

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Часть 1

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует

ЮРАЙТ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

В. В. Киреев

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЧАСТЬ 1

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по инженерно-техническим направлениям и специальностям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва • Юрайт • 2021



УДК 54
ББК 24.7я73
К43

Автор:

Киреев Вячеслав Васильевич — заслуженный химик Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий пластических масс факультета нефтегазохимии и полимерных материалов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева. Известный специалист в области химии и технологии элементоорганических высокомолекулярных соединений, в частности полифосфазенов и полисилоксанов.

Рецензент:

Стоянов О. В. — доктор химических наук, профессор, декан полимерного факультета Казанского национального исследовательского технологического университета.

Киреев, В. В.

К43 **Высокомолекулярные соединения. В 2 частях. Часть 1: учебник для вузов / В. В. Киреев.** — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 365 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-03986-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-03987-0

Настоящий учебник раскрывает содержание современной науки о полимерах, представленной в неразрывной связи с ее фундаментальной основой — химией и физикой полимеров. Особенность учебника — представление новых материалов, обусловленных развитием отдельных разделов науки о полимерах, и обобщение накопленного почти полувекового опыта автора. Структурирование учебника отвечает цели познания предмета в его наиболее полном объеме.

УДК 54
ББК 24.7я73

ISBN 978-5-534-03986-3 (ч. 1)
ISBN 978-5-534-03987-0

© Киреев В. В., 2016
© ООО «Издательство Юрайт», 2021



Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Введение в теорию высокомолекулярных соединений.....	9
1.1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений	9
1.1.1. Некоторые понятия и термины.....	9
1.1.2. Структурно-химические формы полимерных молекул.....	17
1.1.3. Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) полимера.....	24
1.2. Номенклатура полимеров.....	27
1.2.1. Рациональная номенклатура.....	28
1.2.2. Номенклатура регулярных линейных однотяжных органических полимеров	30
1.2.3. Номенклатура регулярных линейных однотяжных и квазиоднотяжных неорганических и элементоорганических полимеров	36
1.2.4. Номенклатура сополимеров	41
1.3. Классификация полимеров	47
1.3.1. Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению).....	47
1.3.2. Общая классификация полимеров.....	53
1.3.3. Реакции образования макромолекул.....	55
1.4. Особенности молекулярного строения полимеров	57
1.4.1. Гибкость полимерных молекул	58
1.4.2. Пространственные формы макромолекул регулярных линейных однотяжных полимеров	63
1.4.3. Особенности теплового движения в полимерах.....	66
1.4.4. Оценка размеров цепных молекул	70
1.4.5. Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров.....	75
1.4.6. Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют ..	82
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	85
<i>Литература</i>	85
Глава 2. Физическая химия полимеров.....	87
2.1. Растворы полимеров	87
2.1.1. Особенности свойств растворов полимеров	88



2.1.2. Химическая природа полимера и его способность к растворению	90
2.1.3. Термодинамика растворов полимеров	93
2.1.4. Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров	108
2.1.5. Теория растворов полимеров	110
2.1.6. Фазовое равновесие в растворах полимеров. Θ -условия... 115	
2.1.7. Гидродинамика разбавленных растворов полимеров	122
2.2. Методы определения размеров и формы макромолекул	126
2.2.1. Методы определения среднечисловой молекулярной массы	126
2.2.2. Методы определения средневесовой молекулярной массы .. 128	
2.2.3. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров	138
2.2.4. Гель-проникающая хроматография полимеров	144
2.2.5. Фракционирование полимеров	150
2.2.6. Молекулярные параметры разветвленных полимеров..... 154	
2.2.7. Определение параметров полимерных сеток	158
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	161
<i>Литература</i>	162
Глава 3. Цепные процессы образования макромолекул..... 163	
3.1. Радикальная полимеризация	167
3.1.1. Инициирование радикальной полимеризации	168
3.1.2. Рост и обрыв цепи при радикальной полимеризации	176
3.1.3. Кинетика радикальной полимеризации в массе	185
3.1.4. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации ... 191	
3.1.5. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации	197
3.1.6. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения	204
3.1.7. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации..... 209	
3.1.8. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации..... 212	
3.1.9. Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями	216
3.1.10. Радикальная полимеризация в массе и в растворе	220
3.1.11. Радикальная гетерофазная полимеризация	222
3.2. Ионная полимеризация	238
3.2.1. Общие закономерности ионной полимеризации	238
3.2.2. Анионная полимеризация алкенов	245
3.2.3. Катионная полимеризация алкеновых мономеров	258
3.2.4. Ионная полимеризация по карбонильной группе..... 270	



3.2.5. Ионно-координационная полимеризация.....	278
3.2.6. Ионная полимеризация гетероциклов.....	291
3.3. Цепная сополимеризация	326
3.3.1. Общие положения.....	326
3.3.2. Радикальная сополимеризация.....	336
3.3.3. Ионная сополимеризация	343
3.4. «Живущая» полимеризация	349
3.4.1. Общие признаки и закономерности «живущей» полимеризации.....	349
3.4.2. «Живущая» анионная полимеризация.....	351
3.4.3. «Живущая» катионная полимеризация.....	352
3.4.4. «Живущая» радикальная полимеризация.....	354
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>359</i>
<i>Литература.....</i>	<i>360</i>
Предметный указатель	361



Предисловие

Первое издание настоящего учебника, вышедшее в 1992 г., получило положительную оценку вузов, в которых ведется преподавание дисциплин полимерного профиля. Две очевидные причины заставили автора заняться его переизданием: практическая недоступность первого издания учебника и необходимость внесения корректив и дополнений, обусловленных как накопленным опытом использования учебника в учебном процессе вузов страны, так и развитием отдельных разделов науки о полимерах.

Несмотря на переход высшего образования на двухуровневую систему подготовки (бакалавр — магистр), наука о полимерах и ее фундаментальная часть — химия и физика полимеров — представляют собой единую дисциплину, в которой изложены основные понятия и термины, законы, закономерности, взаимосвязи, основополагающие факты и явления. Поэтому предлагаемый учебник предназначен для студентов, готовящихся стать бакалаврами, специалистами или магистрами. В рамках каждой из этих квалификаций указанные будущие специалисты должны получить необходимые знания в сложившейся дифференцированной системе компетенций: «иметь представления — знать — уметь — владеть».

В результате полного изучения материалов учебника студенты должны будут обладать следующими компетенциями:

знать

- основные понятия и термины науки о полимерах;
- принципы классификации и основные особенности свойств полимеров;
- особенности молекулярного строения полимеров, механизмы изгибания полимерных молекул и количественные критерии оценки гибкости макромолекул;
- основные методы определения молекулярной массы полимеров и границы их применимости;
- основные процессы цепной полимеризации;
- реакции, протекающие в полимерах при нагревании, окислении и действии излучений, их отличия;
- природу мезоморфного строения и особенности кристаллического состояния полимеров;

уметь

- идентифицировать полимеры по химической формуле и пространственной форме;



- выбирать метод определения молекулярной массы для конкретного полимера и оценивать точность ее определения;
- проводить анализ характера взаимодействия полимер — растворитель;
- определять тип полимеризации и проводить полимеризацию в различных условиях;
- устанавливать взаимосвязь кинетических параметров с молекулярной массой образующихся полимеров;
- проводить гомофазную и гетерофазную поликонденсацию и определять их параметры;
- оценивать вклад тех или иных взаимодействий при химических превращениях полимеров;
- оценивать механические свойства полимера;

владеть

- основами номенклатуры и классификации полимеров;
- методами оценки гибкости макромолекул;
- методами оценки и расчета термодинамических параметров растворов полимеров;
- методами оценки кинетических и термодинамических параметров полимеризации;
- навыками проведения эксперимента по синтезу полимеров различными методами поликонденсации и по полимераналогичным превращениям;
- приемами оценки кинетических параметров полимераналогичных превращений.
- методами оценки фазовых и физических состояний полимеров.

Объем и глубина освоения информации, содержащейся в учебнике, должны задаваться соответствующими учебными и рабочими программами с учетом профиля подготовки.

При подготовке переиздания из учебника были исключены некоторые материалы, связанные с растворами полимеров, переработан материал по гетерофазной радикальной полимеризации, введены материалы по методам определения молекулярных масс и полидисперсности полимеров. С учетом достижений химии полимеров последних 30 лет в гл. 3 учебника введен раздел по «живой» полимеризации, особенно актуальной в случае «псевдоживущих» радикальных процессов.

При написании и переработке учебника обобщен почти полувековой опыт автора в преподавании дисциплины «Химия и физика полимеров», многочисленные дискуссии с коллегами в рамках комиссии полимерных специальностей УМО химико-технологических вузов России, а также более чем 40-летний опыт работы



научным редактором журнала «Высокомолекулярные соединения» Академии наук РФ.

Считаю своим долгом выразить свою благодарность за подготовку рукописи к изданию сотрудникам кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева кандидатам химических наук Е. В. Санжиевой, С. Н. Филатову, Ю. В. Биличенко, Я. О. Межуеву, а также коллегам, которые высказали свои замечания и пожелания.

В. В. Киреев



Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные понятия и термины науки о полимерах;
- принципы, положенные в основу различных вариантов номенклатуры;
- принципы классификации полимеров;
- особенности молекулярного строения полимеров, механизмы изгибания полимерных молекул;
- количественные критерии оценки гибкости макромолекул;
- основные особенности свойств полимеров;

уметь

- определять названия полимеров по химической формуле их составных повторяющихся звеньев;
- отнести полимер к тому или иному классу по химической формуле составных повторяющихся звеньев;
- отнести полимер к той или иной пространственной форме его макромолекул (атактический, синдиотактический, изотактический и др.);
- провести оценку гибкости макромолекул по формуле составного повторяющегося звена;

владеть

- навыками составления названий полимеров по формуле составных повторяющихся звеньев и наоборот;
 - основами номенклатуры и классификации полимеров;
 - методами оценки гибкости макромолекул.
-

1.1. Основные понятия и определения химии высокомолекулярных соединений

1.1.1. Некоторые понятия и термины

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя доста-



точно высокую молекулярную массу (более 1000) могут иметь и молекулы веществ неполимерной природы, например сложные производные сахаров (китайский и турецкий танины). В настоящем учебнике рассмотрены ВМС только полимерной природы.

Полимер — это высокомолекулярное соединение, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок. Более точное определение термина «полимер» дано Комиссией по номенклатуре полимеров Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1974 г. Основные понятия и термины, относящиеся к полимерам, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Основные термины, относящиеся к полимерам

Термин	Определение
<i>Первичные определения</i>	
Полимер	Вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев
Олигомер	Вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы
Составное звено	Атом или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера
<i>Вторичные определения</i>	
Мономер	Вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько составных звеньев
Полимеризация	Процесс превращения мономеров или смеси мономеров в полимер
Олигомеризация	Процесс превращения мономеров или смеси мономеров в олигомер
<i>Производные определения</i>	
Мономерное звено	Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в процессе полимеризации

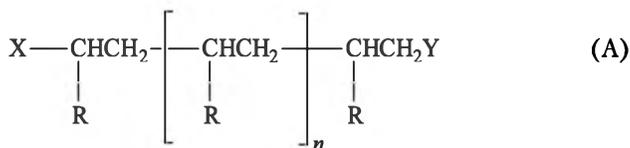


Окончание табл. 1.1

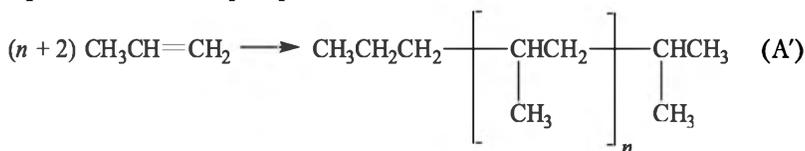
Термин	Определение
Составное повторяющееся звено	Наименьшее составное звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера
Степень (коэффициент) полимеризации молекулы полимера	Число мономерных звеньев в молекуле полимера
Степень (коэффициент) полимеризации полимера	Среднее значение степени полимеризации молекул полимера
Аддиционная полимеризация	Полимеризация с участием повторяющегося процесса присоединения
Конденсационная полимеризация (поликонденсация)	Процесс образования полимера путем многократного повторенной конденсации
Регулярный полимер	Полимер, строение молекул которого может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа
Нерегулярный полимер	Полимер, строение молекул которого не может быть описано единственно возможной последовательностью составных звеньев только одного типа

Можно отметить, что рекомендованное ИЮПАК определение полимера во многом близко к определению высокомолекулярного соединения, но содержит важное понятие перехода количественных изменений в структуре макромолекулы в качественно новые свойства.

На примере карбоцепного полимера



рассмотрим некоторые из приведенных в табл. 1.1 понятий и определений. Приняв $\text{X} = \text{Y} = \text{H}$ и $\text{R} = \text{CH}_3$, получим ряд гомологов, которые могут быть образованы при олигомеризации или полимеризации мономера пропилена:

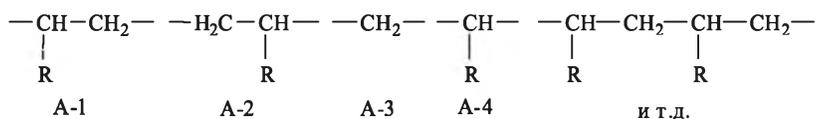


При $n = 1$ вещество формулы A' является углеводородом C_9H_{20} — 2,4-диметилгептаном. Добавление еще одного остатка мономера ($n = 2$) приведет к образованию другого вещества — 2,4,6-триметилнонана, имеющего более высокие температуру кипения, вязкость и другие свойства, отличающиеся от предыдущего гомолога. Аналогично формула A' при $n = 3, 4, 5$ и т.д. будет соответствовать другим соединениям, являющимся олигомерами пропилена.

Важным является то обстоятельство, что свойства олигомеров изменяются и при варьировании природы концевых групп X и Y . Так, если в формуле A оставить $R = CH_3$, а радикалам X и Y вместо H придать значения CH_3 , то эта формула при $n = 2$ будет соответствовать уже не триметилнонану, а 2,4,6,8-тетраметилдекану, т.е. совершенно другому соединению. Очевидно, что при других значениях X или Y , например $OH, NH_2, COOH$, формула A' будет также отвечать гомологам пропилена, но являющимся по своей природе не углеводородами, а изомерными гликолями, диаминными и дикарбоновыми кислотами соответственно.

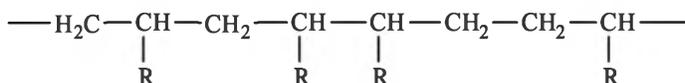
Определенной границы между индивидуальными химическими веществами и олигомерами не существует. Например, соединение A с $n = 5$ и $X = Y = H$ (2,4,6,8,10,12-пентаметилпентадекан) можно считать олигомером пропилена, но кроме олигомеризации пропилена оно может быть получено и другими методами (восстановлением соответствующих спиртов, кислот, альдегидов, гидрированием ненасыщенных соединений и т.д.). Формально указанные вещества являются одновременно индивидуальными соединениями и олигомерами пропилена. Однако индивидуальные вещества олигомерами считать не принято. Обычно в химии и физике полимеров олигомерами называют смеси индивидуальных веществ одинаковой химической природы, отличающихся друг от друга значениями n , т.е. числом составляющих их молекулы звеньев. Свойства таких смесей связаны со строением и размерами молекул составляющих их индивидуальных соединений, но обычно отличаются от свойств каждого отдельного компонента. Для большинства олигомеров значение $n > 100$ является достаточным для отнесения их к полимерам. Более точное определение граничных между олигомерами и полимерами значений n требует сравнительного анализа в изменении ряда свойств. Примеры такого анализа рассмотрены в других главах учебника.

В полимерной цепи A можно выделить фрагменты, из которых она составлена:



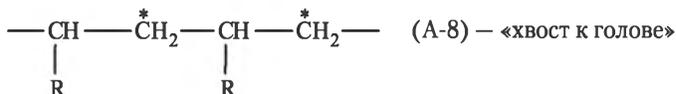
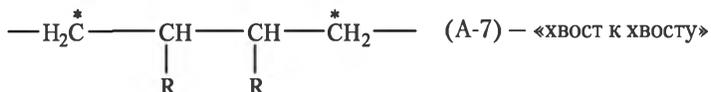
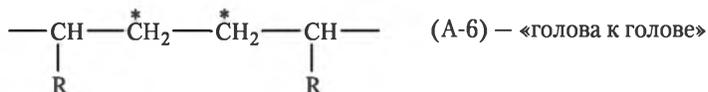
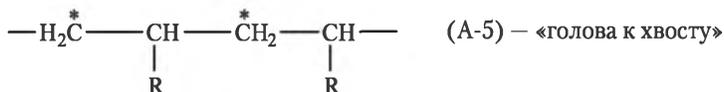
Все эти фрагменты являются составными звеньями, но только два первых — наименьшие, с помощью которых можно полностью описать полимерную цепь. Звенья А-1 и А-2 являются **составными повторяющимися звеньями** макромолекулы.

Полимер типа А, макромолекулы которого состоят из последовательности только звеньев А-1 или А-2, представляет собой **регулярный полимер**. Если же звенья А-1 и А-2 соединены в цепь случайным образом, например



то такой полимер является **нерегулярным**.

Иногда для оценки характера соединения составных звеньев в цепи в них условно выделяют головную («голова») и хвостовую («хвост») части. Примем в формуле А составное звено А-3 за «голову», звено А-4 — за «хвост». Ниже представлены возможные варианты их соединения в цепи (для наглядности у «головы» поставлена звездочка):

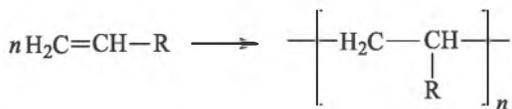


Полимер является регулярным, если он построен из звеньев А-5 (чередование звеньев А-2) или звеньев А-6, А-7, А-8 (регулярное чередование фрагментов из попарно соединенных разным образом звеньев А-1 и А-2). При случайном чередовании звеньев А-1 и А-2 (т.е. при содержании в цепи одновременно всех типов соединений А-5–А-8) полимер является нерегулярным.

