворитель способен преодолеть все силы межмолекулярного взаимодействия (энергию когезии) в полимере, то происходит неограниченное набухание и полимер постепенно переходит в раствор.

На растворимость полимеров и процесс растворения влияет ряд факторов:

- 1) природа полимера – его химическое строение и главным образом полярность; растворитель и полимер должны быть близки по полярности;
- 2) гибкость цепей – растворимость выше у полимеров с гибкими цепями;
- 3) молекулярная масса – с увеличением молекулярной массы растворимость уменьшается; на этом свойстве основано фракционирование полимеров по молекулярной массе методами фракционного осаждения или растворения;
- 4) надмолекулярная структура – аморфные полимеры растворяются легче, и для них легче подобрать растворитель по сравнению с кристаллическими полимерами;
- 5) поперечные химические связи – образование поперечных химических связей (сшивка) делает полимер нерастворимым. Растворение сетчатого полимера возможно только при разрушении сетки (химическое растворение);
- 6) температура – чаще с увеличением температуры растворимость увеличивается, но встречается и обратная зависимость.

Влияние температуры зависит от теплового эффекта процесса растворения и от изменения в этом процессе энтропии системы.

Термодинамическое условие самопроизвольного растворения – изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным:

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

где ΔH – изменение энтальпии (тепловой эффект); ΔS – изменение энтропии; T – абсолютная температура.

Растворение может быть экзотермическим, т.е. происходить с выделением тепла ($\Delta H < 0$), эндотермическим, т. е. происходить с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), и атермическим, когда тепло не выделяется и не поглощается

($\Delta H = 0$) и процесс растворения обусловлен только изменением (увеличением) энтропии.

Атермическое растворение наблюдается у высокоэластичных полимеров с гибкими цепями. Оно происходит в результате диффузии растворителя в полимер и полимера в растворитель без их энергетического взаимодействия (например, растворение каучука в бензоле).

8.2. Вязкость разбавленных растворов

Исходя из свойства разбавленных растворов, полимеры должны подчиняться закону Ньютона $\tau = \eta \cdot v$, где напряжение сдвига τ линейно связано со скоростью сдвига v , а η и есть коэффициент вязкости, или просто вязкость (см. на рис. 7.6, кривая 1). Внутренние трения в растворе оценивают **динамической вязкостью**. Она служит качественной характеристикой разбавленных растворов полимеров. В системе СИ динамическая вязкость измеряется в Па·с. Чаще всего в работе пользуются капиллярным методом. Определяют время истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести через капилляр вискозиметра. При определении динамической вязкости абсолютных измерений не производят, а сравнивают время истечения испытываемого раствора полимера со временем истечения жидкости с известной вязкостью и плотностью (калибровочной жидкости).

Необходимо внести ясность в термины, используемые для характеристики вязкости. Относительной вязкостью называют отношение вязкости раствора η по сравнению с вязкостью растворителя η_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Удельной вязкостью называют возрастание вязкости, отнесенное к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0}.$$

Удельная вязкость линейно зависит от концентрации, а отношение удельной вязкости к концентрации $\eta_{\text{уд}}/c$ (называемое приведенной вязкостью $\eta_{\text{пр}}$, или числом вязкости) не должно зависеть от концентрации. Оно является мерой объема, занимаемого молекулами.

У реальных гибкоцепных полимеров приведенная вязкость линейно зависит от концентрации (рис. 8.2, сплошная часть прямой). С увеличением концентрации вязкость раствора возрастает, так как увеличивается межмолекулярное

взаимодействие и цепи становятся более жесткими. При уменьшении концентрации цепи становятся более гибкими, свертываются в более плотные клубки, занимая при этом меньший объем в растворе, и вязкость понижается.

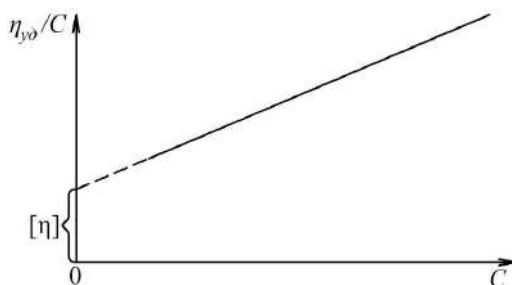


Рисунок 8.2. Зависимость приведенной вязкости растворов полимеров от концентрации

Как видно из рисунка 8.2, при экстраполировании к нулевой концентрации прямая (пунктирная часть) приведенной вязкости отсекает на оси ординат (оси $\eta_{уд}/C$) отрезок, который соответствует предельному числу вязкости, или характеристической вязкости $[\eta]$. Характеристическая вязкость – функция молекулярной массы $[\eta] = KM$. По своему физическому смыслу характеристическая вязкость является мерой дополнительных потерь энергии при течении раствора, связанных с вращением и упруговязкими деформациями макромолекул в текущем потоке.

Учитывая зависимость гибкости макромолекул и от межмолекулярного взаимодействия в растворе, и от молекулярной массы, в настоящее время для расчета молекулярной массы по вязкости пользуются уравнением Марка – Куна – Хаувинка:

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

где K – эмпирическая вязкостно-молекулярная константа, ее находят калибровкой для каждой пары «полимер – растворитель»; α – показатель формы макромолекул данного полимера в данном растворителе; для клубков, частично протекаемых растворителем, $0 < \alpha < 1$; для клубков, свободно протекаемых растворителем $\alpha = 1$, а для абсолютно жестких цепей $\alpha = 2$.

8.3. Концентрированные растворы

Для условного подразделения растворов на разбавленные и концентрированные после рассмотрения свойства вязкости можно воспользоваться безразмерным критерием $([\eta] \cdot c)$, который представляет собой произведение характеристической вязкости на концентрацию раствора. Если критерий менее единицы, раствор относится к разбавленным, если больше единицы – к концентрированным.

Концентрированными считают растворы с концентрацией полимера, превышающей 1 г на 100 мл растворителя. Такое отнесение условно. Оно основано на том, что приблизительно при такой концентрации полимера происходит перекрывание координационных сфер макромолекул линейного полимера. Перекрывание координационных сфер приводит к тому, что макромолекулы теряют независимость своего поведения в растворителе и образуют флуктуационную структурную сетку. В такой сетке взаимодействия возникают и разрушаются непрерывно. В целом это проявляется в аномально большом значении вязкости концентрированных растворов, которые называют также структурированными растворами.

Реологические кривые расплавов и концентрированных растворов полимеров подобны за исключением области малых напряжений сдвига. В этой области растворы еще ведут себя как ньютоновские жидкости. С ростом напряжения начинается разрушение флуктуационной структурной сетки и коэффициент вязкости будет изменяться до полного разрушения сетки.

Реологические кривые 3 и 4 на рисунке 7.6 относятся к поведению так называемых бингамовских жидкостей (масляные краски, лаки, смолы). Их особенность заключается в том, что при малых напряжениях они не текут. До критического значения τ_0 они сопротивляются сдвигу как твердое тело. Такие структурированные жидкости при $\tau = \tau_0$ характеризуются предельным напряжением сдвига.

8.4. Пластификаторы

Для снижения хрупкости полимеров при эксплуатации и улучшения их перерабатываемости используют технологический прием – пластификацию. Пластификация – это введение в полимер низкомолекулярных веществ с высокой температурой кипения (пластификаторов).

Пластификация полимеров имеет сходство с получением высококонцентрированных растворов полимеров. Вместо растворителя в полимер вводят соединение, которое выполняет дополнительные функции или на стадии переработки полимера, или на стадии его эксплуатации. Пластифицированный полимер представляет собой раствор высококипящего растворителя в полимере. Введение пластификатора в полимер снижает температуру стеклования T_g и температуру текучести T_f в зависимости от химической природы и структуры полимера, а также природы пластификатора. На рисунке 8.3 показано влияние пластификатора на термомеханические характеристики гибкоцепного и жесткоцепного полимера. В частности, у гибкоцепного полимера T_f снижается на 85–95°C, у жесткоцепных T_g снижается на 75–85°C.

Снижение T_f гибкоцепного полимера при пластификации важно для процесса переработки полимера. Значение T_g полимера при этом изменяется незначительно. Такую пластификацию называют технологической. Пластификация жесткоцепного полимера, напротив, мало влияет на температуру текучести, но снижает T_g . Расширение области высокоэластичности в данном случае важно для эксплуатации полимера. Это эксплуатационная пластификация.

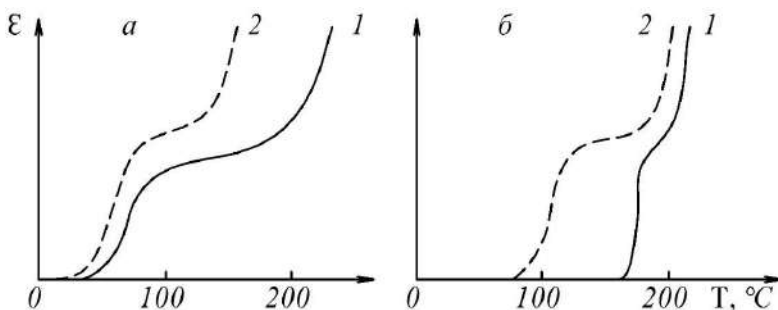


Рисунок 8.3. Влияние пластификации на температуры переходов гибкоцепного (а) и жесткоцепного (б) полимеров:

1 – исходные полимеры; 2 – пластифицированные.

Основными параметрами пластификатора являются полярность, размер и форма молекул. Эффективность неполярных пластификаторов зависит от их объемной доли в полимере. Чем больше объем, занимаемый равномерно распределенным пластификатором, тем меньше пространственные затруднения для перемещения сегментов макромолекул. Для полярных пластификаторов эффективность их действия пропорциональна числу молекул пластификатора, связанных с полярными группами полимера. Чем больше полярных групп полимера блокировано пластификатором, тем ниже межмолекулярное взаимодействие и выше эффект пластификации.

Различают внутрипачечную и межпачечную пластификацию. В том случае, если полимер и пластификатор взаимодействуют между собой и смешение их осуществляется на молекулярном уровне, происходит внутрипачечная пластификация, а пластификатор называют молекулярным. В отсутствие взаимодействия пластификатор располагается на поверхности пачек, создавая как бы поверхностную смазку между ними. Такой пластификатор называют структурным.

В качестве пластификаторов используют высококипящие жидкости, что обеспечивает длительное нахождение пластификатора в полимере при эксплуатационной пластификации. При технологической пластификации такого требования не выдвигают.

Наиболее широко пластификаторы используются при переработке пластмасс, особенно при переработке поливинилхлорида. К числу важнейших относятся эфиры фталевой кислоты и алифатических спиртов, основной из них ди-(2-этилгексил), фталат $C_{24}H_{38}O_4$, а также дибутилфталат $C_{16}H_{22}O_4$ и диметилфталат $C_{10}H_{10}O_4$.

Второе место по использованию пластификаторов занимают каучуки для повышения пластичности резиновых смесей и морозостойкости шин и других резинотехнических изделий. Используют нефтяные масла, фталаты, канифоль и др. В целом промышленное значение имеют почти 100 продуктов.

9. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Не по силам цели выбирай,
А по цели силы напрягай.
Адам Мицкевич*

Химические превращения дают возможность из одних синтетических полимеров, вырабатываемых в больших объемах, получать новые полимеры с новыми свойствами, потребности в которых возникают в связи с прогрессом различных отраслей народного хозяйства. Такие полимеры востребованы в небольшом количестве и стоят подчас недешево, однако традиционные полимеры не могут обеспечить нужного качества. Например, для изготовления искусственного кровеносного сосуда или сердечного клапана пригодны полимеры с уникальными свойствами. Востребованы полимеры для полупроницаемых мембран ультрафильтрации с целью получения чистых антибиотиков, для органических полупроводников, термостойкие полимеры для ракетостроения и многие другие. Получать новые полимеры сложно, но сравнительно эффективно можно, если сделать это на основе химических превращений уже известных полимеров направленным модифицированием с использованием подходящих реагентов.

Тогда правильная стратегия должна состоять в том, чтобы не создавать соответствующие новые мономеры, а потом из них полимеризацией или поликонденсацией получать полимеры с новыми заданными свойствами, а в том, чтобы модифицировать промышленно вырабатываемые полимеры таким образом, чтобы придать им искомые параметры. Для решения такой задачи следует использовать реакции замещения, структурирования, присоединения, деструкции, возможны и другие реакции. Это не исключает полностью традиционный путь создания новых полимеров, но расширять ассортимент полимеров модифицированием оказывается более экономично и целесообразно.

В ионообменных смолах для селективного разделения жидкостей сложного состава нужны определенные функциональные группы, а в качестве носителя этих групп пригоден какой-либо полимер, вырабатываемый крупнотоннажно. В частности, используется полистирол, а атомы водорода замещаются аминогруппами $-NH_2$ или карбоксильными группами $-COOH$ в зависимости от поставленной задачи. В основе химических превращений полимера такого вида использована реакция замещения. Реакцией структурирования получают полимер повышенной прочности или пониженной растворимости по сравнению с исходным. Таким образом проводят вулканизацию каучуков.

Реакцией деструкции подготавливают некоторые полимеры к переработке и тем более утилизируют отходы полимерных материалов. Гидролитической деструкцией получают полимеры, которые нельзя синтезировать из мономеров, например так получают поливиниловый спирт из поливинилацетата. Реакцией присоединения заменяют сополимеризацию диизоцианата с гликолями более экономичным модифицированием полиэфиров, присоединяя к ним диизоцианаты.

Краткий перечень основных реакций полимеров с целью получения химическими превращениями новых полимеров с заданными свойствами делает целесообразным рассмотрение общих особенностей таких превращений.

9.1. Особенности химических превращений

Полимеры в реакциях функциональных групп проявляют дробное поведение. У полимеров наименьшей реагирующей частицей служит не молекула в целом, а повторяющееся мономерное звено. Поэтому уравнения таких реакций можно записать двумя способами: для макромолекулы в целом и на примере мономерного звена. В случае обратимых равновесных реакций полимеров полноту реакции характеризуют не выходом продукта, как у НМС, а степенью химического превращения. Она оценивается как среднестатистическая величина. У искусственных полимеров – производных целлюлозы – принято определять среднюю степень замещения.

Реакции полимеров могут быть гомогенными и гетерогенными, т. е. протекать в одной фазе (в растворе) или в двух фазах (твёрдый полимер реагирует с жидким реагентом). Гомогенные реакции полимеров по кинетике сходны с реакциями НМС. Скорость таких реакций высокая, и в результате получаются однородные продукты с высокой степенью химического превращения.

Большинство реакций полимеров протекают в гетерогенных системах. Гетерогенные реакции полимеров отличаются тем, что на ход процесса значительное влияние оказывают надмолекулярная структура и физическое состояние полимера, от которых зависит скорость диффузии реагента в полимер. Реагенты легче проникают в аморфную часть полимера, находящуюся в высокоэластическом состоянии, труднее в аморфную часть в стеклообразном состоянии и с трудом или вовсе не проникают в кристаллиты. Скорость гетерогенного процесса в целом будет определяться соотношением между скоростью реакции (R) и скоростью диффузии реагента (D). О характере реакции можно судить по рентгенограммам.