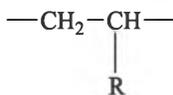
Кроме понятий «составное звено», «составное повторяющееся звено» в химии полимеров часто используют термин «мономерное звено» — наибольшее составное звено, которое образует молекула мономера в процессе полимеризации.



Так, в случае макромолекулы А мономерным звеном, исходя из схемы реакции полимеризации

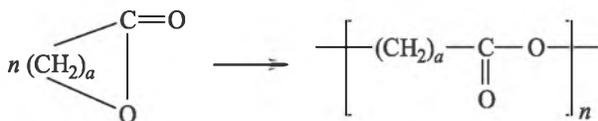


является звено



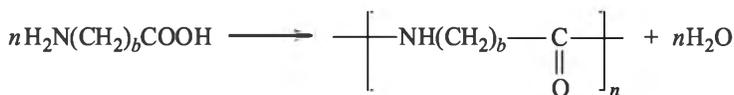
Если неизвестен характер соединения этих звеньев в цепи («голова к голове», «голова к хвосту» и т.д.), т.е. невозможно точно определить составное повторяющееся звено, то написание формулы полимера в виде n раз повторяющегося мономерного звена является единственной возможностью его идентификации, хотя и не однозначной. Например, в случае белков (полипептидов) строение их молекулы представляют общей формулой $[-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}-]_n$. В случае, когда R имеет одно строго определенное значение, можно определить составное повторяющееся звено и описать строение цепи полимера. Так, при $\text{R} = \text{CH}_3$ указанной формуле соответствует полипептид — поли- α -аланин. Однако большинство природных белков содержит остатки 23 аминокислот в характерном для каждого белка порядке, и написание их общей формулы $[-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}-]_n$ является условным, так как значения R различны, а вариантов сочетания мономерных остатков $-\text{NHCH}(\text{R})\text{CO}-$ бесчисленное множество. В настоящее время расшифрована структура ряда простейших белков — инсулина, рибонуклеазы, миоглобина и некоторых других.

При полимеризации циклического эфира



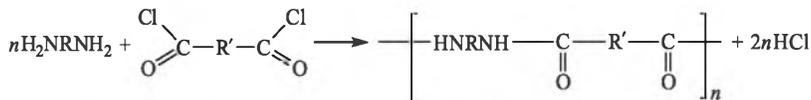
мономерное звено цепи образующегося полимера также совпадает с составным повторяющимся звеном и по химическому составу соответствует составу исходного мономера.

При поликонденсации аминокислоты



мономерное звено также совпадает с составным повторяющимся звеном цепи, но по химическому составу отличается от исходного мономера.

Поликонденсацией молекул двух мономеров — диамина и дихлорангидрида дикарбоновой кислоты

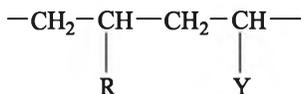


получают макромолекулы регулярно построенного полимера; они содержат составные звенья двух типов (HNRNH и COR'CO), вместе образующих составное повторяющееся звено, построенное из двух различных мономерных звеньев.

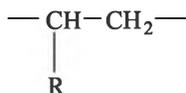
Если цепь построена из составных звеньев



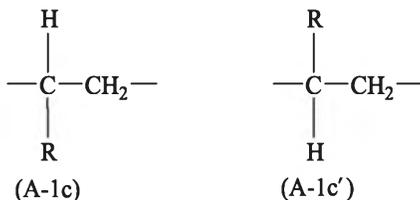
то при статистическом их соединении полимер будет нерегулярным, в нем можно выделить множество составных звеньев, но невозможно определить составное повторяющееся звено. В случае чередования указанных составных звеньев образуется регулярно построенная макромолекула с составным повторяющимся звеном



Важным понятием химии и физики ВМС является **конфигурационное основное звено**. Это понятие связано с пространственным расположением образующих составное повторяющееся звено атомов и радикалов. В молекуле регулярного полимера А составное повторяющееся звено



а конфигурационными основными звеньями являются

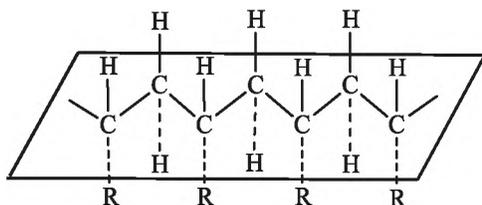


Эти два конфигурационных основных звена энантиомерны друг другу, т.е. одно является зеркальным отображением другого в плоскости, проходящей через связи, образующие основную цепь.

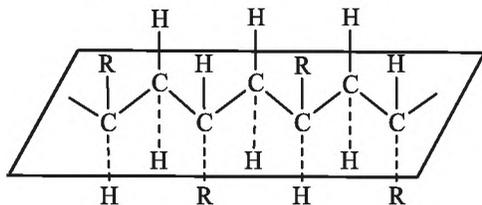
Если пространственное расположение атомов в составном повторяющемся звене известно, оно является одновременно и конфигурационным основным звеном.

При соединении в цепи только звеньев А-1с или А-1с' полимер является *изотактическим*; при чередовании этих звеньев полимер будет *синдиотактическим*. Эти полимеры называют *стереорегулярными*. Ниже приведены их схематические изображения, полученные в предположении, что основная цепь располагается в очерченной плоскости, а заместители — выше или ниже ее:

изотактический полимер



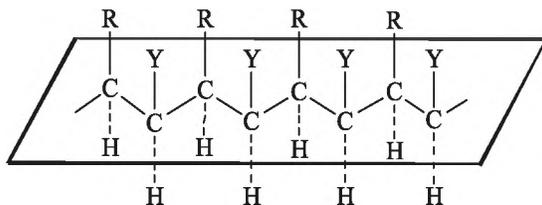
синдиотактический полимер

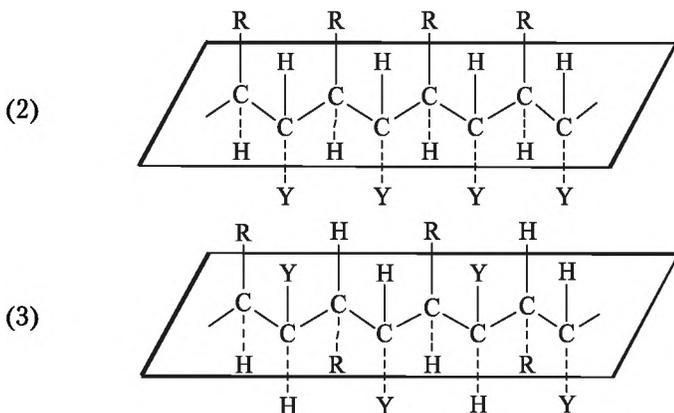


Тактические полимеры, т.е. регулярные полимеры, строение молекул которых может быть представлено единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев одного типа, могут быть синтезированы и из дизамещенных мономеров типа $\text{CHR}=\text{CHY}$.

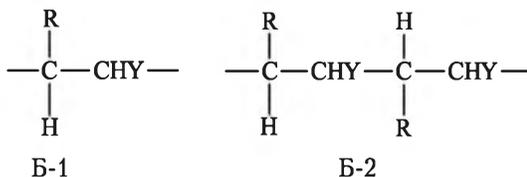
В этом случае возможно образование трех типов стереорегулярных полимеров: *эритро-* (1) и *трео-* диизотактических (2) и ди-синдиотактического (3), схематическое строение которых представлено ниже:

(1)





Однако возможны случаи, когда известна конфигурация только одного центра основной цепи в каждом составном повторяющемся звене, как в звеньях Б-1 и Б-2:



Полимеры, построенные из повторяющихся конфигурационных звеньев Б-1, являются изотактическими, а из звеньев Б-2 — синдиотактическими, но оба они не являются стереорегулярными, так как конфигурация асимметрического центра $-\text{CHY}-$ не определена. Следовательно, стереорегулярный полимер всегда является тактическим, но тактический — не всегда стереорегулярен, так как в тактическом полимере не обязательно знание конфигурации всех центров стереоизомерии.

1.1.2. Структурно-химические формы полимерных молекул

Составные звенья полимерных молекул могут быть соединены в цепи различным образом, формируя разнообразные структурные виды макромолекул (рис. 1.1). Различают их следующие основные типы:

- линейные одנותяжные;
- линейные квазиодנותяжные;
- макроциклические полимерные молекулы;
- линейные двутяжные;



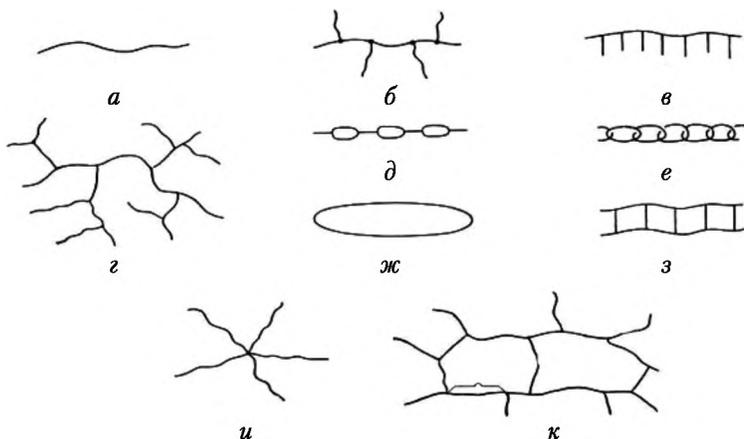


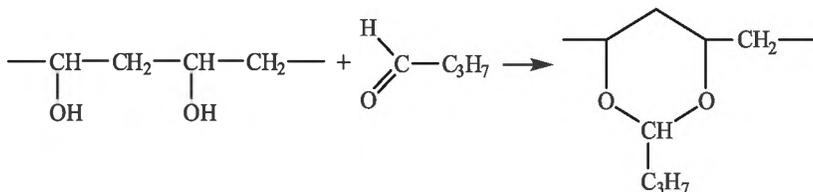
Рис. 1.1. Схематическое изображение строения различных структур полимерных молекул:

a — линейные однотожные; *б* — разветвленные; *в* — гребнеобразные; *г* — разветвленные со многими ветвлениями; *д* — линейные циклоцепные; *е* — катенановые (цепи из завешенных друг в друга колец); *ж* — макроциклические; *з* — линейные двухтожные (лестничные); *и* — звездообразные; *к* — трехмерные (сшитые)

- катенановые циклоцепные полимеры, макромолекулы которых построены из сцепленных друг с другом колец (аналогично металлическим цепям);

- разветвленные макромолекулы;
- сшитые или трехмерные макромолекулы.

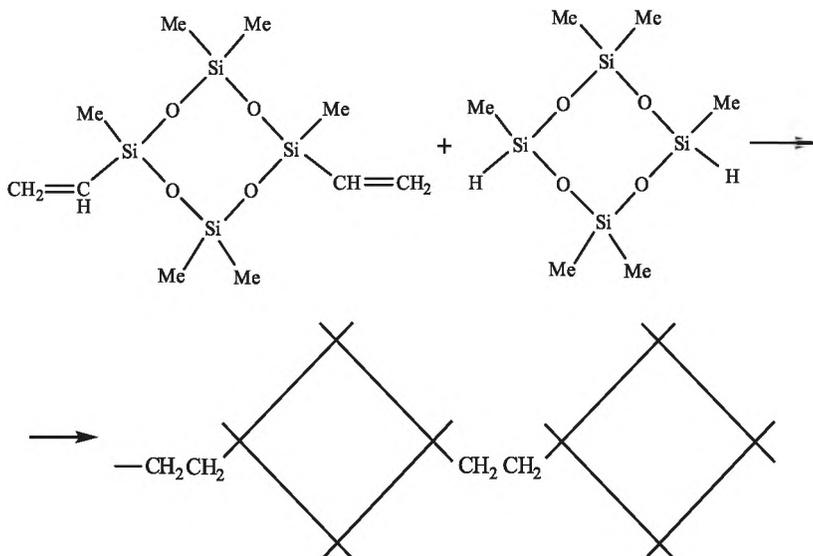
Соединенные последовательно составные повторяющиеся звенья формулы $-N(R)CH_2-$ образуют, как правило, **линейные однотожные цепи**. Если *R* будет достаточно длинным, то такие линейные однотожные полимеры называют **гребнеобразными** (рис. 1.1, *в*). К числу линейных однотожных относят также полимеры циклоцепной структуры, синтезируемые различными способами. Так, при обработке поливинилового спирта масляным альдегидом получают поливинилбутираль:



Цепи этого полимера построены из чередующихся замещенных диоксановых циклов, соединенных в положении 4,6-метилновыми мостиками.

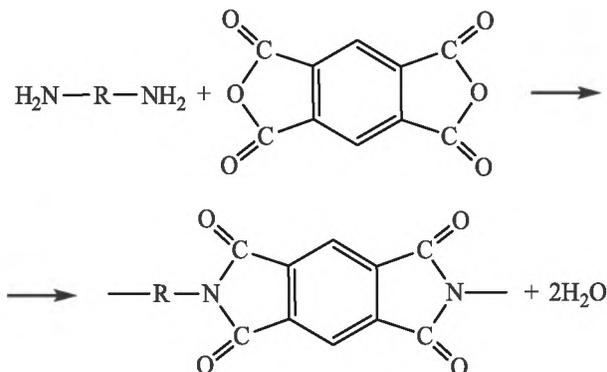


Реакцией гидридного полиприсоединения дивинил- и дигидрид-циклотетрасилоксанов синтезируют циклоцепные карбосилоксановые полимеры, также относимые к линейным одנותяжным:

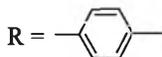


Следовательно, к одנותяжным относятся и циклоцепные полимеры, в которых циклические структуры разделены хотя бы одной простой связью.

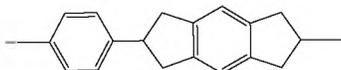
Линейными циклоцепными полимерами одנותяжного типа являются многочисленные полигетероарилены — полиимиды, полибензоксазолы, полибензимидазолы и др. Так, при поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами получают полиимиды:



В молекуле этого полимера даже при



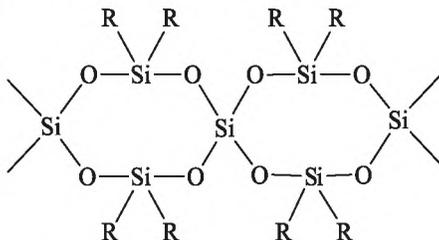
или любом другом циклическом радикале конденсированные системы из двух пятичленных гетероциклов и одного фенильного оказываются разделенными с циклом исходного диамина связью С–N. Схематически полимерную молекулу поли-*n*-фениленпиромеллитимида можно изобразить следующим образом:



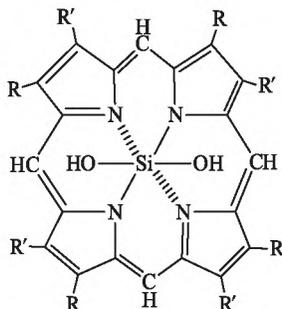
К **квазиоднотяжным линейным** относят полимеры, которые состоят из последовательности циклических и конденсированных циклических структурных элементов, связанных друг с другом только одним общим атомом:



где М — четырехвалентный элемент. Примером являются полисилоксаны спироциклической структуры:



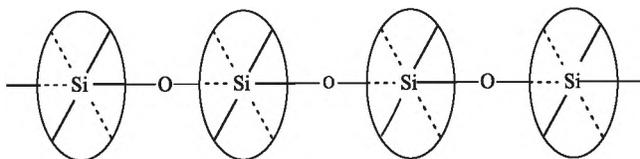
Однотяжными линейными полимерами являются и продукты поликонденсации кремнийорганического дигидроксипроизводного порфирина:



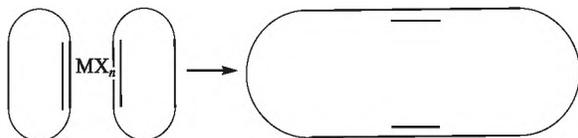
(R и R'—H или органические радикалы).



Структура образующейся макромолекулы подобна нанизан- ным на одну ось кольцам, что схематически изображено ниже:

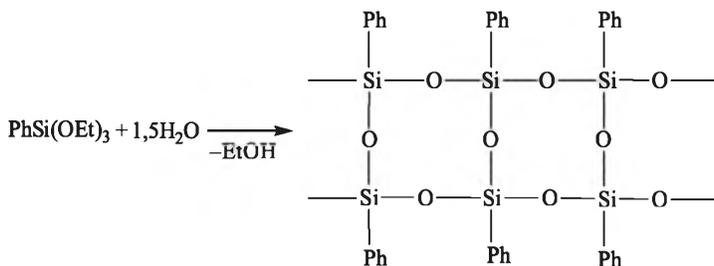


Макроциклические полимеры могут быть получены реакциями полимеризации и поликонденсации. Наиболее типичным приме- ром их синтеза является реакция метатезиса циклоолефинов:



(MX_n — галогениды вольфрама или других металлов). Молеку- лярная масса образующихся циклических полиенов превышает несколько десятков тысяч.

Из **лестничных двухтяжных** полимеров наиболее доступны кремнийорганические высокомолекулярные соединения. Так, при гидролитической поликонденсации фенилтриэтоксисилана в специальных условиях синтезирован лестничный полифенил- силоксан с молекулярной массой более 1 млн:



Разветвленные полимеры образуются в реакциях как поли- меризации, так и поликонденсации. На рис. 1.1, б узлы ветвлений для наглядности показаны точками. Существуют различные типы разветвленных полимеров, например «древовидной» структуры (рис. 1.1, з), когда боковые ветви многократно разветвляются. Раз- ветвленные полимеры, у которых основная и боковые цепи имеют звенья одинаковой химической природы, называют также **приви- тыми** полимерами.

Полимеры, в которых линейные макромолекулы соединены друг с другом посредством химических связей различной приро-



ды, называют *сшитыми*. Поперечные химические связи могут формироваться как при реакции полимерообразования, так и при химической обработке заранее синтезированного линейного полимера. В зависимости от метода синтеза сшитых полимеров и выбранных условий поперечные связи могут иметь различную длину и густоту. При достаточно большом числе поперечных сшивок образуется сетчатый или трехмерный полимер, в котором все линейные макромолекулы соединены друг с другом и образуют одну гигантскую молекулу (рис. 1.2).