Различают топохимические и пермutoидные гетерогенные реакции.

Топохимические реакции протекают главным образом в аморфной части и на поверхности кристаллитов. Они происходят, когда $D < R$. Рентгенограмма продукта реакции не отличается от рентгенограммы исходного полимера. Иногда реагент медленно диффундирует в кристаллическую часть. Но в любом случае получающийся продукт имеет невысокую степень химического превращения и химически неоднороден.

Пермutoидные реакции происходят в тех случаях, когда $D > R$. Реагент быстро проникает как в аморфные, так и в кристаллические области полимера, и в реакцию вступают все макромолекулы. Продукт имеет высокую степень химического превращения, химически однороден и даёт новую рентгенограмму. Такие реакции по результатам похожи на гомогенные реакции, и их называют также квазигомогенными.

В практике чаще всего встречаются топохимические реакции. Для увеличения степени химического превращения и однородности продуктов таких реакций применяют различные способы активации (*набухания*) полимеров. Активация широко используется для ускорения диффузии реагента к соответствующим реакционным центрам.

9.2. Классификация химических реакций полимеров

Реакции полимеров можно классифицировать по различным признакам в соответствии с системами классификации реакций низкомолекулярных органических соединений. Кроме того, существует специальная классификация химических реакций полимеров с подразделением их на два типа.

1. Полимераналогичные превращения (реакции мономерных звеньев), к которым относятся реакции функциональных групп и внутримолекулярных (внутри звеньев) превращений.

2. Макромолекулярные реакции, подразделяемые на реакции деструкции, сшивания цепей, концевых звеньев.

Следует подчеркнуть, что для полимеров характерно одновременное протекание реакций нескольких видов, некоторые из них являются нежелательными, как, например, деструкция при тепловом режиме этерификации полимера.

Полимераналогичные превращения

К этому типу превращений относятся главным образом реакции полимеров с низкомолекулярными веществами, а именно – присоединения и замещения. В результате этих реакций изменяется химический состав полимера, но не изменяются ни пространственная структура его макромолекул, ни степень полимеризации, т. е. один полимер превращается в другой без изменения числа звеньев (если не учитывать побочных реакций деструкции).

Полимераналогичные превращения используют для получения новых классов полимеров из уже существующих. Так, реакции функциональных групп используют для получения искусственных полимеров на основе целлюлозы, новых синтетических полимеров химическим модифицированием полимеров, синтезированных из мономеров, в частности так получают некоторые синтетические полимеры, которые невозможно получить прямым синтезом (например, получение поливинилового спирта из поливинилацетата).

Деструкция полимеров

Реакциями деструкции в химии полимеров называют реакции разрыва цепей, приводящие к уменьшению молекулярной массы (степени полимеризации), а иногда к изменению пространственной структуры (например, к превращению сетчатого полимера в разветвлённый).

Если разрыв цепей происходит в случайных местах, реакцию называют собственно деструкцией, или деградацией. Такая реакция приводит к быстрому падению средней СП полимера, и в реакционной смеси будут присутствовать более короткие цепи. Возможна также реакция разрыва цепи, обратная реакции полимеризации, – деполимеризация, при которой происходит постепенный отрыв одного из концевых звеньев; средняя СП падает медленно, и в реакционной смеси будут присутствовать длинные макромолекулы и молекулы мономера. При полной деструкции происходит превращение полимеров в мономеры.

Физическая деструкция происходит под действием физических агентов и часто протекает по цепному свободнорадикальному механизму. В зависимости от вида физического воздействия различают несколько видов физической деструкции.

Под действием механических напряжений, в результате перехода механической энергии в химическую, происходит механическая деструкция (механохимические превращения). При механической деструкции возможен разрыв связей как в гетероцепных, так и в карбоцепных полимерах, но последние более устойчивы. Механическая деструкция может наблюдаться при переработке полимерных материалов в изделия и при эксплуатации изделий.

Под действием тепловой энергии происходит термическая деструкция, особенно при переработке и эксплуатации полимеров при повышенных температурах. Устойчивость к термической деструкции – термостойкость. Карбоцепные полимеры более устойчивы, чем гетероцепные. Деструкция усиливается в присутствии кислорода, в том числе кислорода воздуха. В этих условиях наблюдается термоокислительная деструкция.

Под действием световой энергии происходит фотохимическая деструкция (фотодеструкция), особенно ультрафиолетовых лучей.

Химическая деструкция полимеров протекает при действии на полимеры разнообразных химических реагентов – растворов кислот, щелочей, солей, кислорода, органических реагентов и др. Важнейшими видами химической деструкции являются окислительная и гидролитическая деструкция.

Окислительная деструкция происходит под действием различных окислителей, в том числе кислорода и озона. Чаще всего реакции окислительной деструкции протекают по свободнорадикальному механизму. Карбоцепные полимеры более устойчивы к окислительной деструкции, чем гетероцепные. Из карбоцепных полимеров легче подвергаются окислению ненасыщенные соединения, например каучуки. Окислительная деструкция может сопровождаться окислением функциональных групп.

Гидролитическая деструкция (гидролиз) – это реакция разрыва цепей полимеров под действием воды и водных растворов кислот, щелочей и солей. Катализаторами гидролиза служат ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- . Реакция гидролиза идёт по ионному механизму с присоединением молекул воды по местам разрыва связей. Карбоцепные полимеры, в отличие от гетероцепных, устойчивы к гидролитической деструкции.

Деструкция типа гидролитической может происходить и под действием некоторых органических реагентов. Гидролиз и деструкцию под действием органических реагентов объединяют в общее понятие сольволиза (не путать с сольватацией!). Реакции сольволиза гетероцепных полимеров при действии на них низкомолекулярных реагентов представляют собой обменные деструктивные реакции.

10. ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

*Хочется, чтоб отвечало
Все своему назначенью:
Чтоб начиналось с начала
Время шло к завершенью.*
Э. Багрицкий

Свойства полимеров определяются двумя особенностями: способностью к большим деформациям и релаксационным характером протекающих в них процессов. Знание температурных переходов и релаксационных процессов необходимо для разработки технологии полимерных материалов и установления их эксплуатационных характеристик.

10.1. Влияние внешних условий

Поведение полимеров под нагрузкой определяюще обусловлено скоростью приложения силового поля и сильно растянуто по шкале температур. В общем виде зависимость деформационно-прочностных свойств аморфных полимеров при растяжении приведена на рисунке 10.1.

Упругие деформации характерны для стеклообразного состояния, модуль Юнга составляет 2–6 ГПа. Прочность соответствует $\sigma_{\text{хр}}$. Выше температуры стеклования появляются как упругая, так и высокоэластическая составляющие деформации. При больших напряжениях эластическая деформация развивается ниже T_c . Пунктиром показана граница вынужденной эластичности, характеризующаяся переменным пределом σ_v и зависящая от температуры испытания.

С дальнейшим ростом температуры полимер переходит в высокоэластическое состояние. *Высокоэластический модуль* составляет 0,1–1 МПа, время релаксации τ_r мало, и потому деформации проявляются при любом напряжении. На рисунке область высокоэластического состояния простирается до оси абсцисс, что соответствует отсутствию внешнего напряжения. Отметим, что при T_c прочность достигает максимума, что связано с перестройкой структуры в силовом

поле. При этой температуре производят вытяжку полимерных нитей, поскольку упрочнение исключает разрыв нитей, несмотря на уменьшение их сечения (на рис. область *Б*). В этой же температурной области или в пределах вынужденной эластичности следует прессовать древесные плиты, что необходимо по условиям снижения остаточных напряжений. Ниже T_c показана область эксплуатации пластиков (*А*), выше – эластомеров (*В*).

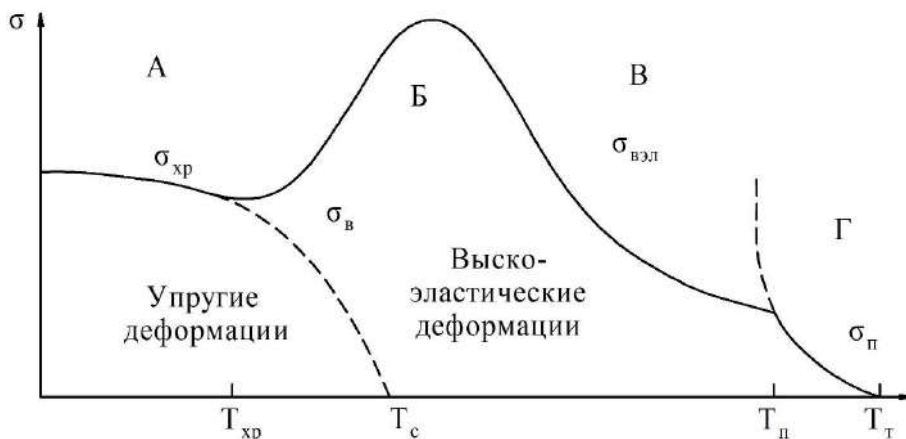


Рисунок 10.1. Схема деформационно-прочностных состояний аморфных полимеров:

σ_{xp} – хрупкая прочность; $\sigma_{вэл}$ – высокоэластическая кратковременная прочность; σ_v – предел вынужденной эластичности; σ_p – предел пластичности; T_{xp} , T_c , T_p , T_t – температуры хрупкости, структурного стеклования, пластичности, текучести.

При дальнейшем нагревании, когда полимер достигает температуры пластичности T_p и переходит в вязкотекучее состояние, возникают необратимые пластические деформации. Это происходит при некотором напряжении, соответствующем пределу пластичности σ_p . И наконец, полимер нагревается до температуры, когда он начинает течь без внешних напряжений, – температуры текучести T_t . В области развития необратимых деформаций (*Г*) полимеры перерабатывают экструзией и литьем под давлением. В этой же области полимеры используются при отделке древесных плит, изготовлении рабочих поверхностей широкого спектра применения (столешницы, барные стойки и т. п.).

Из свойств полимеров в отношении переработки важна способность к ориентационным процессам, приводящим при температуре T_p к разворачиванию полимерных цепей. Теплостойкость полимера коррелирует с жесткостью полимерной цепи. Растворимость же полимера связана с резким возрастанием подвижности цепей и числом разрешенных конформаций. Во многих случаях наблюдается согласованность растворимости полимера и гибкости макромолекул.

Прочность полимеров определяется собственными характеристиками (химическим строением, надмолекулярной структурой, степенью поперечного сшивания и т. д.). В разных физических состояниях полимеры характеризуются различными механизмами разрушения. Хрупкость полимеров при температуре ниже $T_{\text{хр}}$ обусловлена отсутствием какого-либо механизма, который обеспечивал бы уменьшение приложенного напряжения в вершине микротрещин, которые всегда имеются в обычном полимерном теле. В стеклообразном состоянии разрушение происходит по *термофлуктуационному* механизму. С повышением температуры выше $T_{\text{хр}}$ в местах перенапряжения проявляется *вынужденная эластическая деформация*. При этом совершается работа, которая обеспечивает рассеивание приложенной энергии и тем самым делокализует критические напряжения в полимере. Выше T_c полимер разрушается по *релаксационному* механизму.

10.2. Хрупкое разрушение

В основе теории хрупкого разрушения путем распространения трещин лежит положение о том, что разрушение тела есть следствие поглощенного этим телом определенного количества энергии. Результатом роста трещин является возникновение новых границ тела, возрастание площади его поверхности.

Для увеличения границы тела необходимо затратить энергию. Откуда берется эта энергия в том месте, где образуется трещина? Ответ может быть только один – на развитие трещины тратится энергия упругих напряжений, создаваемых в веществе внешними воздействиями. Приравняв энергию упругих напряжений, которая высвобождается при хрупком разрушении поверхностей, Гриффитс оценил ту прочность, которой должно обладать вещество.

Энергия образующихся при росте трещины поверхностей есть удельная свободная поверхностная энергия (УСПЭ), обусловленная неуравновешенным притяжением атомов и фрагментов молекул со стороны других молекул, расположенных внутри тела.

Теорией установлено, что если в материале имеются микротрещины с максимальным размером l_0 , то разрушение его начинается при таких напряжениях σ_0 , при которых

$$l_0 = \frac{\beta 2E}{\sigma_0^2}, \text{ т. е. } \sigma_0 = \sqrt{\frac{2\beta E}{l_0}},$$

где σ – отношение силы к площади поперечного сечения образца; E – модуль Юнга; β – удельная работа когезии.

Если l_0 в этой формуле имеет величину порядка межатомного расстояния, то σ_0 будет иметь значение, близкое к теоретическому пределу прочности. По-

скольку в реальных телах имеются *трещины* гораздо большего размера, то экспериментальное значение прочности может быть в сотни раз меньше теоретического предела.

Помимо размера трещин большое значение имеет радиус кривизны в вершине трещины: чем меньше радиус, тем больше ослабляющее действие трещины на прочность материала. На рисунке 10.2 приведена диаграмма напряжений в образцах с надрезами. Ординаты кривых выражают напряжение в точках, расположенных на различном расстоянии от поверхности образца. При заострённой форме вершины надреза максимальное значение напряжения в несколько раз превышает его среднее значение. Трещина растёт в результате действия максимального, а не среднего значения.

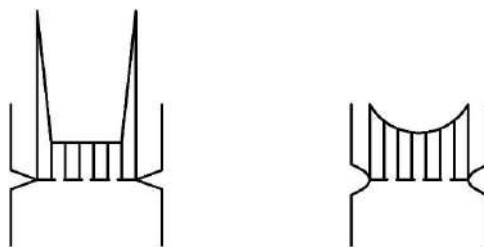


Рисунок 10.2. Диаграмма распределения напряжений в образцах с надрезами различной формы

Поскольку длительная прочность существенно меньше кратковременной и обнаруживает сильную зависимость от температуры испытания, то для объяснения этих и других экспериментальных зависимостей потребовался новый подход. Он был выработан С. Н. Журковым и его школой и развит в кинетическую концепцию прочности.

10.3. Кинетическая концепция прочности

При кинетическом подходе к изучению прочности разрушение рассматривается как развивающийся во времени процесс накопления нарушений, который можно охарактеризовать либо скоростью их накопления ν , либо временем, за которое процесс развивается до разрыва. Это время существования образца в нагруженном состоянии определяют как *долговечность* τ и считают фундаментальной характеристикой механической прочности материала. При этом $\tau \sim 1/\nu$.

Долговечность образцов монотонно уменьшается при увеличении напряжения при растяжении σ_r , причём никакого скачка, который можно было бы принять за предел прочности, не наблюдается. Подтверждающие зависимости логарифма долговечности от разрывного напряжения при испытании установлены для многих материалов (рис. 10.3).