Для оценки частоты сшивки обычно используют среднее значение молекулярной массы отрезка цепи между узлами сшивки M_c . Для количественной характеристики сетчатых полимеров также применяют следующие параметры:

n_c — число молей активных цепей в единице объема сшитого полимера (моль/см³);

N_c — концентрация активных цепей в единице объема сшитого полимера;

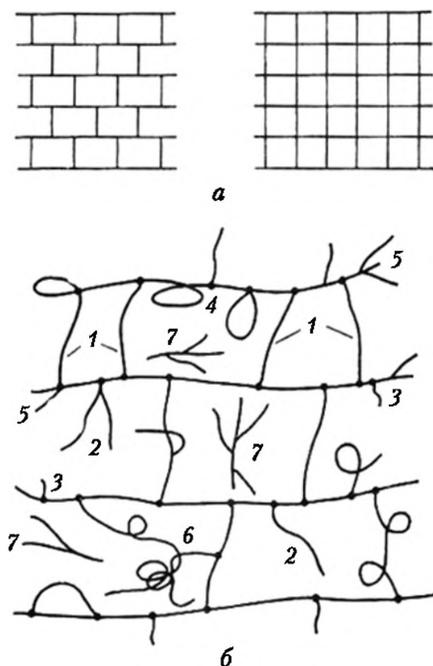


Рис. 1.2. Типы сшитых полимерных структур:

a — совершенные сетки; *b* — реальные сетки; 1 — активные цепи; 2 — неактивные цепи; 3 — небольшие ответвления; 4 — петли; 5 — короткие свободные концы; 6 — захлесты; 7 — золь-фракция



v_c — число молей активных цепей в образце;

\bar{V}_c — эффективный молярный объем активных цепей.

Все указанные параметры связаны между собой следующими соотношениями: $N_c = \frac{N_A}{2M_c}$ (для 1 г сшитого полимера) или $N_c = \frac{N_A}{2\bar{V}_c}$ (для 1 см³ сшитого полимера);

$$n_c = \frac{N_c}{N_A} = \frac{\rho_2}{M_c} = \frac{1}{V_c} = \frac{v_c}{V_2},$$

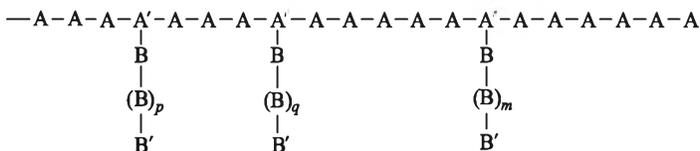
где N_A — постоянная Авогадро; ρ_2 — плотность полимера; V_2 — объем сухого сшитого полимера.

Если различные типы полимерных молекул получены на основе двух или более мономеров (см. рис. 1.1 и 1.2), то они являются сополимерами. Различают статистические, чередующиеся, привитые и блок-сополимеры.

Статистические сополимеры характеризуются произвольным распределением звеньев исходных сомономеров по макромолекуле; в случае **чередующихся сополимеров** имеет место строго регулярное чередование по цепи звеньев, образованных исходными мономерами А и В: $-A-B-A-B-A-B-A-B-$, или $-(AB)_n-$.

Как следует из последней формулы, чередующиеся сополимеры можно считать гомополимерами, в которых повторяющееся звено состоит из одинаковым образом связанных остатков исходных мономеров.

Строение **привитого сополимера**, синтезированного прививкой к цепи полимера $-(A)_n-$ цепей мономера В, схематически представлено ниже:



Химическое строение звена $-A-$ после присоединения к нему цепи из звеньев $-B-$ изменяется, поэтому в схеме строения привитого сополимера это звено обозначено A' , так же как и концевое звено привитых цепей B' . К боковым цепям из звеньев В можно привить цепи, образованные третьим мономером; методом последовательной прививки получают многократно привитые сополимеры.

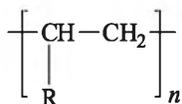
Макромолекулы **блок-сополимеров** построены из химически связанных последовательностей звеньев, образованных каждым из сомономеров: $-(A)_n-(B)_m-(A)_p-(B)_q-$.

Блок-сополимеры могут содержать два и более блоков различных типов.



1.1.3. Молекулярная масса (относительная молекулярная масса) полимера

Важнейшей характеристикой полимеров является размер их макромолекул. По рекомендации ИЮПАК основным критерием размера макромолекул является их *степень полимеризации*¹ — коэффициент n в общей формуле полимера



Строго определенную и одинаковую для каждого конкретного полимера длину имеют только макромолекулы таких природных ВМС, как белки или нуклеиновые кислоты. Синтетические полимеры характеризуются неоднородностью по размерам цепных молекул, называемой полидисперсностью (полимолекулярностью). Поэтому размер их молекул определяют усредненной величиной — средней степенью полимеризации \bar{n} , рассчитанной из соотношения $\bar{n} = \bar{M}/M_m$, где \bar{M} — средняя молекулярная масса полимера; M_m — молекулярная масса составного повторяющегося звена.

В связи с переходом на систему единиц СИ, в соответствии с которой термин «вес» заменен на термин «масса», возникли некоторые трудности в соответствующей терминологии и для полимеров. В настоящее время ИЮПАК рекомендует применять два основных термина:

Молярная масса (символ M) — масса вещества, деленная на его количество. Молярную массу обычно выражают в г/моль или кг/моль.

Относительная молекулярная масса (символ M_r) — отношение средней массы вещества согласно его формуле к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса (или молекулярный вес) — безразмерная величина, не связанная с какими-либо единицами измерения. В настоящем учебнике в основном использован термин «молекулярная масса» как эквивалент термина «относительная молекулярная масса».

Если молярная масса имеет размерность г/моль, то ее значения совпадают с относительной молекулярной массой M_r (индекс r можно опустить, что сделано в настоящем учебнике).

Значения средней степени полимеризации одного и того же полимера будут различными в зависимости от способа усреднения при экспериментальном определении молекулярной массы.

¹ В русскоязычной научной литературе по полимерам вместо термина «степень полимеризации» часто применяют термин «коэффициент полимеризации», что бы избежать соответствующей аналогии с математическим понятием «степень».



Среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n представляет собой отношение массы полимера W к общему числу его макромолекул:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (1.1)$$

где N_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

Это соотношение можно представить в виде

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum (f_i/N_i)}, \quad (1.2)$$

где f_i — массовая доля молекул с молекулярной массой M_i :

$$f_i = \frac{M_i N_i}{\sum N_i M_i}.$$

Усреднение в случае \bar{M}_n проводят в соответствии с числовой долей молекул той или иной молекулярной массы.

Среднемассовую молекулярную массу вычисляют из соотношения

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i. \quad (1.3)$$

Как следует из уравнения (1.3), усреднение в случае \bar{M}_w проводят в соответствии с массовым вкладом фракций различной молекулярной массы, при этом больший вклад в \bar{M}_w вносят высокомолекулярные фракции в связи с их более высокой массовой долей.

Так как $f_i = c_i/c$, где c_i — масса молекул с молекулярной массой M_i , а c — суммарная масса всех макромолекул ($c_i = N_i M_i$, а $c = \sum c_i = \sum N_i M_i$), уравнение (1.3) можно переписать в виде

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}. \quad (1.4)$$

z-Средняя молекулярная масса. Еще одним средним значением молекулярной массы, которое используют для интерпретации поведения макромолекул в растворах и в расчетах молекулярно-массового распределения, является так называемая z-средняя молекулярная масса \bar{M}_z , определяемая из выражения

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}. \quad (1.5)$$

С учетом приведенных выше соотношений между c_i и N_i уравнение (1.5) можно записать следующим образом:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i}. \quad (1.6)$$



Как следует из формул (1.5) и (1.6), высокомолекулярные фракции оказывают на \bar{M}_z даже большее влияние, чем на средне-массовую молекулярную массу.

Аналогично могут быть рассчитаны средние значения молекулярных масс и других порядков усреднения \bar{M}_p :

$$\bar{M}_p = \frac{\sum N_i M_i^q}{\sum N_i M_i^{q-1}}. \quad (1.7)$$

При $q = 1$ выражение (1.7) переходит в выражение (1.1) (среднечисловая молекулярная масса), при $q = 2$ — в выражение (1.4) (для \bar{M}_w), а при $q = 3$ — в выражение (1.6) (для \bar{M}_z). Однако на практике молекулярные массы более высоких порядков усреднения ($q \geq 4$) используют редко.

Средневязкостную молекулярную массу вычисляют из соотношения

$$\bar{M}_\eta = \left[\frac{\sum M_i^{1+a} N_i}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} = [\sum M_i^a f_i]^{1/a},$$

где a — экспериментально определяемая константа.

В случае моодисперсного полимера, состоящего из молекул строго одинаковой длины, $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_\eta = \bar{M}_z$.

Для полидисперсного полимера всегда $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$, так как \bar{M}_z и \bar{M}_w более чувствительны к содержанию высокомолекулярных фракций, а \bar{M}_n — низкомолекулярных. Поясним это на примере расчета \bar{M}_n и \bar{M}_w для гипотетического полимера, содержащего 99% молекул с молекулярной массой 100 000 и по 1% молекул значительно меньших размеров:

- при молекулярной массе низкомолекулярной фракции 10 000 $\bar{M}_n = 91\,740$; $\bar{M}_w = 99\,100$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,08$;

- при молекулярной массе низкомолекулярной фракции 1000 $\bar{M}_n = 50\,250$; $\bar{M}_w = 99\,010$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,97$;

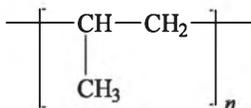
- при молекулярной массе низкомолекулярной фракции 100 $\bar{M}_n = 9100$; $\bar{M}_w = 99\,000$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 10,90$.

Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n принято за коэффициент полидисперсности. Для полимеров с одинаковыми размерами молекул $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$. Однако близкое к единице значение этого отношения не подразумевает высокой степени однородности полимера по молекулярной массе. Так, для гипотетического полимера, состоящего из смеси только 50- и 100-меров, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05$ соответствует 18%-ному содержанию 50-меров.

1.2. Номенклатура полимеров

Основная задача номенклатуры любого класса химических веществ заключается в установлении такого систематического названия соединения, которое полностью отражало бы его химическое строение. В отличие от низкомолекулярных органических и неорганических соединений для ВМС такая задача в большинстве случаев невыполнима.

Обратимся снова к полимеру общей формулы (А), которая при $R = \text{CH}_3$ будет соответствовать полипропилену



Название «полипропилен» не отражает состава полимера, так как оно относится к веществу, степень полимеризации которого может изменяться в широких пределах и является для данного образца средней величиной. Это название не отражает также и химического строения, ибо в цепи полимера мономерные звенья могут быть соединены различным образом («голова к хвосту», «голова к голове» и т.п.), могут иметь различную конфигурацию, а макромолекулы его могут быть линейными или разветвленными, могут включать некоторое число других звеньев, а также содержать различные концевые группы, которые вообще в названии не фигурируют.

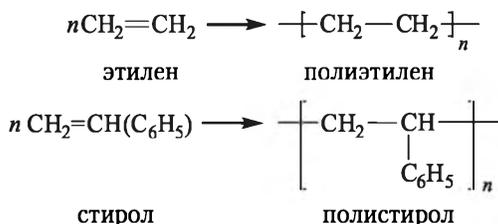
В отличие от полипропилена строение молекулы белка инсулина точно установлено: она состоит из 51 остатка 16 различных аминокислот, образующих две цепи (30 и 21 остаток в каждой) и соединенных в двух местах дисульфидными мостиками, при этом положение каждого остатка известно, как и места соединений цепей. Этой молекуле уже можно дать систематическое название, отвечающее его структуре.

До недавнего времени в химии и физике полимеров успешно применяли рациональную номенклатуру, в основу которой было положено название исходного мономера или мономерного звена, образующего макромолекулу. В 1974–1983 гг. Комиссией по номенклатуре макромолекул ИЮПАК разработаны рекомендации по систематическому названию регулярных линейных однотожных и квазиоднотожных органических и неорганических полимеров, а также сополимеров.



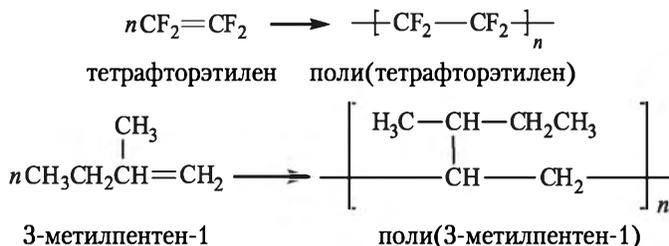
1.2.1. Рациональная номенклатура

Самым простым исторически оформившимся способом названия полимеров является вариант, основанный на названии исходного мономера с приставкой поли-:

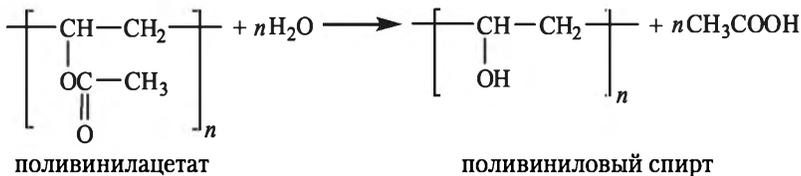


Эта система особенно удобна для полимеров, синтезируемых на основе одного мономера.

Если молекула мономера содержала один или несколько заместителей, то после приставки поли- обычно ставили скобки:



Некоторые полимеры называли по их гипотетическим мономерам, например поливиниловый спирт, получаемый гидролизом поливинилацетата:



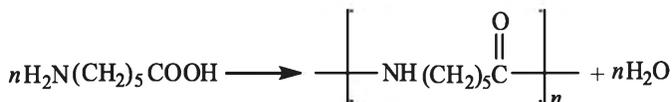
Как известно, виниловый спирт — неустойчивая енольная форма ацетальдегида.

Формальные несовершенства этой системы названия полимеров выявились уже давно. Например, получаемый полимеризацией формальдегида полимер называли полиформальдегидом:

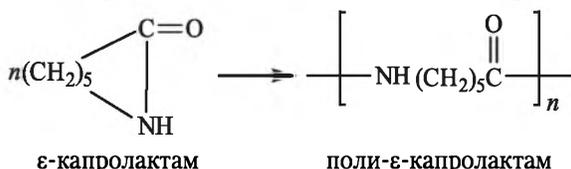


хотя в составе повторяющегося мономерного звена нет альдегидных групп.

Аналогично при поликонденсации 6-аминокапроновой кислоты образуется полимер, который называли поли(6-аминокапроновой кислотой):

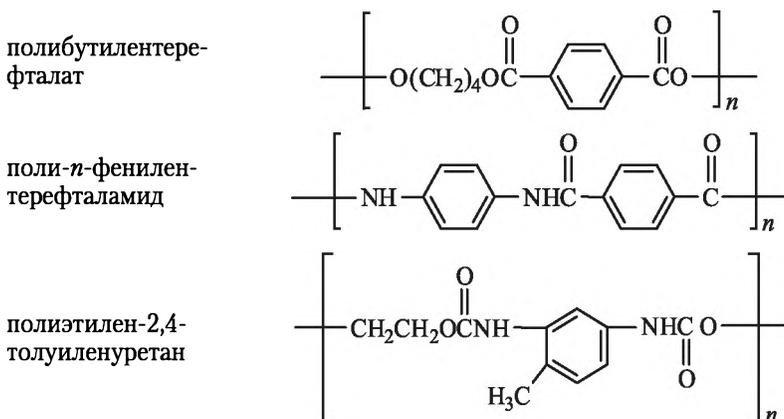


Тот же полимер, синтезируемый полимеризацией циклического лактама (ϵ -капролактама), называли поли- ϵ -капролактан:

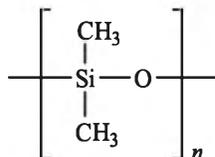


Однако кроме формальных недостатков указанная система названий не дает возможности оценить состав и строение макромолекул. Она неприменима к полимерам, получаемым на основе двух мономеров, а также к сополимерам.

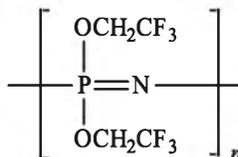
Поэтому существенным вкладом в развитие рациональной номенклатуры явился переход к названиям, основанным на химическом строении мономерного звена. В рамках этой номенклатуры название полимера складывается из приставки поли- и заключенного в скобки названия структурной повторяющейся группы, которая определяет собой класс полимера: сложный эфир, амид, уретан. Ниже приведены примеры названий (скобки после приставки поли-, как это часто практикуется, опущены):



полидиметилсилоксан



поли-бис(трифторэтокси)фосфазен

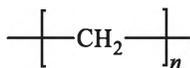


Такое рациональное, систематическое название полимеров давало представление об основном повторяющемся мотиве структуры их молекул, т.е. формула и название полимера соответствовали некоей идеализированной структуре реального вещества.

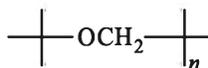
Дальнейшее развитие номенклатура полимеров получила в правилах по номенклатуре некоторых типов ВМС, утвержденных Международным союзом по теоретической и прикладной химии.

1.2.2. Номенклатура регулярных линейных однотожных органических полимеров

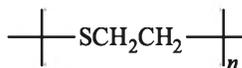
Номенклатура регулярных линейных однотожных полимеров, предложенная ИЮПАК, основана на выделении и названии составного повторяющегося звена (СПЗ), многократным повторением которого образован полимер. Если длина цепи не указана, полимер называют присоединением приставки поли- к названию СПЗ, данному, по возможности, в соответствии с правилами номенклатуры органических соединений. Так, если повторяющееся звено называется АВС, то соответствующий полимер называют полиАВС:



полиметилен



полиоксиметилен



политиоэтилен

В случае известной длины цепи, что встречается в основном только у олигомеров, вместо приставки поли- используют греческое название числа повторяющихся СПЗ: например, $(\text{---ABC---})_{14}$ – тетрадекаАВС. Если известны концевые группы, то они указываются перед названием СПЗ после греческих букв α (первая концевая группа) и ω (последняя концевая группа). Например, $\text{CH}_3\text{---}[\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}]_8\text{---OH}$: α -метил- ω -гидроксиоктаоксиэтилен.