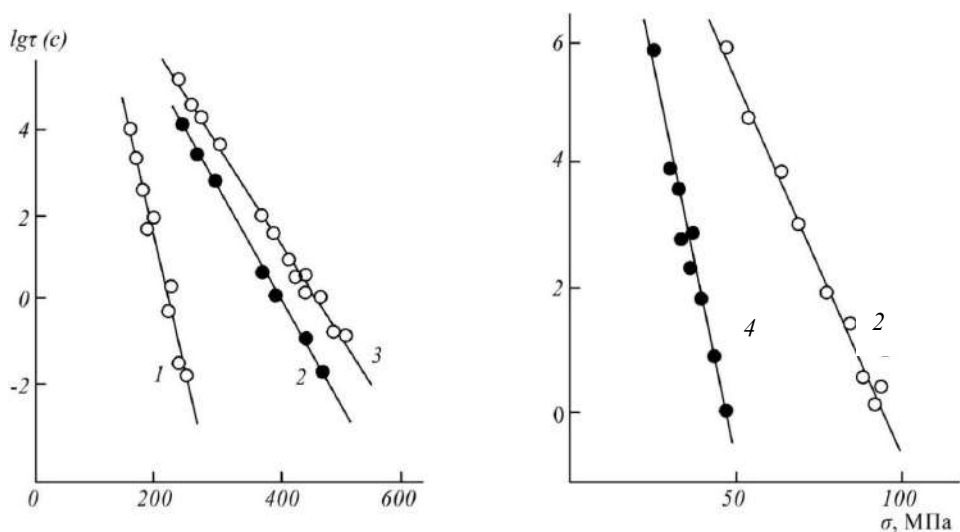


Рисунок 10.3. Долговечность τ_p материалов под нагрузкой:
 1 – поливинилхлорид; 2 – вискоза (волокно); 3 – поликапроамид (капрон); 4 – бумага; 5 – древесина (нагружение вдоль волокон).

Закон долговечности Журкова имеет вид

$$\tau_p = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma_p}{kT}},$$

где τ_p – долговечность; τ_0 – постоянная, равная 10^{-13} с; U_0 – энергия активации процесса разрушения; γ – структурно-чувствительный коэффициент; σ_p – разрушающее напряжения; k – постоянная Больцмана ($k = R/N$); T – абсолютная температура.

Постоянная τ_0 соответствует по значению частоте колебаний атомов в твёрдом теле около положения равновесия. Энергия активации процесса разрушения U_0 для полимеров практически совпадает с энергией активации термодеструкции. Интерпретировать смысл структурно-чувствительного коэффициента можно на основе структуры полимера, обуславливающей степень неоднородности распределения напряжений в конкретном материале.

Кинетическая концепция прочности исходит из того, что при нагружении полимера на внешнюю силу откликается не статическая система связанных между собой атомов, а система частиц, каждая из которых находится в колебательном движении. В системе происходят хаотические тепловые движения – *флуктуации тепловой энергии*. Именно благодаря тепловым флуктуациям на отдельном атоме сосредоточивается повышенная по сравнению со средней кинетическая энергия, которая позволяет данному атому преодолеть потенциальный барьер, определяющий его взаимодействие с соседними ато-

мами и молекулами. Происходит распад связи. Но он компенсируется восстановлением связей. Равновесие процессов распада и восстановления сохраняет целостность тела.

Приложение внешней растягивающей силы облегчает распад связей и затрудняет их восстановление. Начинается накопление разрушенных связей, приводящее к необратимому постепенному разрушению с распадом полимерного образца на части.

Таким образом, разрушение полимеров под напряжением обусловлено тепловым движением, а под влиянием механического напряжения снижается энергетический барьер разрыва. Работа внешней силы по разрушению, равная $\gamma\sigma$, составляет лишь часть от всей необходимой работы. Остальную часть (как правило, большую), равную $U_0 - \gamma\sigma_p$, выполняют тепловые флуктуации. Эта работа производится за счет запаса внутренней кинетической энергии полимерного тела.

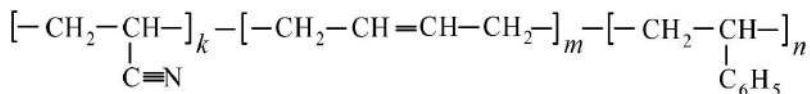
Парадокс в понимании этого положения возникает из-за расхождения теории прочности с нашей логикой чувств. Эта логика подсказывает нам, что внешнее механическое напряжение (приложенная к материалу сила) и только именно это напряжение приводит к разрушению тела. Оказывается, что тепловыми флуктуациями, которых мы не видим, объясняются основные причины разрушения материала при длительном испытании. И такое объяснение с позиции кинетической концепции хорошо согласуется с экспериментом, с поведением материала при эксплуатации.

10.4. Полимерные смеси и пленки

Для повышения эффективности использования полимеров, а часто и для достижения заданных свойств конкретных материалов полимеры используются в виде смесей. Наиболее развита в этом отношении резиновая промышленность, все автопокрышки и автокамеры изготавливаются из смеси каучуков с другими добавками.

В этой связи надо отметить, что в схеме «свойство – состав» для возрастающей доли одного компонента и убывающей соответственно другого наблюдается аддитивная зависимость для невзаимодействующих компонентов, но если полимеры взаимодействуют между собой по принципу дополнителности, то мы наблюдаем *синергизм* – эффект от двух компонентов в смеси будет больше, чем простое суммарное действие. Это обстоятельство следует учитывать, когда решается вопрос о подборе полимеров в конкретном полимерном материале, чтобы достичь нужным соотношением требуемого качества изделия. Напомним, что смесевые материалы делятся на собственно смеси, получаемые совмещением исходных компонентов, и системы сополимеров, получаемые из разных мономеров совместным синтезом. Примером трёхкомпонентного материала являются акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер (известный конструкционный материал АБС-пластики). Компоненты используются с различным содержанием, но доля стирола в рецептуре

принимается всегда не менее половины. АБС-пластики обладают высокой прочностью при растяжении, устойчивы к ударным нагрузкам. Общая формула:



Таким сочетанием достигается улучшение качества и повышение долговечности полимерного материала. Возможно и удешевление продукта.

Благодаря вспенивающим добавкам, вводимым в полимер, получают класс материалов с низкой плотностью (более правильно в этом случае говорить «массой единицы объёма»), достигающей 15 кг/м³. Пенопласты имеют большую внутреннюю поверхность, характеризуются низкой теплопроводимостью и могут использоваться для связывания больших количеств веществ, которые выделяются во времени, выполняя свою функцию. Например, удобрения пролонгированного действия или лекарственные пластыри. Некоторые пенопласты хорошо поглощают энергию при ударе; их используют при упаковке электронного оборудования, в частности пенополистирол бисерный.

Особыми свойствами обладают полимерные плёнки. Их широкое распространение обусловлено проницаемостью кислорода и водяного пара. При упаковке эта особенность имеет большое значение как для изоляции окружающей среды от продукта, так и для его сохранения. Описывается такой эксперимент. Камфору запечатали в плёнку из поливинилденхлорида, и её запах почувствовался через 1 день. В плёнку той же толщины из поливинилового спирта ту же камфору так же запечатали, а запах почувствовали через 165 дней. Разительная изолирующая способность по отношению к камфоре!

В полимере имеется некоторый свободный объём, не занятый полимерным веществом. Он присущ аморфным и аморфно-кристаллическим полимерам. Через него газы или пары проникают на противоположную сторону плёнки по двум явлениям: диффузии и растворимости газов в полимере. Процесс определяется химическим и надмолекулярным строением полимера и свойствами газа или пара и протекает во времени в зависимости от температуры и давления. В силу этого проницаемость оказывается существенно различной (табл. 10.1), возрастает с увеличением гибкости макромолекул и уменьшением межмолекулярного взаимодействия, падает при структурировании полимера. Между логарифмом P и T_c существует линейная зависимость.

Обычно, чем выше коэффициент проницаемости полимера для кислорода, тем он выше и для диоксида углерода. Но с проницаемостью для паров воды корреляция практически отсутствует, что дополнительно обусловлено различной гидрофильностью полимеров, но главное – это свободный объём. Молекулы диффундирующего газа почти всегда больше «дырок», составляющих свободный объём. Молекуле нужно выждать, чтобы в силу теплового движения сегментов возникла вакансия для проникновения через структуру полимера. Чем

больше свободный объём и чем выше температура, тем меньшая энергия для диффузии молекул требуется.

Таблица 10.1

Коэффициент проницаемости P кислорода, диоксида углерода и водяного пара в различных полимерах при 30°C

Полимер	$P \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$		
	O ₂	CO ₂	Пар
Силиконовый каучук	605	3240	40 000
Полистирол	2,6	10,5	1200
Полипропилен	2,2	9,2	65
Бутилкаучук	1,3	5,2	120
Полиэтилен	0,40	1,8	12
Поливинилхлорид	0,045	0,15	275
Поливинилиденхлорид	0,0053	0,029	1,0
Полиакрилонитрил	0,003	0,0018	300

Возможна и обратная ситуация. Так, для полимеров, используемых в изготовлении бутылок под газировку, нужна плохая проницаемость по отношению к CO₂, иначе пузырьки будут исчезать. Если воспользоваться полиакрилонитрилом, то возможно их длительное хранение. Плохо по этой причине использовать полипропилен. Напротив упаковочные плёнки для рыбы, мяса и овощей должны «дышать», они должны быть проницаемы по отношению к водяному пару (плёнки из пластифицированного поливинилхлорида), а полиэтилен испортит продукт: его коэффициент в 23 раза меньше (мы не принимаем во внимание, что водяной пар содержит воздух и разница будет несколько иной, но принцип сохранится).

Экспериментальная прочность для многих полимеров оказывалась примерно на 3 порядка меньше теоретической. А. Ф. Иоффе показал, что расхождение связано с тем, что в действительности (против теории) связи разрушаются не одновременно, а последовательно, одна за другой. На поверхности кристалла возникают трещины, которые постепенно растут, проникают внутрь тела, и из-за распространения этих трещин связи разрываются последовательно, весьма существенно снижая интегральную прочность.

Если удалить микроскопические трещины, имеющиеся на поверхности тела, так называемые зародыши будущих больших трещин, то прочность существенно возрастет. Это было показано на кристалле соли омыванием его тёплой водой. Поверхность образца становится гладкой, трещины исчезали, прочность увеличивалась в 350 раз. Явлению повышения прочности кристаллов при сглаживании их поверхности было присвоено название *эффекта Иоффе*.

10.5. Стабилизация полимеров

Пригодность полимерного материала для использования в конкретных целях характеризуется не только параметрами в данный момент времени, но и их изменениями в условиях службы. Совокупность условий эксплуатации определяется разнообразными воздействиями на полимер. Физические воздействия приводят к рекристаллизации, пластификации, деформации, деструкции и изменяют надмолекулярную структуру и релаксационные свойства материала. Химические воздействия вызывают окисления, гидролиз, механодеструкцию и изменяют степень полимеризации, молекулярно-массовые распределения и химический состав полимера. Агентами воздействия при службе материалов могут быть температура, влажность, нагрузки, интенсивность света и др. Причем каждый из них варьирует и является функцией времени. В итоге материал стареет и достигает предельно допустимой эксплуатационной пригодности, определяемой как срок службы материала.

Определение этого срока является целью прогнозирования, от которого требуется объективность. Надо, чтобы сроки службы материала, изделия и всех деталей системы были близки. Слишком долговечные отдельные материалы в общей конструкции имеют высокую себестоимость и удорожают все изделие. С другой стороны, преждевременная замена вышедших из строя деталей или узлов приводит к лишним затратам. Но нельзя допускать и аварийных ситуаций при выходе из строя изделия вследствие того, что оно эксплуатировалось сверх срока.

Понятно, что в силу неизбежного старения полимеров стабилизация их свойств и обоснованный прогноз условий целесообразной эксплуатации данного полимерного материала и его *долговечность* в этих условиях являются важной научной и практической задачей.

Старение полимеров происходит в процессе переработки и эксплуатации полимеров. Рассмотрим возможности стабилизации полимеров в общем виде. Старение и стабилизация полимеров происходят преимущественно по радикальным механизмам. Поэтому традиционные принципы стабилизации полимеров являются преимущественно химическими. Они основаны на введении в полимер веществ, которые вмешиваются в химизм процесса старения, а именно – подавляют зарождение кинетических цепей, уменьшают их длину. Механизм стабилизации полимеров наиболее полно изучил Н. М. Эмануэль.

Методы стабилизации введением соответствующих добавок в полимер весьма эффективны при высокотемпературном старении, при старении в растворе и расплаве или в вязкотекучем состоянии в процессах технологической переработки материала. В твердых полимерных материалах их эффективность снижается из-за низкой диффузной подвижности частиц. Поэтому стабилизация обеспечивается методами минимизации сосредоточения дефектов в структуре, повышением упорядоченности в упаковке макромолекул при создании материала и обеспечением долговечности согласно теории Журкова.

Что касается добавок, то в полимерный материал вводят такие низкомолекулярные вещества, как *ингибиторы, стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, инициаторы* и др. Нельзя рассчитывать, что их стабилизирующее действие будет проявляться на основе синергизма, что синергический эффект охватит все добавки. Но соответствующие вещества, направленно подобранные и введенные в композицию полимерного материала, повысят его стабильность. Методическим подбором можно обеспечить качество, используя функцию желательности. Важно обеспечить равномерное распределение нужных низкомолекулярных веществ в структуре полимера, хотя понятно, что аморфные участки воспримут добавку легче, чем кристаллические. Для полярных добавок полярные участки полимера обеспечивают большую равномерность распределения, и кроме того, имеется ряд технологических особенностей, которые создают условия для однородности и стабилизации полимеров.

Увеличивать срок службы целесообразно в определённых пределах. Принимая во внимание устойчивость синтетических полимеров к биоразрушению в связи с варварским загрязнением сельскохозяйственных площадей полиэтиленовой плёнкой, отметим публикацию английских исследователей. В качестве наполнителя полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида они использовали крахмал. Такая плёнка, зарытая в почву, полностью разлагалась в течение года. Фирма «Колорол лимитед» выпускала плёнки полиэтилена, наполненного 6% крахмала, под торговым названием «биопластик».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направленными превращениями полимеров и соответственно подбором рецептурных и технологических факторов можно достичь разумно заданных результатов в решении конкретных задач по созданию композиционных материалов с максимально возможными *эффективностью, экономичностью и экологичностью*. Следует помнить, что возможности полимеров далеко не раскрыты, и владение представлениями о химии и физике высокомолекулярных соединений позволяет легче адаптироваться к неизбежному в этой интересной области процессу. А ещё открывается возможность принять творческое участие в создании новых полимерных материалов с расширением областей их использования не только для строительного и бытового назначения, но ещё и как заменителя потерявших свою функцию человеческих органов, как элементов ЭВМ, как принципиально новых средств хранения информации и во многих других направлениях.

Полезным окажется составленный в алфавитном порядке предметный указатель, к которому следует обращаться при изучении материалов пособия, если возникает необходимость четкого понимания встретившегося нового (или забытого) понятия или термина.

Известный физик Джон Бернал, рассуждая о будущем человечества, отмечал: «Индустриально-промышленная структура будущего общества рисуется как такая структура, в которой не принимаются никакие окончательные методы производства и изготовления предметов, а наоборот, процесс производства рассматривается как постоянно растущий и изменяющийся процесс, направляемый научными исследованиями».