Чтобы назвать полимер в соответствии с номенклатурой ИЮПАК, необходимо придерживаться следующей последователь-

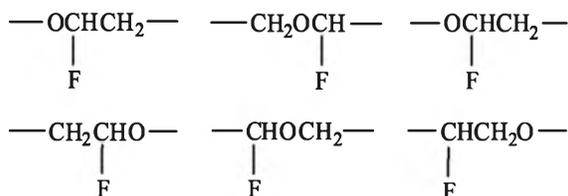


ности действий: 1) идентифицировать СПЗ; 2) ориентировать СПЗ должным образом; 3) назвать СПЗ.

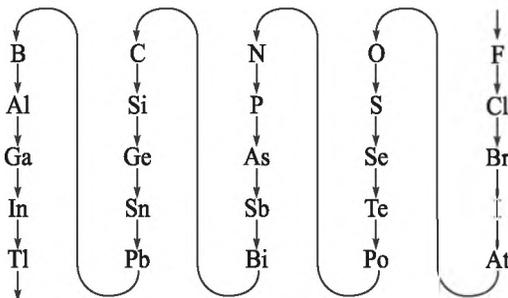
В приведенных выше примерах идентификация СПЗ не вызывает трудностей вследствие простого строения цепей. В более сложных случаях необходимо написать длинный участок макромолекулы и из него выбрать все возможные СПЗ. Для большинства полимеров существует много вариантов написания составного повторяющегося звена. Так, для фторпроизводного полиоксиэтилена



составное повторяющееся звено может быть записано шестью разными способами:



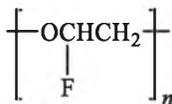
По номенклатуре ИЮПАК выбор единственной структуры для записи формулы полимера базируется на определении старшинства в расположении атомов и группировок. Согласно этому правилу старшинство в периодической таблице Д. И. Менделеева уменьшается сверху вниз в группах и справа налево — в периодах. Ниже схематически изображена часть таблицы, в которой самым «старшим» будет фтор, а самым «младшим» — таллий:



При выборе СПЗ с учетом старшинства сначала выбирают последовательность атомов в основной цепи; для полимера В это будет —О—С—С— (кислород старше углерода). Затем необходимо расположить заместители у атомов основной цепи: замещенные атомы выбранной последовательности записывают раньше, а заместители, если их несколько, в названии СПЗ располагают так-



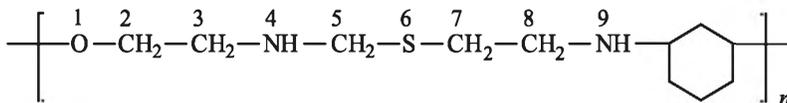
же с учетом старшинства. Поэтому правильное написание формулы полимера В будет



а название — поли[окси(1-фторэтилен)].

Название сложнопостроенных СПЗ образуется из названий наибольших из возможных подзвеньев, расположенных в порядке старшинства слева направо. Подзвенья с двумя свободными валентностями располагаются по старшинству в следующем порядке, который определяет выбор первого подзвена: 1) гетероциклы; 2) цепи, содержащие гетероатомы; 3) карбоциклы; 4) цепи, содержащие только атомы углерода.

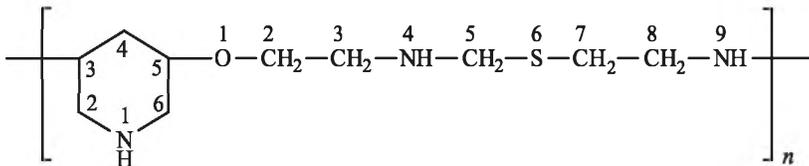
Для полимера



систематическое название будет следующим: поли окси этилен имино метилен тио этилен имино 1,3 циклогексен (здесь и далее для наглядности между составными частями названия оставлены пробелы; обычно название пишут слитно).

Этому же полимеру в соответствии с принятой в органической химии заместительной номенклатурой можно дать и другое название: линейную часть цепи СПЗ представляют состоящей полностью из атомов углерода с соответствующей заменой части их гетероатомами O, N, S; эта замена в названии отражается приставками окса-, азо- и тиа- и цифрами, указывающими положение соответствующего гетероатома: поли-1-окса-6-тиа-4,9-диазононаметилен-1,3-циклогексен.

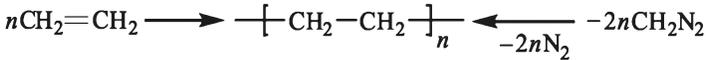
Замена в этом СПЗ циклогексанового радикала на 3,4-пиперидиновое кольцо приведет к изменению порядка подзвеньев: как следует из вышеприведенного ряда, пиперидиновый цикл будет самым старшим в формуле СПЗ. Поэтому она запишется так:



а название полимера будет поли 3,5 пиперидино окси этилен имино метилен тиа этилен имин или (по заместительному варианту) поли-3,5-пиперидино-1-окса-6-тиа-4,9- диазононаметилен.



В отличие от рациональной номенклатуры название СПЗ по систематической номенклатуре не связано с происхождением полимера. Например, две нижеприведенные различные реакции приведут к образованию одного и того же полимера:



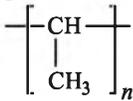
По рациональной номенклатуре в соответствии с основным способом синтеза полимера (полимеризация этилена) его называют полиэтилен. Как назвать этот полимер, синтезируемый путем разложения диазометана, по рациональной номенклатуре? Единственно правильным будет систематическое название, не зависящее от метода синтеза и учитывающее только строение СПЗ, — полиметилен.

Кроме старшинства номенклатурная система ИЮПАК при идентификации СПЗ, состоящего из нескольких частей, требует, чтобы названия частей состояли из наибольшего числа атомов и групп атомов и наибольшего числа заместителей.

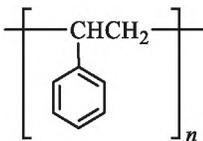
Так, продукт полимеризации бутадиена-1,3

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ следует записывать $\left[\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$ и в соответствии с этой записью называть поли-1-бутенилен. Альтернативное название полибутенилен-2 для часто применяемой на практике формулы $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ неточно, так как двойная связь «старше» одинарной. Другое название продукта полимеризации бутадиена — поливинилэтилен; оно верно передает строение СПЗ, но не удовлетворяет требованию об «охвате» названием максимально возможного числа атомов основной цепи.

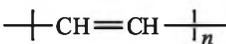
С учетом этих же требований названы и нижеприведенные полимеры:



полиэтилиден (а не полиметилметилен);



поли-1-фенилэтилен (а не полибензилиденметилен или поли-1-фенилдиметилен);

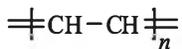


поливинилен (а не полиэтанндилиден).

В первых двух примерах названия, приведенные в скобках, не удовлетворяют правилу включения в название максимального числа атомов и групп, а в последнем не выполняется правило о том, что СПЗ для линейных регулярных полимеров должно



представлять собой группу с двумя свободными валентностями. Действительно, в случае полиэтилендилидена



повторяющееся звено будет четырехвалентным¹.

В табл. 1.2 приведены систематические названия некоторых наиболее широко используемых полимеров; для них правило ИЮПАК допускает применение и укоренившихся названий по рациональной номенклатуре.

Таблица 1.2

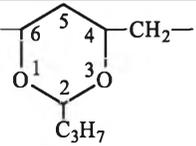
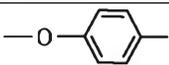
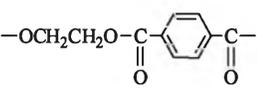
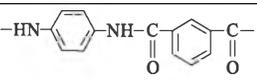
Названия некоторых регулярных линейных полимеров

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полиэтилен	Полиметилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полипропилен	Полипропилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизобутилен	Поли-1,1-диметилэтилен
$-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	Полибутадиен	Поли-1-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизопрен	Поли-1-метил-1-бутенилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полистирол	Поли-1-фенилэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Полиакрилонитрил	Поли-1-цианоэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Поливиниловый спирт	Поли-1-гидроксиэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Поливинилацетат	Поли-1-ацетоксиэтилен

¹ Если СПЗ по требованию старшинства расположения атомов и групп начинается с более предпочтительного радикала, например гетероциклического, то СПЗ может быть и более, чем двухвалентным.



Окончание табл. 1.2

Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
	рациональной	систематической
$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Поливинилхлорид	Поли-1-хлорэтилен
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{—CCH}_2\text{—} \\ \\ \text{F} \end{array}$	Поливинилиденфторид	Поли-1,1-дифторэтилен
$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	Политетрафторэтилен	Полидифторметилен
$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Полиметилакрилат	Поли-1-метоксикарбонилэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Полиметилметакрилат	Поли-1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен
	Поливинилбутираль	Поли-(2-пропил-1,3-диоксан-4,6-диил)метилен
$\text{—OCH}_2\text{—}$	Полиформальдегид	Полиоксиметилен
$\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$	Полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль	Полиоксиэтилен
	Полифениленоксид	Поли-окси-1,4-фенилен
	Полиэтилентерефталат	Полиоксиэтиленоксистерефталоил (полиоксиэтиленокси-1,4-диоксофенилен)
$\text{—HN(CH}_2)_5\text{C(=O)—}$	Поли-ε-капроамид	Полиимино-(6-оксогексаметилен)
$\text{—HN(CH}_2)_6\text{NHC(=O)(CH}_2)_4\text{C(=O)—}$	Полигексаметиленадипамид	Полиимино-(1,6-диоксогексаметилен)-иминогексаметилен или полиадипоилиминогексаметилен
	Поли- <i>p</i> -фениленизофталамид	Полиимино-(1,3-диоксофенилен)-1,4-иминофенилен или поли[имино(изофталоил)-1,4-иминофенилен]

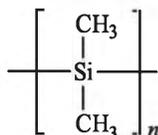


1.2.3. Номенклатура регулярных линейных однотяжких и квазиоднотяжных неорганических и элементоорганических полимеров

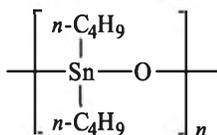
В случае рациональной номенклатуры название полимеров с неорганической главной цепью макромолекул складывается из следующих элементов:

- приставки поли-;
- числа и названия боковых радикалов, присоединенных к каждому из атомов основной цепи;
- корневых названий элементов, образующих основную цепь;
- суффикса, указывающего на характер связи между элементами основной цепи (-ан — одинарная связь, -ен — двойная, -ин — тройная).

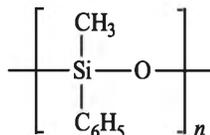
Порядок старшинства элементов в цепи — противоположный приведенному на с. 31. Первым называют корневое слово самого электроположительного элемента, а далее корневые слова элементов располагаются в порядке уменьшения их электроположительности. Эти правила легко понять из следующих примеров (для наглядности между составными частями названий оставлены интервалы):



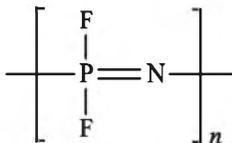
поли ди метил сил ан



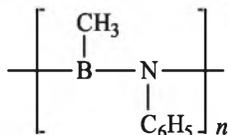
поли ди-*n*-бутил станн окс ан



поли метил фенил сил окс ан
(в случае разных радикалов у одного атома их названия дают в алфавитном порядке)

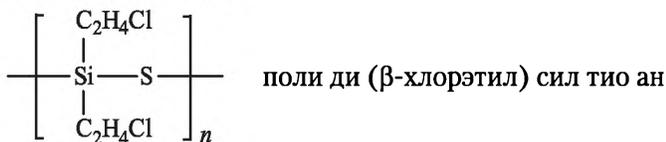
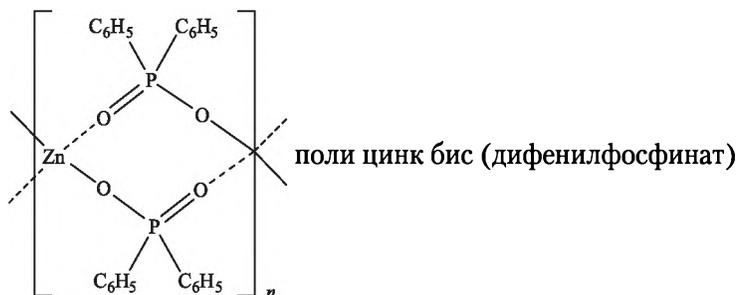


поли дифтор фосф аз ен



поли-В-метил-*N*-фенил бор аз ан





Тривиальные или полусистематические названия неорганических и элементоорганических полимеров можно использовать в тех случаях, когда они понятны, недвусмысленны и однозначно определяют строение высокомолекулярного соединения.

В соответствии с опубликованными в 1984 г. рекомендациями Комиссии ИЮПАК [4] номенклатура неорганических (элементоорганических) и координационных полимеров опирается на те же основные принципы, что и номенклатура регулярных однопольных органических полимеров. В соответствии с этими правилами их название складывается из приставки поли- и помещенного в квадратные скобки названия составного повторяющегося звена. Если нужно указать на наличие определенного числа СПЗ, вместо приставки поли- может быть использована нужный численный префикс, например додека-СПЗ. Если оба эти правила в названии соблюдены, то линейный полимер обозначается перед названием приставкой *катена-*, например *катена-поли-СПЗ*.

Основным в номенклатуре неорганических и элементоорганических полимеров является выбор СПЗ из различных возможных вариантов последовательностей соединения составных фрагментов с учетом их старшинства. Самое старшее составное звено, с которого должно начинаться СПЗ неорганического или координационного полимера, должно содержать один или более центральных атомов. Мостиковые группы между центральными атомами не могут быть старшими звеньями.



Старшим из двух или более центральных атомов в СПЗ будет тот, который находится последним в представленном на с. 31 варианте периодической таблицы (как и в случае рациональной номенклатуры, этот порядок противоположен тому, который принят для органических полимеров).

В табл. 1.3 сопоставлены рациональные и систематические названия некоторых неорганических элементоорганических и координационных полимеров.

Таблица 1.3

Названия некоторых регулярных элементоорганических и неорганических полимеров

№ п/п	Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
		рациональной	систематической
1	$\left[\text{---S---} \right]_n$	Полимерная сера	<i>Катена</i> -поли[сера]
2	$\left[\text{---Se---} \right]_n$	Полимерный селен	<i>Катена</i> -поли[селен]
3	$\left[\text{---NS---} \right]_n$	Полимерный нитрид серы	<i>Катена</i> -поли[азот-μ-тио]
4	$\left[\text{---Ag---NC---} \right]_n$	Полимерный нитрил серебра	<i>Катена</i> -поли[серебро-μ-(циано N:C)]
5	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{---Au---F---} \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$	Полимерное трифтор-золото	<i>Катена</i> -поли[дифтор-золото-μ-фтор]
6	$\left[\begin{array}{c} n\text{-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Полиметил- <i>n</i> -гексил-силан	<i>Катена</i> -поли[метил- <i>n</i> -гексил кремний]
7	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Sn---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Полидиметилстаннан	<i>Катена</i> -поли[диметил олово]
8	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Полидиэтилсилоксан, поли[окси(диэтилсилилен)]*	<i>Катена</i> -поли[(диэтилкремний-μ-оксо)]



Окончание табл. 1.3

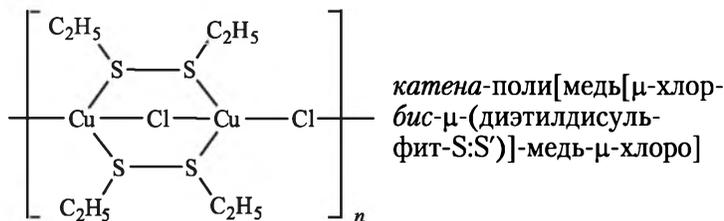
№ п/п	Формула СПЗ	Название по номенклатуре	
		рациональной	систематической
9		Поли-бис-трифторэтоксифосфазен, поли[нитрило-бис-(трифторэтоксифосфоранилиден)]*	Катена-поли[бис-трифторэтоксифосфор-μ-нитрило]
10		Полидихлорфосфазен, поли[нитрилодихлорфосфоранилиден]*	Катена-поли[дихлорфосфор-μ-нитрило]
11		Поли-1,1-дифтор-2,2-диметил дисилан-1,2-диил (старшим является фрагмент с боковой группой, предпочтительной по латинскому алфавиту)	Катена-поли[дифтор-кремнийдиметилкремний]
12		Поли-бор-диметилазан	Катена-поли[(дигидробор)-μ-(диметил-амидо)]
13		Полимерный тиоцианит триметилолова	Катена-поли[(триметил-олово)-μ-(тиоцианатоS:N)]
14		Поли-бис-дифенилфосфинат кобальта	Катена-поли[кобальт-бис-μ-[дифенилфосфинато(1-)-O:O]]

* Названия в соответствии с номенклатурой для регулярных одנותяжных органических полимеров.

Как следует из табл. 1.3, для полимеров № 3—5 и 12 названия СПЗ, состоящих из моноядерного центрального атома и одного мостикового лиганда, образуются из названия центрального атома, перед которым перечисляют связанные с ним боковые заместители, и идущего следом названия мостикового лиганда с префиксом μ.

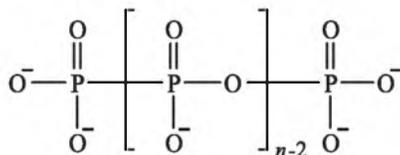


Разделение двоеточием атомов мостиковых лигандов (полимеры № 13 и 14) указывает на связь этих атомов с другими фрагментами СПЗ: символ элемента перед двоеточием относится к атому, соединенному с центральным фрагментом, а после двоеточия стоит элемент, связанный с фрагментом, идущим непосредственно за мостиковым лигандом. В тех случаях, когда между одной и той же парой центральных атомов в СПЗ имеется несколько мостиковых лигандов, их названия располагают в порядке латинского алфавита, причем перед названием каждого «мостика» ставят греческую букву μ , а все названия помещают в квадратные скобки. Например:



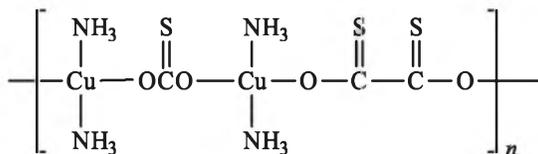
Цифра в круглых скобках после названия мостикового лиганда в квазиоднотяговом полимере № 14 (см. табл. 1.3) показывает заряд аниона дифенилфосфоновой кислоты в хелатном полимере.

Аналогично для полимерного аниона полифосфорной кислоты



название будет *катена-полифосфат*[($n+2$)-] (слагаемое 2 в круглых скобках учитывает две дополнительные концевые анионные группы).

В названии координационного полимера



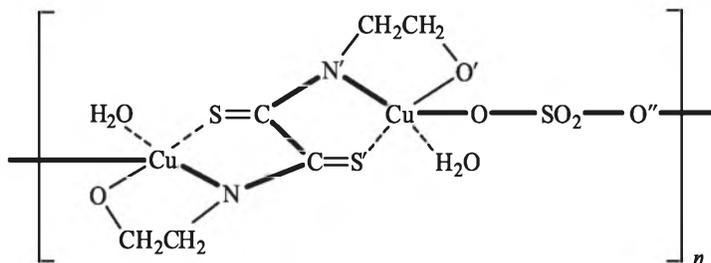
катена-поли[(диамминмедь)- μ -[тиокарбонато-(2-)-O:O']-(диамминмедь)- μ -дитиоксалато-(2-)-O:O'] цифры в круглых скобках (2-) обозначают заряды дианионов тиоугольной (мостик

$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{OCO}- \end{array}$) и тиощавелевой кислот (мостиковый лиганд



—O—C(=S)—C(=S)—O—). Воду и аммиак как нейтральные лиганды в координационных полимерах обозначают, как и в низкомолекулярных комплексах, префиксами амин- и аква-

Для иллюстрации приведем название полимера со следующим СПЗ:



катена-поли[(аквамедь)- μ -[N, N'-бис-(2-гидроксиэтил)ди-тиооксамидо(2-)-N, O, S':N', O, S]-(аквамедь)- μ -сульфато-(2-)-O, O']

Выражение во внутренних квадратных скобках определяет мостиковый лиганд, соединяющий два центральных атома меди через «концевые» атомы азота N и N' (для наглядности основная цепь условно выделена жирными связями, а координация атомов S и S' дитиооксамидного фрагмента и молекул воды с центральными атомами Cu показана точками).

1.2.4. Номенклатура сополимеров

Сополимеры представляют собой полимеры, полученные из мономеров более чем одного типа. Строение сополимерных макромолекул значительно сложнее, чем в гомополимерных, и практически невозможно знать строение всех составных звеньев и последовательность их расположения по цепи для сополимеров. Поэтому предложенная Комиссией ИЮПАК в 1985 г. номенклатура сополимеров базируется не на структурном принципе, как для вышерассмотренных регулярных органических и неорганических полимеров, а на происхождении. В тех же редких случаях, когда структура сополимера известна и полностью поддается описанию в соответствии с правилами, принятыми для линейных однотяжных полимеров, возможно использование и структурной номенклатуры.

Систематическая номенклатура базируется на происхождении; в соответствии с ней название полимера состоит из приставки поли- и помещенного в круглые скобки перечисления названий исходных мономеров, причем между каждой парой мономеров



помещается выделенное курсивом соединительное слово для обозначения порядка расположения звеньев двух типов друг относительно друга. В табл. 1.4 приведены семь типов последовательностей расположения звеньев в сополимерах с соответствующими соединительными словами и общими обозначениями, а также конкретные примеры названий. При записи названий мономеров правило старшинства можно не соблюдать, если эта специально не оговорено. Когда известна природа концевых групп, их указывают перед названием сополимера с греческими буквами α и ω .

1. *Неустановленный тип сополимера.* В этом случае расположение звеньев исходных сомономеров А и В в цепи сополимера представляют в виде А-со-В и называют поли(А-со-В) (см. табл. 1.4).

2. В *статистических сополимерах* последовательность мономерных звеньев подчиняется известным законам статистики, например статистике Маркова нулевого (статистика Бернулли), первого, второго или высшего порядка. В простой бинарной сополимеризации характер распределения звеньев в статистическом сополимере может быть обозначен численным значением соответствующей функции распределения, а также величинам относительной реакционной способности сомономеров или параметрам блочности. Статистические сополимеры двух (А + В) или трех (А + В + С) мономеров называют поли(А-*стат*-В); поли(А-*стат*-В-*стат*-С).

3. *Случайные сополимеры* — особый вид статистических сополимеров, для которых вероятность нахождения конкретного мономерного звена в любом заданном месте цепи не зависит от природы соседних звеньев в этом месте. Для случайного сополимера из мономеров А, В, С, ... вероятность P нахождения последовательности ...АВС... мономерных звеньев А, В и С (т.е. $P[...АВС...]$) задана уравнением

$$P[...АВС...] = P[A] \cdot P[B] \cdot P[C]... = \sum P[i],$$

где $P[A]$, $P[B]$, $P[C]$, ... — независимые вероятности появления в данном месте цепи указанных мономерных звеньев.

4. *Чередующаяся последовательность* звеньев сополимера допускает и систематическое название сополимера. Так, приведенный в табл. 1.4 чередующийся сополимер стирола и малеинового ангидрида по номенклатуре, базирующейся на структурном подходе, имеет название поли(2,5-диоксатетрагидрофуран-3,4-диил) (1-фенилэтилен).

К чередующимся сополимерам могут быть отнесены и полимеры, получаемые из двух или более мономеров, в отдельности неспособных к образованию полимеров.



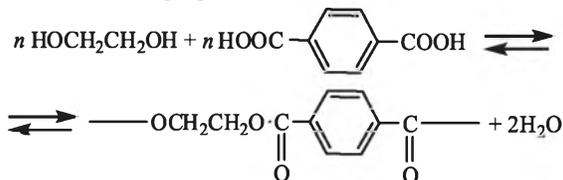
Таблица 1.4

Названия основных типов сополимеров (А, В, С — мономерные звенья)

Тип сополимера	Сокращенное соединительное слово	Название сополимера в общем виде по номенклатуре		Исходные мономеры	Название сополимеров из исходных мономеров по номенклатурам	
		систематической	альтернативной		систематической	альтернативной
Неустоявшийся	со	поли(А-со-В)	сополи (А/В)	Стирол + метил-метакрилат	Поли(стирол-со-метилметакрилат)	Сополи(стирол/метил-метакрилат)
Статистический	стаг	поли (А-стат-В)	стат-сополи (А/В)	Стирол + бутадиев + акрилонитрил	Поли(стирол-стат-бутадиев-стат-акрилонитрил)	стат-Сополи (стирол/бутадиев/акрилонитрил)
Случайный	сл	поли(А-сл-В)	сл-сополи (А/В)	Этилен + винилацетат	Поли(этилен-сл-винилацетат)	сл-Сополи(этилен/винилацетат)
Чередующийся	чер	поли(А-чер-В)	чер-сополи (А/В)	Стирол + малеиновый ангидрид	Поли(стирол-чер-малеиновый ангидрид)	чер-Сополи (стирол/малеиновый ангидрид)
Периодический	период	поли (А-период-В-период-С)	период-сополи (А/В/С)	Этилен-фенил-фосфинат + метилакрилат + диоксид углерода	Поли(этиленфенилфосфинат-период-метилакрилат-период-диоксид углерода)	период-Сополи (этилен-фенилфосфинат/метилакрилат/диоксид углерода)
Блок-сополимер	блок	поли-А-блок-поли-В-блок-поли-С поли-А-блок-Х-блок-поли-В	блок-сополи (А/В/С) блок-сополи (А/В/С)-μ-Х	Стирол + бутадиев + метилметакрилат Стирол + бутадиев (X = SiMe ₂)	Полистирол-блок-полибутадиев-блок-полиметилметакрилат Полистирол-диметилсилилен-полибутадиев	блок-Сополи (стирол/бутадиев/метилметакрилат) блок-Сополи (стирол/бутадиев)-диметилсилилен
Привитые сополимеры	прив	поли-А-прив-поли-В поли-А-прив-поли(В; С)	прив-сополи (А/В) прив-сополи А/(В; С)	К полибутадиеву привита цепь полистирола К полибутадиеву привиты цепи полистирола и полиметакрилата	Полибутадиев-прив-полистирол Полибутадиев-прив-полистирол; полиметилметакрилат)	прив-Сополи (бутадиев/стирол) прив-Сополи (бутадиев/стирол; метилметакрилат)



Так, при взаимодействии равномолярных количеств этиленгликоля и терефталевой кислоты получают полиэтилентерефталат или полиоксиэтиленокситерефталат:

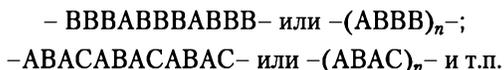


По номенклатуре этот полимер может быть назван поли(этиленгликоль-*чер*-терефталевая кислота).

Если заменить в указанной реакции часть терефталевой кислоты на эквивалентное количество изофталевой, то образующийся сополимер можно назвать тремя возможными вариантами:

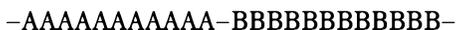
- поли(этиленгликоль-*чер*-терефталевая кислота)-*со*-(этиленгликоль-*чер*-изофталевая кислота);
- поли [этиленгликоль-*чер*-(терефталевая кислота; изофталевая кислота)];
- поли(этилентерефталат-*со*-этиленизофталат).

5. *Периодические сополимеры*, как и чередующиеся, отличаются упорядоченным расположением звеньев, например:



Названия двух этих сополимеров будут: поли(*A-период-B-период-B-период-B*), поли(*A-период-B-период-A-период-C*).

6. *Блок-сополимеры* состоят из макромолекул, построенных из соединенных химическими связями блоков (участков, последовательностей) различного состава или строения. Блок — это участок цепи полимера, в котором мономерные звенья характеризуются по крайней мере одним составным или конфигурационным признаком, отсутствующим в соседних участках. Ниже приведены три типа блок-сополимеров, их обозначения и названия по систематической номенклатуре:



полиА-блок-полиВ или A_n -блок- B_m



полиА-блок-полиВ-блок-полиА или A_n -блок- B_m -блок- A_k



поли(*A-стат-В*)-блок-полиВ-блок-полиА или (*A-стат-В*) $_k$ -блок- B_n -блок- A_m



Из последнего примера очевидно, что блок может быть образован не только мономерными звеньями одного типа, но любой последовательностью звеньев двух или более мономеров.

Число блоков в цепи может быть разным: 2, 3, 4 и т.д.; соответственно блок-сополимеры являются двух-, трех-, ..., полиблочными.

Если молекулы блок-сополимеров состоят из статистического набора блоков, например A_k -блок- B_n -блок... C_m -блок- A_p -блок C_q , то соединительное слово «блок» в их названии можно опустить и указанная последовательность может быть названа поли(полиА-стат-поли-В-стат-полиС).

В названии блок-сополимеров, в которых блоки связаны с помощью соединительных звеньев X, не являющихся частью блока, название соединительного звена помещается в соответствующее место, а соединительное слово «блок» можно опустить. Так, сополимер A_n -блок-X-блок- C_m или A_nXC_m называют полиА-блок-X-блок-полиС или полиА-X-полиС.

При чередовании последовательности блоков $A_nB_mC_k$ в индексе ставится соответствующее число:

$(A_n\text{-блок-}B_m\text{-блок-}C_k)_4 \rightarrow$ тетракис (полиА-блок-полиВ-блок-полиС);

$(A_n\text{-блок-}B_m\text{-блок-}C_k)_p \rightarrow$ поли(полиА-блок-полиВ-блок-полиС).

Там, где можно точно указать длину блока, вместо приставки поли- используют соответствующую греческую приставку, обозначающую это число. Для коротких последовательностей вместо приставки поли- применяют приставку олиго-. Например:

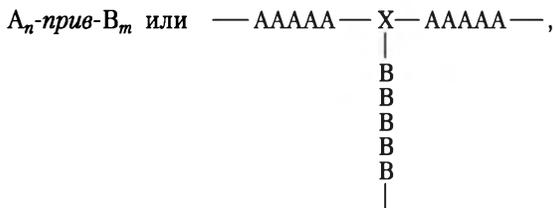
$A_c\text{-блок-}B_{10} \rightarrow$ олигоА-блок-декаВ;

$(A_c\text{-блок-}B\text{-блок-}C_5)_n \rightarrow$ поли(олигоА-блок-полиВ-блок-пентаС),

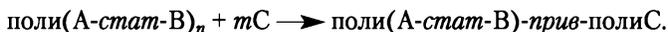
где c — целое число, соответствующее степени полимеризации олигомерной последовательности.

Аналогично сополимер, образованный из олиго(адипиновая кислота-чер-1,4-бутандиола) и олиго(2,4-толуилنديизоцианат-со-1,3-пропандиола) в присутствии триметилпропана, имеет название поли[олиго(адипиновая кислота-чер-1,4-бутандиол)-со-олиго(2,4-толуилنديизоцианат-со-1,3-пропандиол)-со-триметилпропан].

7. *Привитые сополимеры.* Простейший случай привитого сополимера можно представить в виде



а соответствующее название: полиА-прив-полиВ, где первая часть (в данном случае А) соответствует звеньям, образующим основную цепь, а вторая (В) — образующим боковую цепь. Кроме приведенных в табл. 1.4 примеров привитых сополимеров можно также указать на возможность прививки цепей к линейным сополимерам типа



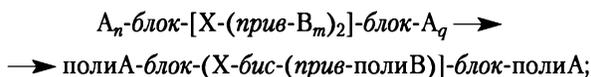
Например: поли(бутадиен-стат-стирол)-прив-полиакрилонитрил, т.е. на статистический сополимер бутадиена и стирола в неопределенных местах цепи привиты цепи полиакрилонитрила.

Если к основной цепи из звеньев А привиты две или более различных цепей, то названия этих цепей отделяют друг от друга точкой с запятой: А_n-прив-(В_m; С_k) и называют полиА-прив-(полиВ; полиС), например полибутадиен-прив-(полистирол; полиметилакрилат).

В случае присоединения к основной цепи нескольких привитых цепей, число которых известно, используют соответствующую числовую приставку:



например полистирол-пента-(прив-полиметилметакрилат). По этой схеме можно назвать и «звездообразные» сополимеры:



например:

1) полистирол-блок-силантетраил-бис-(прив-полибутадиен)]-блок-полистирол, т.е. по две цепи полистирола и полибутадиена присоединены к одному центральному атому Si;

2) полибутадиен-блок-[титантетраил-прив-(полистирол; полиметилметакрилат)]-блок-полиизопрен. В этом случае назван звездчатый сополимер, в котором к центральному атому титана присоединены цепи полибутадиена, полиизопрена, полистирола и полиметилметакрилата.

Важным моментом при названии сополимеров является соотношение числа звеньев, образованных исходными мономерами, а также размеры блоков. Для указания массовой доли звеньев после названия сополимера в скобках помещают соответствующие цифры в том же порядке, что и звенья в названии сополимера. Полибутадиен-прив-полистирол (0,75 : 0,25) или полибутадиен-прив-полистирол (75 : 25) — оба названия показывают, что привитый сополимер содержит 75% полибутадиена с привитым на него полистиролом в количестве 25%.



Альтернативная номенклатура допускается к применению в случае более простых по строению сополимеров, когда их точное название может быть дано в более сжатом виде. В соответствии с альтернативной номенклатурой название сополимера складывается из выделенного курсивом префикса, обозначающего тип сополимера (*стат*, *чер*, *сл*, *блок*, *прив*), приставки сополи- и помещенных в скобки названий исходных мономеров, разделенных кривой чертой. В случае известных концевых групп их указывают вначале с помощью префиксов α и ω , а звенья, соединяющие блоки, упоминают после основного названия, используя символ μ . Для названия сополимеров по альтернативной номенклатуре порядка старшинства мономеров не используют, основываясь лишь на последовательности расположения мономерных звеньев в молекулах. В случае привитых сополимеров сначала называют основные цепи. Приведенные в табл. 1.4 названия некоторых сополимеров по систематической и альтернативной номенклатурам показывают, что во многом они близки, но первая имеет преимущества в случае более сложно построенных сополимеров.

1.3. Классификация полимеров

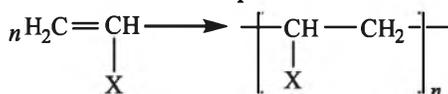
В связи с постоянно увеличивающимся числом полимеров, расширением числа реакций, используемых для их синтеза, созданием автоматизированных систем поиска информации в области химии и физики полимеров становится особенно актуальной проблема создания их научно обоснованной классификации.

До недавнего времени наиболее широко использовали классификации, основанные на способах получения (т.е. происхождении) или на химической структуре полимеров.

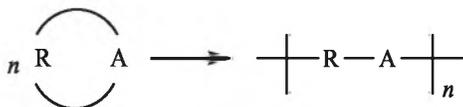
1.3.1. Классификация по процессам образования полимеров (или по происхождению)

Эта номенклатура была впервые предложена в 1929 г. У. Х. Карозерсом, который разделил все полимеры на полимеризационные (аддиционные) и конденсационные; позже к ним добавили еще один класс — природные полимеры.

По классификации Карозерса *полимеризационными* называют полимеры, образующиеся из мономеров без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. Примером может служить полимеризация винилового мономера



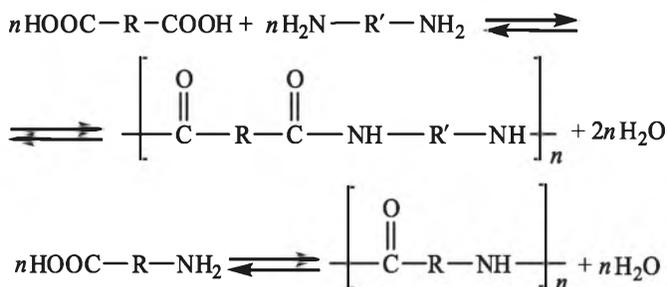
или циклического соединения



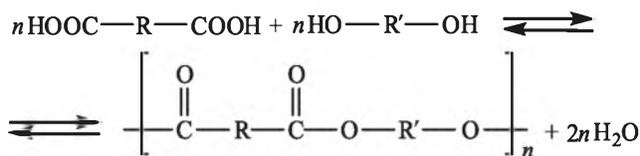
Элементный состав полимеризационного ВМС и его мономера одинаков.