Научные исследования – напряженный труд, характеризующийся новизной, оригинальностью, доказательностью получаемых сведений. Но, и это надо отметить, достигаемый результат носит вероятностный характер, сопряжен с риском открыть давно открытое. Фундаментальные знания в области темы снижают такую вероятность. В дополнение к методической мысли Рене Декарта приведем – как переключку столетий – следующие строки:

*Мы никогда не прекратим научный поиск,
Но в конце любого исследования
Обнаруживаем, что вернулись к точке старта,
И познаём это место заново.*

Т. С. Элиот

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров, В. И.* Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб. : Лань, 2011. – 624 с.
2. *Бартенев, Г. М.* Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев / под ред. С.Я. Френкеля. – Л. : Химия, 1976. – 288 с.
3. *Гуль, В. Е.* Структура и прочность полимеров. – 3-е изд. – М. : Химия, 1978. – 328 с.
4. *Каргин, В. А.* Краткие очерки по физикохимии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М. : Химия, 1967. – 232 с.
5. *Леонович, А. А.* Технология древесных плит : учеб. пособие. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб. : Лань, 2019. – 180 с.
6. *Леонович, А. А.* Химия древесины и полимеров / А. А. Леонович, А. В. Оболенская. – М. : Лесн. пром-сть, 1988. – 152 с.
7. *Николаев, А.Ф.* Технология полимерных материалов : учеб. пособие / А. Ф. Николаев [и др.] ; под общ. ред. Крыжановского. – СПб. : Профессия, 2008. – 544 с.
8. *Оболенская, А. В.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. Н. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.
9. *Регель, В. Р.* Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 560 с.
10. *Свиридов, Е. Б.* Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е. Б. Свиридов, В. К. Дубовый ; Сев. (Арктический.) федер. ун-т. – 2-е изд., испр. и доп. – Архангельск : САФУ, 2016. – 392 с.
11. *Семчиков, Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения. – М. : Академия, 2008. – 560 с.
12. *Фенгел, Д.* Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Леоновича. – М. : Лесн. пром-ть, 1988. – 512 с.
13. *Элиас, Г.-Г.* Мегамолекулы : пер. с англ. / под ред. С. Я. Френкеля. – Л. : Химия, 1987. – 272 с.
14. *Эмануэль, Н. М.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бугаченко. – М. : Наука, 1982. – 360 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегатное состояние 18
Аморфная фаза 52, 57
Анизотропия 18
Ассоциация 73
Ближний порядок макромолекулы 19, 54
Бакелит 7
Время релаксации 57
Внутреннее вращение 46, 48
Высокоэластическое состояние 17, 43, 58, 64
Вязкое течение 71
Вязкость 13
 Жидкости 68
 Растворов 70, 76
 характеристическая 77
Вязкотекучее состояние 58, 68
Гибкость макромолекул 46, 50
 кинетическая 49
 термодинамическая 49, 50
Гистерезис 56
Глобулы 22, 47, 53
Дальний порядок макромолекул 18, 54
Деструкция 82
 физическая 83
 химическая 83
Дефектность 87
Деформация растяжения 85
 высокоэластическая 16
 вынужденно-эластическая 85
 упругая 67
Долговечность полимеров 87, 92
Дробное поведение 19, 40, 41, 81
Ингибиторы 26, 93
Карбамидоформальдегидная смола 9, 33
Каучук 8, 17, 79
Кинетическая теория прочности 87
Когезия 51, 52
Конформация макромолекул 47
Кристаллизация 55
Кристаллическая фаза 54, 67
Ленты 55
Лигнин 39
Макромолекула 15, 21
Межмолекулярное взаимодействие 51
Механические модели 47, 58, 59, 61
Модифицирование 37, 80
Модуль
 упругости 43, 59
 высокоэластичности 84
Молекулы
 цепные 20
 внутреннее вращение 48
Мономер 12
Набухание полимера 17, 74
Надмолекулярная структура 52
 аморфных полимеров 66
 кристаллических полимеров 67
Наполнители 93
Необратимая деформация 68
Олигомер 13, 14
Ориентация 8, 72
Пачки 53
Плавление 68
Пластины 55
Пластификаторы 78, 93
 молекулярный 79
 структурный 79
Пластификация 78
Пластмассы 8, 79
Пластическая деформация 68
Поверхностная
 энергия 55
 натяжение 86
Полидисперсность 18
Полимеризация 27
 аддиционная 25
 конденсационная 30
Подвижность
 звеньев 58, 64
 сегментальная 62, 64
Ползучесть 62

Полиамиды 30, 35
 Полиэтилен 29
 Полистирол 28
 Поливинилхлорид 28, 29
 Полимерное состояние 16
 Полимеры 12, 15, 23
 гетероцепные 20, 21
 волокнообразующие 8
 искусственные 19
 карбоцепные 20
 пленкообразующие 9
 природные 19
 синтетические 19
 Прочность 84
 Разветвленные полимеры 21
 Растворы полимеров 72, 75
 концентрированные 77, 78
 разбавленные 76, 78
 Реакции полимеров 81
 макромолекулярные 37, 82
 пермutoидные 81
 полимераналогичных превраще-
 ний 37, 82
 топохимические 81
 Релаксация 56, 62
 деформации 60
 напряжения 60, 61
 Реология полимеров 69
 Связующие вещества 7, 9
 Сегмент цепи 46, 48, 61
 статистический 48
 кинетический 50
 механический 50
 Сегментальная подвижность 61, 90
 Сетчатые полимеры 21, 22
 Синергизм 89
 Сольватация 73
 Сополимер привитой 21, 22
 Стеклообразное состояние 57, 66
 Степень
 кристалличности 66
 полимеризации 12, 14, 15, 33
 химического превращения 37
 Стереорегулярные 23, 28
 Структура
 атактическая 24
 изотактическая 23
 синдиотактическая 24
 фибриллярная 53, 54
 Текучесть полимеров 70
 Температура
 плавления 15, 58
 разложения 64
 стеклования 39, 58
 текучести 58
 хрупкости 85
 Температурный переход 63
 Термодинамическая
 кривая 64
 метод 64
 Течение полимеров 58, 69, 70
 Трещины 87, 91
 Фазовые
 превращения 67
 состояния 18
 Фенолоформальдегидная смола 9, 31
 Фибриллы 53
 Флуктуация 88
 Химическое течение 64
 Целлюлоза 20, 38
 Эластомеры 43, 53
 Этролы

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Багрицкий Эдуард Георгиевич (1895–1934) – поэт Серебряного века, переводчик и драматург – 84.

Байер Отто Георг Вильгельм (1920–1982) – немецкий химик-технолог, директор исследовательского отдела фирмы «Байер А. Г.». Синтезировал полиуретаны из диизоцианатов и гликолей, открыл ступенчатую полимеризацию – 7.

Бакеланд Лео Хендрик (1863–1944) – американский химик и изобретатель, автор «бакелита» – первой термореактивной смолы (продукта поликонденсации фенола с формальдегидом). Президент Американского химического общества – 7.

Бернал Джон Десмонд (1901–1971) – английский физик и социолог науки, общественный деятель. Основные работы в области физики, кристаллографии и биохимии, создал общую теорию жидкого состояния, является одним из пионеров науковедения – 94.

Гиббс Джозайя Уиллорд (1839–1903) – американский физик, физикохимик и математик, один из создателей математической теории термодинамики, изучал условия равновесия гетерогенных систем – 75.

Гриффитс Алан Арнольд (1893–1963) – английский инженер, специалист в области усталости металлов и теории хрупкого разрушения – 45, 86.

Гудьир Чарльз Нельсон (1800–1860) – американский изобретатель, который открыл процесс вулканизации каучука в 1839 г. и запатентовал его в 1844 г. Открытие было сделано случайно после пятилетнего поиска стабильного каучука – 13.