Конденсационными называют полимеры, которые образуются из полифункциональных мономеров различными реакциями конденсации, протекающими с выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, амина, галогеноводорода и т.п.). В случае поликонденсации элементный состав составного повторяющегося звена образующегося полимера отличается от состава исходного мономера или смеси мономеров. Рассмотрим некоторые типичные реакции поликонденсации:

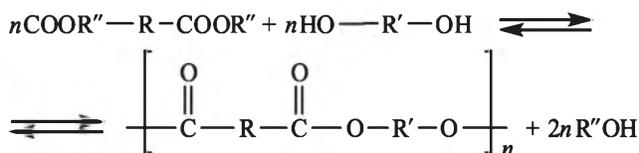
- полиамидирование — образование полиамидов взаимодействием диаминов и дикарбоновых кислот или аминокарбоновых кислот:



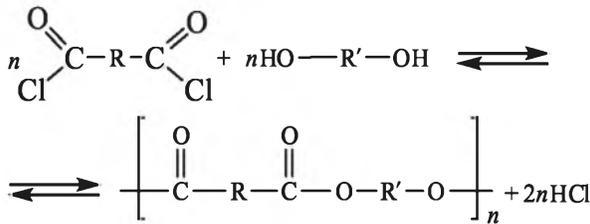
- полиэтерификация — образование сложных полиэфиров при непосредственном взаимодействии дикарбоновых кислот и дигидроксисоединений:



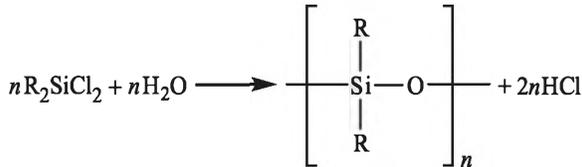
при полиперэтерификации диэфиров дикарбоновых кислот дигидроксисоединениями:



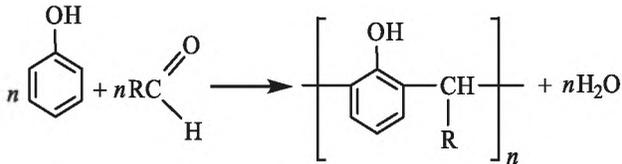
или при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот с дигидроксисоединениями:



• гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (синтез полиорганосилоксанов):



• поликонденсация фенола с альдегидами при получении фенолоальдегидных полимеров:



• поликонденсация мочевины с формальдегидом:

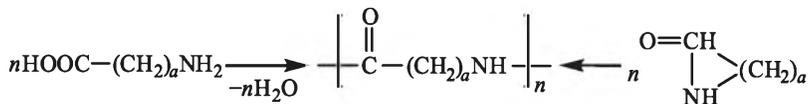


Многие природные полимеры, такие как целлюлоза, шерсть, крахмал, натуральный шелк, нуклеиновые кислоты и др., выделяемые в отдельный класс, в принципе являются также поликонденсационными, так как в случае каждого из них можно представить гипотетические мономеры, поликонденсацией которых можно получить указанные полимеры.

Классификация, базирующаяся на способах синтеза или происхождении полимеров, несмотря на ее простоту, обнаруживает ряд недостатков и не позволяет провести всеобъемлющей систематизации ВМС.

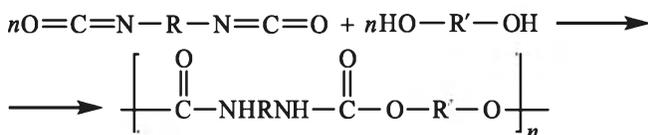
Так, некоторые полиамиды могут быть синтезированы и полиамидированием, и полимеризацией соответствующего циклического лактама:





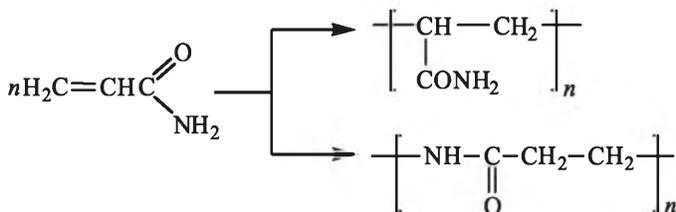
Левая реакция — типичный процесс поликонденсации, правая — полимеризации; к какому типу тогда отнести образующийся полимер — к поликонденсационному или полимеризационному?

Полиуретаны получают взаимодействием диизоцианатов и ди-гидроксисоединений:

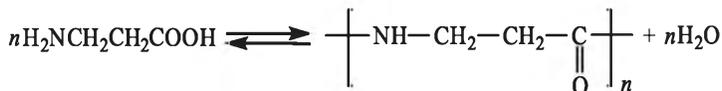


В результате этой реакции выделения побочного низкомолекулярного продукта не происходит, состав смеси мономеров соответствует составу образующегося полимера, хотя сам он по строению элементарного звена и по специфике реакции его образования является типично поликонденсационным.

Известно, что полимеризация акриламида может проходить по двум направлениям:



и оба по формальному признаку (отсутствие выделения побочного низкомолекулярного соединения) относятся к полимеризационным процессам, хотя во второй реакции образуется полиамид — поли-β-аланин, который можно представить как продукт поликонденсации β-аланина (аминопропионовой кислоты):

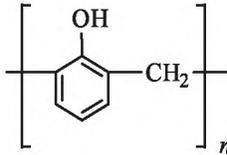


Во избежание ошибок при определении класса полимеров было предложено различать их по химическому строению составных звеньев. По этому принципу конденсационными называют полимеры, СПЗ которых соединены различными функциональными группами — сложноэфирными, амидными, уретановыми, простыми эфирными, аминными и др.

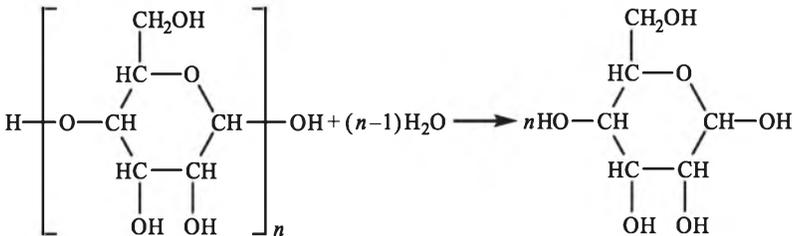


Полимеризационные полимеры могут содержать указанные группы только в боковых цепях. С этим уточнением полиуретаны, а также поли-β-аланин, синтезированный из акриламида, следует отнести к конденсационным полимерам, а полиакриламид — к полимеризационным.

Это уточнение, однако, не является универсальным. Так, типично поликонденсационные фенолформальдегидные полимеры образуются при поликонденсации фенола или его производных с формальдегидом:



В составе СПЗ этого полимера нет функциональных групп, но при его образовании выделяется вода. Природный полимер целлюлоза также может быть отнесена к конденсационным полимерам, так как ее можно считать образующейся при поликонденсации глюкозы с выделением воды. Эта подтверждается хорошо известным процессом гидролиза целлюлозы:



Следовательно, поликонденсационным называют полимер, если: 1) при его образовании выделяется низкомолекулярный побочный продукт; 2) в СПЗ содержатся функциональные группы; 3) в СПЗ отсутствуют атомы, содержащиеся в мономере (гипотетическом), который может быть продуктом деструкции полимера.

Остальные полимеры относят к полимеризационным. Полиэтилен может быть синтезирован как полимеризацией этилена, так и разложением диазометана (схема реакций на с. 33), причем выделение азота при синтезе из диазометана позволяет отнести этот процесс к поликонденсации, а образующийся при этом полиэтилен, следовательно, должен являться конденсационным полимером?! В то же время полиэтилен по классификации Карозерса — типично полимеризационный полимер, так как в составе его звеньев нет функциональных групп.



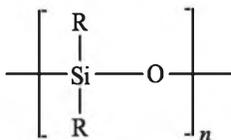
Многочисленные примеры несовершенства классификации полимеров по типу реакции образования привели к появлению классификации по химической структуре. В основу этой систематизации было положено химическое строение составного повторяющегося звена макромолекулы; все полимеры предложено делить на две большие группы: карбоцепные и гетероцепные.

В *карбоцепных* полимерах основные цепи составляющих их макромолекул состоят только из атомов углерода; макромолекулы *гетероцепных* полимеров содержат в основных цепях два и более различных элементов. Так, из приведенного выше примера с акриламидом очевидно, что при полимеризации его с раскрытием двойных связей образуется карбоцепной полимер — полиакриламид, а при полимеризации с миграцией атома водорода — гетероцепной полиамид — поли-β-аланин.

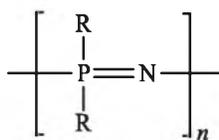
Дальнейшее деление внутри каждого из этих двух больших классов полимеров проводят обычно в соответствии со строением исходных мономеров, наличием тех или иных атомов или групп атомов в основных или боковых цепях. Так, карбоцепные полимеры по строению исходного мономера или СПЗ подразделяют на полиолефины (полимеры, содержащие только одинарные углерод-углеродные связи), полиены (двойные связи в составе СПЗ), полиины (тройные связи в составе СПЗ), полиспирты (ОН-группы в боковой цепи), поликислоты (карбокисильные группы в боковой цепи) и т.д.

Гетероцепные полимеры также подразделяют по типу гетероатомов: гетероцепные органические (полиэферы, полиамиды, полиуретаны), гетероцепные элементоорганические (поликарбосиланы — полимеры, содержащие в основных цепях атомы углерода и кремния), гетероцепные с неорганической главной цепью макромолекул и органическими боковыми радикалами, например:

полидиорганосилоксаны



полидиорганофосфазены



Существует также классификация полимеров по свойствам. Наибольшее распространение получило деление полимеров на термопласты и реактопласты; на пластмассы, эластомеры и эластопласты; на пластики, эластомеры и волокна; на ненаполненные, наполненные; армированные и слоистые.



1.3.2. Общая классификация полимеров

Предложенная в 1977 г. В. В. Коршаком, Н. А. Платэ и сотр. общая классификация полимеров [1] базируется на последовательном делении исходного множества полимеров по одному классификационному признаку — по изменению химического строения основной цепи макромолекул. Принятие этого признака за основу позволяет обеспечить однозначность группировки полимеров, соблюсти правило непересечения и последовательность деления множества вплоть до индивидуальных представителей (табл. 1.5).

В соответствии с общей классификацией в зависимости от строения основной цепи все полимеры на I ступени разделяют на два больших класса: гомоцепные и гетероцепные. К *гомоцепным* относят полимеры, основные цепи макромолекул которых состоят из атомов одного элемента. *Гетероцепные* полимеры содержат в основной цепи атомы различных элементов.

Классы гомо- и гетероцепных полимеров, в свою очередь, подразделяются на подклассы. В гомоцепных полимерах выделяют следующие подклассы: карбоцепные полимеры, основные цепи макромолекул которых включают только атомы углерода; полимеры кремнийцепные (цепи построены только из атомов кремния) и т.д. В настоящее время число известных подклассов гомоцепных полимеров сравнительно невелико; кроме перечисленных в табл. 1.5 можно назвать еще такие элементы, способные к образованию гомоцепей, как селен, олово, мышьяк и др.

Значительно большее число подклассов можно выделить среди класса гетероцепных полимеров: практически все элементы периодической таблицы Д. И. Менделеева, за исключением благородных газов и некоторых щелочных элементов, могут в различной комбинации образовывать гетероцепи.

Любой из подклассов может быть разбит на группы в соответствии с характером связей и структур в основной цепи.

В соответствии с классификационным признаком IV ступени деления полимеров их разделяют на подгруппы с учетом природы боковых заместителей.

Общая классификация полимеров позволяет на V ступени деления дойти до конкретных видов полимеров в зависимости от химического строения составного повторяющегося звена.

Предложенные принципы классификации позволяют охватить все известные к настоящему времени линейные полимеры, равно как и те, которые будут получены в дальнейшем, поскольку сохраняется возможность добавления новых подклассов, групп



Таблица 1.5

Общая классификация полимеров

Ступени деления		Классификационный признак	Примеры деления по классификационному признаку
I	Класс	По однородности элементного состава основной цепи макромолекул	Гомоцепные и гетероцепные полимеры
II	Подкласс	По виду химических элементов в основной цепи	Полимеры, содержащие в цепи: одинарные, двойные и тройные связи, ациклические, ароматические, гетероциклические группировки и т.п.
III	Группа	По характеру химических связей в основной цепи макромолекул	Гомоцепные: углеродцепные (карбоцепные), кремнийцепные (полисиланы), германийцепные (полигерманы), серацепные (полисера) и т.п.
			Гетероцепные: оксикарбоцепные, азоткарбоцепные, кремнийкарбоцепные, азоткремнийцепные, серакремнийцепные, оксисилициевые и т.д.
IV	Подгруппа	По типу заместителей у элементов основной цепи макромолекул	Полианы (карбоцепные полимеры, содержащие только одинарные связи в основной цепи): полиолефины (атомы H или алкильные группы в качестве боковых заместителей); галогенсодержащие полианы
			Полифосфазены: полигалогенфосфазены, полиорганоксифосфазены
V	Вид	По структурной формуле составного повторяющегося звена	Галогенсодержащие полианы: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, тетрафторэтилен
			Полиолефины: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен
			Полидиорганосилоксаны: полидиметилсилоксан, полиметилтрифторфенилсилоксан, полифенил- β -цианэтилсилоксан
			Полиамиды: полигексаметиладипамид, поли- <i>n</i> -фенилентрифталамид и т.п.
			Полидиорганосиланы: полидиметилсилан, полиметилциклогексилсилан и т.п.



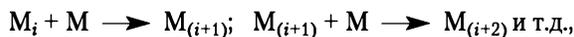
и подгрупп при сохранении основного классификационного признака.

Рассмотренную общую классификацию полимеров используют для создания информационно-поискового языка и автоматизированных поисковых систем.

1.3.3. Реакции образования макромолекул

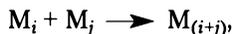
Число реакций, используемых для синтеза полимеров, чрезвычайно велико, однако по характеру роста макромолекул все они могут быть разделены на два основных типа — цепные и ступенчатые.

Цепную полимеризацию в общем виде можно представить схемой



где M_i , $M_{(i+1)}$, $M_{(i+2)}$ — растущие полимерные цепи; M — молекула мономера. Как следует из схемы, цепная полимеризация осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к концу растущей цепи. В реакционной смеси, в которой протекает цепной процесс полимерообразования, присутствуют только молекулы мономера, растущие цепи и образовавшиеся макромолекулы, прекратившие свой рост.

В случае ступенчатой полимеризации



где $i \geq 1$ и $j \geq 1$, рост цепи происходит путем взаимодействия друг с другом молекул мономеров, димеров, тримеров, тетрамеров и других n -меров в любом сочетании. Если в цепном процессе химический акт взаимодействия осуществляется только между мономером и растущей цепью, то в ступенчатом во взаимодействие могут вступать любые две частицы, находящиеся в реакционной системе, в том числе молекулы олигомеров и полимеров.

Следствием различного характера роста макромолекул в ступенчатой и цепной полимеризации является ряд присущих им отличий. Так, в ступенчатом процессе мономер исчерпывается значительно быстрее, и завершающие стадии, на которых формируются наиболее длинные цепи, включают в основном реакции между молекулами олигомеров и полимеров. В цепном процессе мономер присутствует в реакционной смеси до завершения полимеризации.

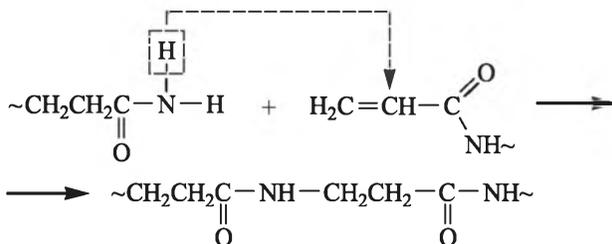
После определенного начального периода скорость цепной полимеризации остается более или менее постоянной до уменьшения концентрации активных центров. В ступенчатом процессе



скорость реакции максимальна в начале и постепенно уменьшается с конверсией по мере уменьшения концентрации взаимодействующих между собой концевых функциональных групп растущих цепей.

По мере развития процесса полимерообразования вязкость реакционной системы возрастает, что существенно затрудняет подвижность активных центров растущих цепей и взаимодействие их между собой; поэтому при ступенчатой полимеризации труднее получить высокомолекулярные продукты. В цепной полимеризации молекулы мономера сохраняют достаточную подвижность и на завершающей стадии, что обеспечивает необходимые для их взаимодействия контакты с растущими центрами и рост цепи. Поэтому в цепных процессах образуются, как правило, более высокомолекулярные продукты.

В зависимости от строения мономера и условий его превращения в полимер он может полимеризоваться как по цепному, так и по ступенчатому механизмам. Выше была приведена схема полимеризации акриламида; образование полиакриламида за счет раскрытия двойных связей $C=C$ — процесс цепной, а образование поли- β -аланина — ступенчатый, протекающий по схеме



Известна также смешанная ступенчато-цепная полимеризация.

Кроме характера (цепной или ступенчатый), реакции образования макромолекул различают также по природе активных центров:

- радикальные (активный центр — радикал или макрорадикал);
- ионные (активный центр — анион, катион или, соответственно, макроанион, макрокатион);
- ионно-координационные (активные центры — анион или катион, для взаимодействия с которыми молекула мономера вследствие координационного взаимодействия соответствующим образом ориентируется в пространстве);
- реакции с участием активных центров, содержащих электрононасыщенные атомы (карбены R_2C , силилены R_2Si , где $R = H$, галоген, органический радикал);
- реакции нуклеофильного или электрофильного замещения.



Основные закономерности цепных и ступенчатых реакций образования макромолекул с участием различных по природе активных центров изложены в гл. 3 и 4 данного учебника.

1.4. Особенности молекулярного строения полимеров

Длинноцепочечное строение молекул обуславливает специфический, присущий только высокомолекулярным соединениям комплекс физических свойств. Ниже перечислены некоторые из основных особенностей физических свойств линейных полимеров.

1. Наличие у линейных аморфных полимеров одновременно свойств твердого тела и жидкости. Если определить вязкость линейного аморфного полимера двумя различными методами: по стационарному течению его под действием постоянной нагрузки и по скорости диффузии в него низкомолекулярного растворителя, то результаты будут совершенно различными. В первом случае вязкость окажется очень высокой, по порядку величины близкой к вязкости твердых тел, а во втором — ближе к значениям вязкости жидкостей.

2. Способность полимеров к набуханию при растворении. В отличие от низкомолекулярных веществ первая стадия растворения полимеров представляет собой процесс односторонней диффузии в них молекул растворителя. В результате объем полимера увеличивается во много раз и только после этого начинается постепенная диффузия макромолекул в объем растворителя.

3. Высокая вязкость даже разбавленных растворов по сравнению с вязкостью исходных растворителей — растворы полимеров концентрацией менее 10% имеют вязкость в 10–100 раз больше, чем вязкость растворителя. Например, вязкость 1%-ного раствора натурального каучука в бензоле в 18 раз выше вязкости бензола.

4. Способность полимеров к появлению сильной анизотропии свойств. Наиболее ярко эта особенность проявляется в склонности полимеров к пленко- и волокнообразованию в изотермических условиях и часто без растворителя.

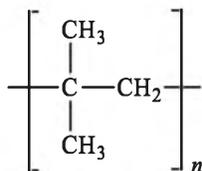
5. Для полимеров характерно также специфическое механическое поведение, в частности способность некоторых из аморфных полимеров к большим обратимым деформациям, называемым *эластическими* или *высокоэластическими*.

Перечисленные, а также другие особенности свойств полимеров обусловлены их молекулярным строением и прежде всего гибкостью макромолекул.



1.4.1. Гибкость полимерных молекул

Вследствие чрезвычайно большой длины и сравнительно небольших поперечных размеров макромолекулы полимеров представляют анизодиаметричные образования с очень большим отношением длины L к толщине d ; для большинства линейных высокомолекулярных соединений отношение L/d превышает несколько тысяч и даже десятков тысяч. Так, для макромолекулы полиизобутилена



молекулярной массой 5,6 млн отношение $L/d \sim 30\,000$ при $L \sim 15$ мкм.

Естественно, что такие длинные и тонкие образования должны легко изгибаться, как тонкий металлический провод. Рассмотрим возможные механизмы изгибания макромолекул.

Если гомо- или гетероатомная основная цепь образована атомами, соединенными одинарными σ -связями, то по своей природе эти связи допускают возможность вращения вокруг оси связи, так как энергия связи при таком вращении в принципе не должна изменяться (энергия связи определяется лишь интенсивностью перекрытия связывающих орбиталей, не зависящей от угла поворота).

На рис. 1.3 приведено схематическое изображение участка макромолекулы такого полимера (без обозначения боковых заместителей). Как следует из рисунка, поворот вокруг связи, соединяющей i -й и $(i+1)$ -й атомы цепи, приведет к существенному изменению

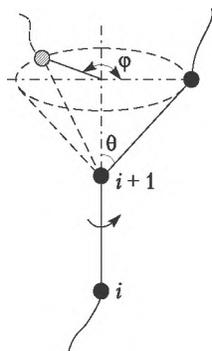


Рис. 1.3. Схематическое изображение вращения между i -м и $(i+1)$ -м атомами углерода в макромолекуле карбоцепного полимера



взаимного расположения различных участков макромолекулы, и тем больше, чем больше угол поворота φ . Следовательно, изгибание макромолекул возможно вследствие вращения вокруг осей связей между атомами, образующими основную цепь.

Однако такое вращение практически никогда не является свободным, так как тормозится взаимодействием боковых заместителей, связанных с атомами, между которыми осуществляется вращение. Рассмотрим это торможение на низкомолекулярной модели — дихлорэтана. Энергия молекулы дихлорэтана изменяется в зависимости от взаимного расположения атомов хлора и водорода относительно связи С—С (рис. 1.4); в соответствии со значениями этой энергии может быть выделено несколько пространственных форм молекулы, называемых **конформациями**¹. Наиболее энергетически невыгодна *цис*-конформация молекулы дихлорэтана вследствие взаимного отталкивания находящихся на минимальном расстоянии друг от друга атомов хлора. Наиболее устойчива (обладает меньшей потенциальной энергией) *транс*-конформация. Две другие конформации, характеризующиеся минимумами на кривой зависимости потенциальной энергии молекулы от угла поворота вокруг оси связи С—С молекулы 1,2-дихлорэтана и имеющие углы поворота 120° и 240° , соответствуют *гош*-конформациям (см. рис. 1.4). В литературе конформа-

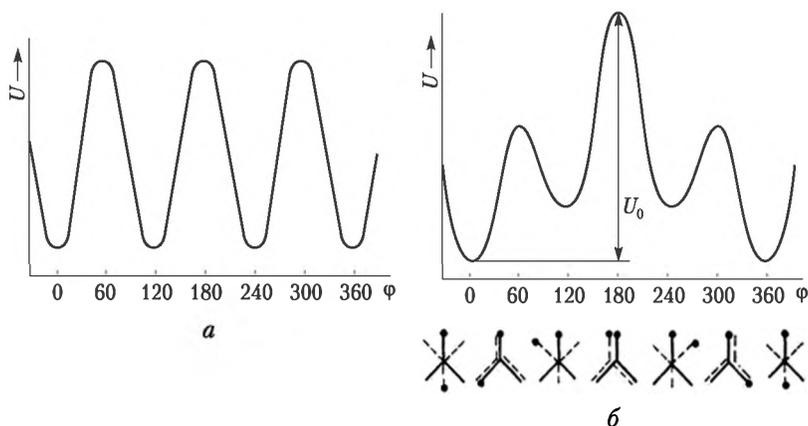


Рис. 1.4. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах этана (а) и 1,2-дихлорэтана (б) от угла поворота φ .

Внизу — ньюменовские проекции молекулы 1,2-дихлорэтана: черными кружками обозначены атомы хлора, атомы водорода не показаны

¹ Конформацией называют такое взаимное расположение атомов и групп атомов молекулы в пространстве, которое может быть изменено без разрыва химических связей.



ции, изменяющиеся вследствие вращения, называют также **рота-мерами**. Ротамеры — это наиболее простой тип конформеров.

Энергию, необходимую для перехода молекулы из конформации с минимальной потенциальной энергией в конформацию с максимальной энергией, называют **потенциальным барьером внутреннего вращения** U_0 (см. рис. 1.4). Значения U_0 для большинства органических соединений невелики и в зависимости от природы боковых заместителей составляют 8–25 кДж/моль (для этана 11,7; для 1,2-дихлорэтана — несколько более 16,7 кДж/моль). Такую энергию молекулы легко получают в процессе теплового движения, и переходы между конформациями осуществляются с высокой скоростью (10^{10} с⁻¹), поэтому выделить конформеры 1,2-дихлорэтана невозможно, хотя их существование доказано спектроскопически.

Рассмотренная на примере 1,2-дихлорэтана конформационная ситуация сохраняется и при переходе к полимерам. Если представить, что на рис. 1.3 изображен участок макромолекулы поливинилхлорида, на котором элементарные звенья соединены по типу «хвост к хвосту», т.е. и i -й, и $(i+1)$ -й атомы С имеют в качестве заместителей атомы Cl, то в первом приближении изменение потенциальной энергии рассматриваемого участка цепи при вращении будет почти таким же, как и в случае дихлорэтана. Ближний конформационный порядок этого участка будет определяться равновесным содержанием наиболее устойчивых одной *транс*- и двух *гауз*-конформаций и скоростью перехода между ними.

Кроме взаимодействия боковых заместителей у атомов, осуществляющих вращение (взаимодействие ближнего порядка), в случае полимеров торможение вращения могут вызывать взаимодействие аналогичных атомов или групп, удаленных по цепи, но сближающихся в пространстве вследствие изгиба макромолекулы (взаимодействие дальнего порядка), а также межмолекулярные взаимодействия.

Поэтому изменение потенциальной энергии участка макромолекулы в зависимости от угла поворота вокруг какой-либо связи может иметь более сложный характер, чем в случае дихлорэтана, однако в любом случае на такой реальной зависимости будут присутствовать минимумы и максимумы (рис. 1.5), характеризующие гибкость макромолекулы. Разность энергий двух конформаций с минимальной потенциальной энергией ΔU характеризует гибкость цепи, реализуемую при термодинамическом равновесии, — **термодинамическую гибкость**.

Термодинамическая гибкость дает представление о способности полимерной цепи к конформационным переходам и возмож-



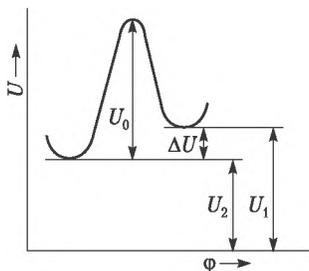
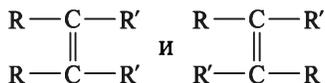


Рис. 1.5. Изменение потенциальной энергии участка углеводородной цепи в зависимости от угла поворота ϕ

ности таких переходов. Но чтобы такой переход произошел, необходима энергия U_0 , соответствующая потенциальному барьеру внутреннего вращения. Именно величина этого барьера определяет скорость конформационных переходов при данных условиях (тепловое, механическое или иное силовое воздействие). Скорость конформационных переходов характеризует **кинетическую гибкость** макромолекулы; кроме величины потенциального барьера внутреннего вращения на кинетическую гибкость влияют длина цепи, температура и степень сеччатости полимера (в случае разветвленных или трехмерных полимеров).

Наличие в составе СПЗ полимера двойной связи может сказаться на гибкости цепей, так как двойная связь по своей природе не допускает вращения без разрыва этой связи. Следовательно, все четыре заместителя у атомов, соединенных двойной связью, занимают в пространстве фиксированное положение, изменить которое можно, лишь временно разорвав π -связь и осуществив вращение вокруг одинарной σ -связи.

Для соединений с двойной связью характерно явление изомерии, т.е. существование устойчивых конфигураций¹ их молекул. Примерами устойчивых *цис*-, *транс*-изомеров являются органические соединения типа

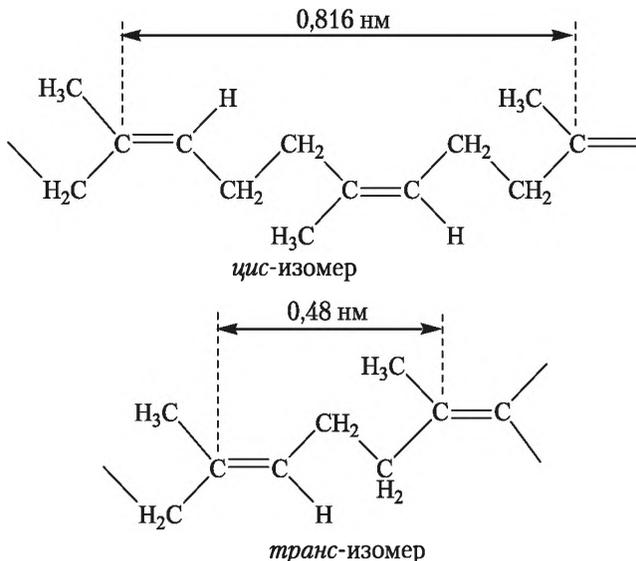


такие как малеиновая (*цис*-изомер при $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{COOH}$) и фумаровая (*транс*-изомер) кислоты. Если в приведенных выше формулах $\text{R} = \text{H}$ или любой органический радикал, а R' — отрезки полимерных цепей произвольной длины, то для таких макромолекул с двойными связями в основной цепи также должно быть

¹ Конфигурацией называют такое взаимное расположение атомов и групп атомов в молекуле, которое нельзя изменить без разрыва химической связи.



характерно наличие *цис*-, *транс*-изомерии, т.е. существование устойчивых изомерных форм. Типичным примером различных конфигураций цепных молекул являются различные полидиены: полиизопрен, полибутадиен. Так, натуральный каучук представляет собой *цис*-конфигурацию полиизопрена, а этот же полимер с *транс*-конфигурацией цепей известен как гуттаперча:



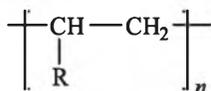
Натуральный каучук и гуттаперча построены из одинаковых элементарных звеньев, но отличаются пространственным расположением отдельных частей этих звеньев и, следовательно, периодом идентичности. Вообще, *период идентичности* — это минимальный участок или отрезок цепи, полностью передающий пространственное строение макромолекулы. В макромолекуле гуттаперчи период идентичности (0,48 нм) совпадает с СПЗ, в натуральном каучуке он включает два СПЗ (то, что по линейным размерам он не отвечает удвоенному периоду идентичности гуттаперчи, обусловлено некоторыми различиями валентных углов и длин связей в *цис*- и *транс*-конфигурациях). Наличие устойчивых конфигураций у полиизопрена и других полиенов не исключает возможности существования их макромолекул в различных конформациях и переходов между ними. Если пространственная структура цепи не «зафиксирована» фазовым состоянием полимера (т.е. он не является кристаллическим), то сохраняется вероятность вращения вокруг одинарных σ -связей и конформационных переходов, которые, как нетрудно представить исходя из



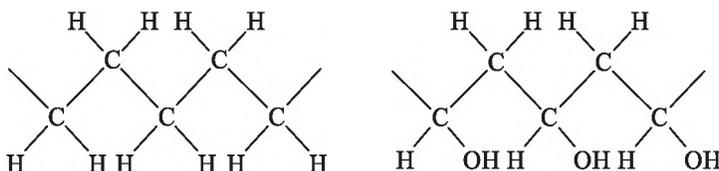
приведенных формул полиизопрена и схемы вращения на рис. 1.3, не изменяя конфигурации цепи, но приведут к изменениям ее конформаций.

1.4.2. Пространственные формы макромолекул регулярных линейных однотожных полимеров

Основная цепь молекул полимеров типа



где асимметрический заместитель R достаточно мал, имеет пространственную форму плоского *транс*-зигзага, например полиэтилен или регулярно построенный поливиниловый спирт:



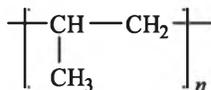
Здесь период идентичности совпадает с элементарным звеном (но не с СПЗ, как в полиэтилене!). Однако для большинства регулярных линейных однотожных полимеров с асимметрическим заместителем



вследствие взаимодействия этих заместителей плоский *транс*-зигзаг становится энергетически невыгодным и цепь сворачивается в спираль, в которой боковые заместители оказываются более удаленными друг от друга (рис. 1.6).

В общем виде тип спирали обозначают *Au/t*, где *A* — класс спирали, показывающий, сколько атомов входит в мотив цепи (в данном случае в СПЗ); *u* и *t* — числа, показывающие соответственно, сколько мотивов (СПЗ) и сколько витков спирали входит в период идентичности данной макромолекулы. В табл. 1.6 приведены примеры спиралей макромолекул некоторых регулярных линейных однотожных полимеров.

Например, в цепи изотактического полипропилена



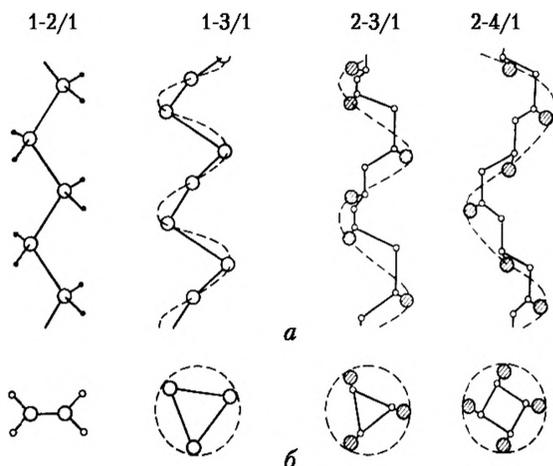
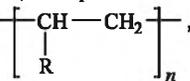


Рис. 1.6. Формы спиралей некоторых изотактических полимеров (а) и их проекции на плоскость, перпендикулярную оси макромолекулы (б).

Светлые кружки — атомы, образующие основные цепи, заштрихованные кружки — боковые заместители R в СПЗ формулы



остальные боковые заместители в спиралях 1-3/1, 2-3/1 и 2-4/1 не показаны

каждое последующее звено повернуто относительно предыдущего на 120° , виток спирали включает три звена (мотива СПЗ), спираль обозначают 2-3/1 и один виток соответствует периоду идентичности. Часто в обозначении спиралей их класс не дают, ограничиваясь только указанием числа мотивов и витков в периоде идентичности.

Форма спирали 2-3/1 для макромолекул изотактических полистирола и полипропилена свидетельствует о чередовании *транс*- и *гос*-поворотных изомеров, что наглядно иллюстрирует проекция цепи на плоскость, перпендикулярную направлению главной цепи. Для спирали 2-3/1 каждый радикал R расположен под углом 120° по отношению к предыдущему и любой из них находится в пространстве под следующим четвертым, если смотреть сверху на ось спирали (рис. 1.6, б).

Причиной закручивания макромолекул регулярных полимеров в спираль может быть не только взаимодействие боковых заместителей. Полимерный селен (а также полисера и полителлур), не имея боковых заместителей, закручивает свои макромолекулы в спираль вследствие взаимодействия неспаренных *p*-электронов атомов этих элементов в линейной цепи.

Таблица 1.6

**Характеристики спиралей некоторых регулярных линейных
однотяжных полимеров**

Полимер	Формула СПЗ	Период идентичности, нм	Обозначение спирали
Полиэтилен	$\text{—CH}_2\text{—}$	0,253	1-2/1*
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,252	2-2/1*
Полимерный селен	—Se—	—	1-3/1
Политетрафторэтилен	$\text{—CF}_2\text{—}$	1,680	1-13/6**
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,655	2-3/1
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,665	2-3/1
Полиоксиэтилен	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	1,925	3-7/2
Поливинилциклогексан	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	—	2-4/1
Поли-4-метилпентен-1	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	—	2-7/2
Поливинилнафталин	$\begin{array}{c} \text{—CHCH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	—	2-4/1
Полиоксиметилен	$\text{—O—CH}_2\text{—}$	—	2-9/5
Цис-1,4-бутадиен	$\text{—CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{—}$	—	8-1/1
Транс-1,4-полиизопрен	$\begin{array}{c} \text{—CH=C—CH}_2\text{CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	4-2/1
Полиэтилентерефталат	$\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$	—	12-1/1
Поли-ε-капроамид	$\text{—HN(CH}_2)_5\text{C(=O)—}$	—	7-2/1
Полигексаметиленадипамид	$\text{—HN(CH}_2)_6\text{NH C(CH}_2)_4\text{C(=O)—}$	—	14-1/1

* Плоский *транс*-зигзаг.