Гук Роберт (1635–1703) – английский естествоиспытатель и изобретатель, открыл пропорциональность между упругими растяжениями, сжатиями и изгибами и производящими их напряжениями – 16, 59.

Гух Джон (1757–1825) – английский философ-естествоиспытатель – 44, 45.

Декарт Рене (1596–1650) – французский философ, математик, механик, физик и филолог, создатель аналитической геометрии и современной алгебраической символики, автор метода радикального сомнения в философии, механицизма в физике, предтеча рефлексологии – 6, 19.

Джозуэ Джеймс Прескотт (1818–1889) – английский физик, доктор Оксфордского университета, обосновал закон сохранения энергии, установил зависимость скорости движения газа от температуры, создал термодинамическую температурную шкалу – 45.

Журков Серафим Николаевич (1905–1997) – академик АН СССР, советский химик, основные работы посвящены физике прочности твердых тел и их долговечности, в том числе многих полимеров и полимерных материалов – 87, 88, 92.

Иоффе Абрам Федорович (1880–1960) – академик АН СССР, вице-президент АН СССР, лауреат Ленинской премии, Герой Социалистического Труда, создатель научной школы, «отец советской физики». Основные труды по физике твердого тела, диэлектрикам и полупроводникам – 91.

Каргин Валентин Алексеевич (1907–1967) – академик АН СССР, основатель отечественной полимерной школы, основные работы посвящены проблемам синтеза, модификации и исследования свойств полимеров, исследовал связь между физико-химическими свойствами полимерных материалов и их строением на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Разработал метод получения огнезащищенных тканей. Заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений МГУ имени М. В. Ломоносова, Герой Социалистического Труда, четырежды лауреат Государственных премий СССР, лауреат Ленинской премии – 61, 63.

Кельвин Уильям Томсон (1824–1907) – английский физик, механик и инженер, основные работы в области термодинамики, механики и электродинамики – 59, 67.

Либих Ютус (1803–1873) – немецкий химик, обосновал деление пищевых продуктов на жиры, углеводы, белки, выдвинул теорию катализа, открыл несколько альдегидов, предложив сам термин «альдегид», усовершенствовал методику элементного анализа, ввел деление кислот на одно-, двух- и трехосновные – 56.

Лобачевский Николай Иванович (1792–1856) – русский математик, ректор Казанского университета, открыл неевклидову геометрию, совершив переворот в представлениях о природе пространства, работы по теории вероятности, физике и астрономии – 43.

Максвелл Джеймс Клерк (1831–1879) – английский физик, математик и механик, один из основателей кинетической теории газов – 59, 63.

Мейер Курт Генрих (1883–1952) – немецкий химик-органик, директор лаборатории фирмы БАСФ, затем профессор Женевского университета, предложил промышленный синтез формалина и фенола, с помощью физических методов исследовал строение целлюлозы, шелка, крахмала, белков, натурального каучука – 47.

Менделеев Дмитрий Иванович (1834–1907) – ученый-энциклопедист: химик, физикохимик, физик, метеоролог, экономист, технолог, геолог, метеоролог, воздухоплаватель, приборостроитель. Профессор Петербургского университета, чл.-корр. Петербургской академии наук. Открыл один из фундаментальных законов мироздания – Периодический закон химических элементов – 7, 42.

Мицкевич Адам (1798–1855) – польский поэт, сторонник национально-освободительных и народно-демократических идей, был дружен с А. С. Пушкиным – 80.

Никитин Николай Игнатович (1890–1975) – химик-органик, основоположник научной школы по химии древесины и целлюлозы, чл.-корр. АН СССР, основатель и многолетний заведующий кафедрой химии древесины и целлюлозы в Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова, заведующий лабораторией Института высокомолекулярных соединений АН СССР – 42.

Нобель Альфред Бернхард (1833–1896) – шведский химик, инженер, изобретатель, предприниматель и филантроп. Автор 355 различных патентов на изоб-

ретения, в том числе динамита. Завещал свое состояние в учреждение нобелевских премий, присуждаемых с 1901 г. за наиболее важные достижения в физике, химии, медицине, литературе и за вклад в укрепление мира – 99.

Ньютон Исаак (1642–1727) – крупнейший английский физик, механик, астроном и математик, сформулировал три основных закона классической механики, закон всемирного тяготения, заложил основы спектроскопии. Был президентом Лондонского королевского общества – 69.

Петров Григорий Семенович (1886–1957) – заслуженный деятель науки РСФСР. Директор НИИ пластических масс и одновременно профессор Московского химико-технологического института. Получил в 1913 г. первую отечественную пластмассу – карболит – и организовал её производство в Орехово-Зуеве, разработал производство универсальных клеев марки БФ. Дважды лауреат Государственной премии СССР – 7.

Пушкин Александр Сергеевич (1799–1837) – великий русский поэт, родоначальник новой русской литературы. Его творчество оказало огромное влияние на развитие литературного языка – 25.

Сент-Дьёрди Альберт (1893–1986) – американский биохимик венгерского происхождения. Впервые сумел выделить витамин С и провел фундаментальные исследования в областях биологического окисления и мышечного сокращения. Лауреат Нобелевской премии в области медицины и физиологии – 72.

Слонимский Григорий Львович (1915–2004) – доктор химических наук, крупный ученый в области физики и физической химии полимеров. Основные работы посвящены теории деформирования полимерных тел и связи физических свойств с их структурой – 61.

Фет Афанасий Афанасьевич (1820–1892) – русский поэт, переводчик, чл.-корр. Петербургской академии наук – 38.

Френкель Сергей Яковлевич (1923–1998) – доктор физико-математических наук, заведовал отделом в Институте ВМС АН СССР, является научным редактором ряда основополагающих монографий по физике и химии полимеров – 70.

Шардоне Луи Мария (1839–1924) – французский предприниматель, разработал технологию искусственных волокон из нитрата целлюлозы в смеси спирта с эфиром, по его патентам были построены фабрики нитрошелка во Франции, Германии, Бельгии – 7.

Эйнштейн Альберт (1879–1955) – немецкий физик-теоретик, один из основателей современной теоретической физики, лауреат Нобелевской премии по физике, общественный деятель-гуманист. Иностранный почетный член АН СССР. Создатель общей и специальной теории относительности – 12.

Элиот Томас Стернс (1888–1965) – видный англо-американский поэт XX в., выпускник Гарвардского университета (США), нобелевский лауреат – 94.

Эмануэль Николай Маркович (1915–1984) – академик АН СССР, советский физикохимик, крупный специалист в области кинетики и механизма химических реакций жидкофазного окисления и стабилизации полимеров, Герой Социалистического Труда – 94.

В указатель включены имена из текста пособия. Число ученых, внесших вклад в успешное решение проблем высокомолекулярных соединений, во много раз превышает этот краткий список. Поскольку содержание пособия ограничено только изложением основных учебных вопросов, то целый ряд крупных ученых, продуктивно работающих в области новейшей полимерной химии, остались за рамками пособия. Достаточно назвать таких выдающихся ученых с чрезвычайно высоким творческим потенциалом, как **Семенов Николай Николаевич**, **Андрянов Кузьма Андрианович**, **Коршак Василий Владимирович**, **Легасов Валерий Алексеевич**, **Овчинников Юрий Анатольевич**. Страна высоко оценила их труд в прорывное развитие науки, которую, по определению В. А. Каргина, называют физикохимией полимеров.

Адольф Ануфриевич ЛЕОНОВИЧ
ФИЗИКА И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ
УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редакция медицинской литературы
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 20.04.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 8,45. Тираж 50 экз.

Заказ № 477-21.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.