** Такой тип спирали обусловлен незначительным отклонением конформации молекулы политетрафторэтилена от *транс*-конформации макромолекулы полиэтилена (спираль 1-2/1).



Приведенные в табл. 1.6 параметры спиралей регулярных линейных полимеров получены на основании данных рентгеноструктурного анализа, так как эти полимеры легко кристаллизуются и пространственное положение составляющих их атомов и радикалов зафиксировано кристаллическим фазовым состоянием. Пространственные формы макромолекул (см. рис. 1.6) являются скорее конфигурациями, а не конформациями, так как вращение вокруг одинарных связей цепи в кристаллическом состоянии невозможно. Однако и после разрушения кристаллической структуры при нагревании в расплаве регулярно построенного полимера указанное расположение радикалов может сохраняться на значительных по длине участках цепи.

Способность регулярно построенных макромолекул к конформационным переходам, к изгибанию сохраняется за счет крутильных колебаний около положений с минимальной потенциальной энергией (рис. 1.7). Эти колебания наряду с поворотнo-изомерным механизмом также вносят вклад в гибкость цепей. Естественно, что для нерегулярно построенных цепей (набор различных типов соединений звеньев «голова к хвосту», «голова к голове» и т.д.), когда структура макромолекул не фиксирована кристаллическим состоянием, конформационные возможности их резко увеличиваются за счет поворотного механизма перехода от конформации к конформации.

1.4.3. Особенности теплового движения в полимерах

Для установления взаимосвязи гибкости полимерных молекул с физико-химическими свойствами полимеров рассмотрим осо-

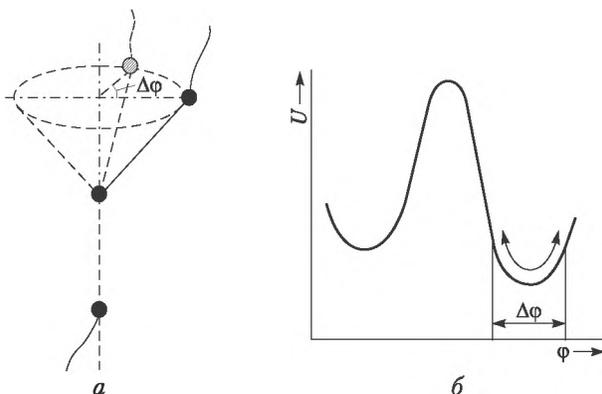


Рис. 1.7. Схема крутильных колебаний участка макромолекулы (а) и изменение при этом его потенциальной энергии (б)



бенности теплового движения в полимерных телах с гибкими макромолекулами.

Как известно, в твердых телах тепловое движение осуществляется путем колебаний молекул или отдельных их частей (атомов, групп атомов) около положений равновесия, соответствующих минимальным значениям потенциальной энергии; частота этих колебаний составляет $\nu_0 = 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Вероятность W_1 поступательного перемещения частицы твердого тела (атома, молекулы) при наличии по соседству вакантного места и достаточного запаса энергии определяется по уравнению

$$W_1 = \nu_0 e^{-\frac{U_1}{RT}},$$

где U_1 — энергетический барьер, который нужно преодолеть для разрыва связи с соседними частицами и перемещения в новое положение. Величина U_1 является достаточно большой, поэтому вероятность поступательного движения частиц твердого тела невелика. Об этом свидетельствует ничтожная скорость взаимной диффузии твердых тел.

Для газов характерно поступательное движение молекул, которое осуществляется хаотически, приводит к случайным столкновениям молекул и перераспределению их кинетической энергии (скорости движения v) в соответствии с уравнением Максвелла

$$f(v) = A \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] v^2,$$

где v — скорость; A — константа; m — масса молекулы; k — постоянная Больцмана.

Тепловое движение в жидкостях по характеру является промежуточным между газами и твердыми телами и включает как колебательное, так и поступательное движение частиц жидкости (чаще всего молекул). Колебательное движение молекул жидкости осуществляется около временно существующих положений равновесия в областях ближнего порядка (роях). При колебании молекул в рое происходит перераспределение их кинетической энергии, некоторые молекулы получают ее в количестве, превышающем их энергию связи с соседями, и перескакивают в другой рой, где их избыточная энергия перераспределяется между молекулами этого роя.

Время оседлой жизни молекул жидкости в рое мало и согласно электрическим измерениям составляет $10^{-10} - 10^{-11} \text{ с}$, тогда как собственная частота их колебаний в рое $\nu_0 = 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, каждая молекула в промежутке между двумя последовательными перестройками в своем расположении (перескоками



из роя в рой) совершает 100—1000 колебаний. Поступательная подвижность молекул жидкости лимитируется вероятностью перескока W_2 , которая может быть представлена тем же уравнением, что и для твердого тела, но входящая в него энергия U_2 имеет другой физический смысл:

$$W_2 = \nu_0 e^{-\frac{U_2}{RT}} = \nu_0 e^{-\frac{\Delta U - T\Delta S}{RT}}.$$

В твердом теле взаимное расположение частиц не меняется с температурой и величина U_1 связана с ней линейно только за счет члена $T\Delta S$. В жидкости же температура влияет не только на изменение среднего расстояния между молекулами, но и на их взаимное расположение или ближний порядок. Поэтому в жидкости с изменением температуры меняются оба члена в числителе экспоненты вышеприведенного уравнения.

Для жидкостей удобнее пользоваться величиной τ_1 , обратно пропорциональной W_2 :

$$\tau_1 = \tau_0 e^{\frac{U_2}{RT}},$$

при этом $\tau_0 = 1/\nu_0 = 10^{-13}$ с.

При понижении температуры τ_1 возрастает, перескок молекул между рядами затрудняется, возрастает вязкость жидкости. Так как непосредственное измерение τ затруднено, этот параметр определяют следующим образом. Внешним воздействием создают в теле какое-либо возмущение (ориентацию, напряжение) и определяют время τ , необходимое для уменьшения (релаксации) этого возмущения до определенной величины после снятия внешнего воздействия. В случае экспоненциального закона уменьшения возмущения (например, напряжения) τ равно времени уменьшения этого возмущения до $1/e$ от первоначальной величины, т.е. в 2,72 раза. Параметр τ обычно называют **временем релаксации**¹.

Рассмотрим возможности теплового движения в полимерах. На рис. 1.8 схематически показан переход от роя молекул жидкого мономера к образцованному им вследствие полимеризации участку макромолекулы.

Появление химических связей между молекулами роя не исключает возможности колебательного движения образованных ими элементарных звеньев цепи или составляющих их атомов и групп атомов. В то же время аналогичные перескокам молекул

¹ Релаксационным называют процесс перехода системы из одного равновесного состояния в другое, осуществляемый вследствие теплового движения кинетических элементов системы.





Рис. 1.8. Схема перехода от мономера к полимеру

исходной мономерной жидкости поступательные движения элементарных звеньев становятся невозможными — эти звенья связаны единой цепью химических связей. Из рис. 1.8 нетрудно также сделать заключение о невозможности испарения (т.е. отделения друг от друга) молекул полимера: необходимая для этого энергия будет на много порядков превышать энергию любой химической связи в макромолекуле и вызовет деструкцию последней.

При повышении температуры полимера возрастает интенсивность колебаний составляющих макромолекулу атомов и радикалов и вследствие случайного перераспределения кинетической энергии колебательного движения отдельные участки цепи могут получить ее значительный избыток, т.е. тепловой толчок, схематически показанный стрелкой на рис. 1.9. Энергия этого толчка может быть достаточной для поступательного перемещения нескольких соседних звеньев цепи, при этом вследствие вращения вокруг осей связей между n -м и $(n + 1)$ -м, а также m -м и $(m + 1)$ -м атомами изменения в пространстве положения других участков цепи не произойдет. Перемещения или даже колебательные движения отдельных участков цепи, состоящей из нескольких элементарных звеньев, будут вызывать переходы между различными конформациями макромолекулы и ее изгибание. Размеры движу-

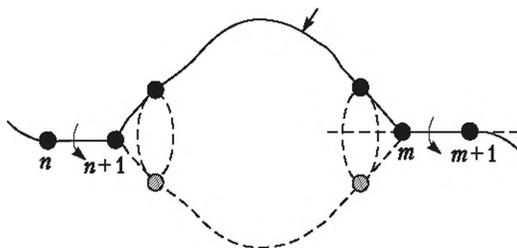


Рис. 1.9. Схема поступательного перемещения участка макромолекулы в процессе теплового движения.

Стрелкой условно показан «тепловой толчок» — избыток кинетической энергии, полученный этим участком цепи



щихся участков цепей не являются фиксированными, а изменяются в зависимости от различных факторов. Такие кинетически независимые участки полимерных цепей называют *сегментами*.

Следовательно, *сегмент* — статистический элемент или отрезок полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних участков.

Кинетическая независимость отдельных участков макромолекул присуща только полимерным телам и определяет специфичность многих их свойств. Следовательно, тепловое движение в полимерах может осуществляться как колебаниями атомов и групп атомов, образующих составные звенья макромолекул, так и путем колебательных и поступательных движений более крупных кинетических элементов — сегментов. Движения последних изменяют конформации цепей, которые могут принимать более или менее развернутую или свернутую форму в зависимости от химического строения и определяемой им степени гибкости макромолекул, т.е. степени заторможенности внутреннего вращения.

1.4.4. Оценка размеров цепных молекул

Степень свернутости макромолекул, изменяющуюся в процессе теплового движения, можно характеризовать различными параметрами. Наиболее часто используют среднеквадратичное расстояние между концами цепи \bar{h}^2 или среднеквадратичный радиус инерции \bar{R}^2 , смысл которых легко понять из рис. 1.10.

Величина \bar{h} представляет собой усредненное по различным конформациям — от предельно вытянутой до предельно свернутой — значение расстояния между концами цепи. Квадрат радиуса инерции \bar{R}^2 макромолекулы есть среднее квадратов расстояний R_i атомов или звеньев макромолекул от общего центра тяжести (принимается, что атомы или звенья имеют одинаковую массу).

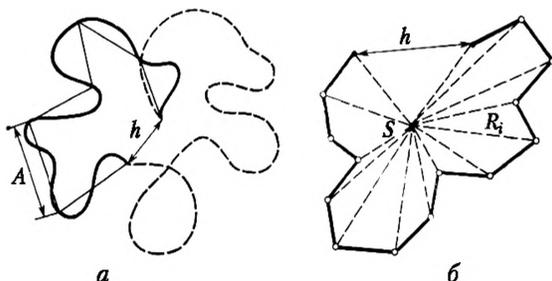


Рис. 1.10. Схематическое изображение изогнутых макромолекул:

- а — различные конформации, отвечающие одному значению \bar{h} ;
- б — к определению среднеквадратичного радиуса инерции



Для выявления взаимосвязей между \bar{h}^2 или \bar{R}^2 и характеристиками цепных молекул (их длиной, заторможенностью вращения) пользуются различными моделями, простейшей из которых является свободносочлененная.

В рамках этой модели цепь представляется состоящей из n отрезков длиной l каждый, при этом валентные углы не фиксированы и могут принимать любые значения. Такая цепь является предельно гибкой. Для свободносочлененной цепи квадрат расстояния между ее концами равен

$$\bar{h}^2 = nl^2. \quad (1.8)$$

В реальных цепях макромолекул валентные углы имеют вполне определенные значения, которые в процессе вращения вокруг осей связей практически не изменяются. Поэтому в цепи с фиксированными валентными углами положение каждого последующего звена оказывается зависимым от предыдущего. Для цепи с фиксированными валентными углами, но со свободным незаторможенным вращением (т.е. без учета взаимодействия несвязанных атомов цепи) значение \bar{h}^2 может быть вычислено по формуле

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (1.9)$$

где θ — угол, дополнительный к валентному (см. рис. 1.3). Для тетраэдрических углов $\theta = 180^\circ - 109^\circ 28'$, $\cos \theta = 1/3$ и $\bar{h}^2 \approx 2nl^2$.

Свобода вращения вокруг связи между i -м и $(i + 1)$ -м атомами цепи означает равную вероятность любого значения угла поворота φ (см. рис. 1.3). В реальных цепях вследствие взаимодействия боковых заместителей у атомов, осуществляющих вращение, угол φ , отвечающий минимальному значению потенциальной энергии, будет предпочтительнее, а переход из положения с одним минимальным значением потенциальной энергии в другое будет связан с преодолением потенциального барьера внутреннего вращения (см. рис. 1.5). С учетом заторможенности вращения в цепи получено следующее выражение для определения статистических размеров цепной молекулы:

$$\bar{h}^2 = nl^2 \frac{(1 + \cos \theta)(1 + \eta)}{(1 - \cos \theta)(1 - \eta)}, \quad (1.10)$$

где η — усредненный по различным конформациям косинус угла φ . Обычно

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \overline{\text{ctg} \left[\frac{U_0}{kT} \right]} - \frac{2kT}{U_0},$$

где U_0 — потенциальный барьер внутреннего вращения.



Для олефиновых полимеров $U_0 \approx 15$ кДж/моль и при $T = 300$ К отношение $(1 + \eta)/(1 - \eta)$ будет приблизительно равно 6, т.е. реальная статистическая углеводородная цепь характеризуется выражением $\bar{h}^2 \approx 12nl^2$ (без учета взаимодействия дальнего порядка и межмолекулярных эффектов). Поэтому определяемая экспериментально величина \bar{h}^2 оказывается более высокой, чем рассчитанная по уравнению (1.10).

Более удобным для оценки гибкости цепных молекул является средний размер сегмента (A) как кинетически независимого участка цепи, положение которого не зависит от положения других участков. Если представить реальную цепь, состоящую из N отрезков с длиной A , то эту цепь можно считать свободносочлененной, для которой по аналогии с уравнением (1.8) можно записать

$$\bar{h}^2 = NA^2. \quad (1.11)$$

При этом контурная длина цепи L остается постоянной:

$$L = nl = NA, \quad \text{или} \quad N = \frac{L}{A}. \quad (1.12)$$

Подставив выражение (1.12) в равенство (1.11), получим

$$\bar{h}^2 = LA. \quad (1.13)$$

Впервые этот подход был предложен в 1936 г. австрийским ученым В. Куном, поэтому отрезок A обычно называют **сегментом Куна**.

Из экспериментально определяемых величин \bar{h}^2 и L (молекулярной массы) можно рассчитать A и N :

$$A = \frac{\bar{h}^2}{L} \quad \text{и} \quad N = \frac{L^2}{\bar{h}^2}.$$

Для радиуса инерции \bar{R}^2 при $N \gg 1$ было получено следующее выражение:

$$\bar{R}^2 = \frac{\bar{h}^2}{6} = \frac{LA}{6}. \quad (1.14)$$

Функции распределения сегментов в рассмотренных выше цепях являются гауссовыми при $N \gg 1$, поэтому такие цепи обычно называют гауссовыми. Число конформаций, которое может принять цепь, или термодинамическая вероятность цепи W , выражается функцией Гаусса

$$W(h) = \left[\frac{3}{2\pi NA^2} \right]^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}},$$



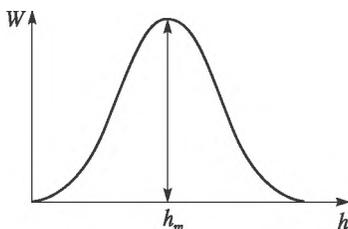


Рис. 1.11. Кривая распределения макромолекул по величинам расстояния между концами цепи

которая графически представлена на рис. 1.11. Предельно вытянутая ($h = L$) и предельно свернутая ($h = 0$) конформации макромолекулы маловероятны, а большая часть цепей имеет значения h , близкие к h_m ; последняя величина соответствует наивероятнейшему расстоянию между концами цепей. Она может быть рассчитана, если в формуле Гаусса приравнять нулю производную dW/dh . Для цепи со свободным вращением сегментов

$$\bar{h}_m^2 = \frac{2}{3}NA^2.$$

Размер сегмента Куна, величины \bar{h}^2 и \bar{R}^2 служат количественной мерой гибкости цепных молекул. Для этих же целей могут быть использованы параметр заторможенности вращения σ и параметр статистической жесткости C_∞ при длине цепи, стремящейся к бесконечно большому значению. Величина σ определяется отношением

$$\sigma = \left(\frac{\bar{h}_p^2}{\bar{h}_{св}^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{1/2},$$

где \bar{h}_p^2 и $\bar{h}_{св}^2$ — расстояния между концами реальной цепи и цепи со свободным вращением (но с фиксированными валентными углами $180^\circ - \theta$). Чем больше заторможено внутреннее вращение, т.е. чем меньше угол вращения φ , тем больше $\overline{\cos \varphi}$ и σ . Следовательно, параметр σ является мерой равновесной гибкости (жесткости) цепи. Величину \bar{h}_p^2 обычно определяют экспериментально, исследуя свойства разбавленных растворов полимеров в растворителях, которые не оказывают влияния на конформацию макромолекул (см. с. 120). Такие растворители называют θ -растворителями, а измеренную в них величину \bar{h}^2 обозначают \bar{h}_θ^2 . Тогда $\sigma = (\bar{h}_\theta^2/\bar{h}_{св}^2)^{0.5}$.

В случае параметра статистической жесткости цепей C_∞ рассматривают отношение экспериментально определяемого значения \bar{h}_p^2 к величине \bar{h}^2 для свободносочлененной цепи $\bar{h}_{св}^2$: $C_\infty = \bar{h}_p^2/\bar{h}_{св}^2$.

Таблица 1.7

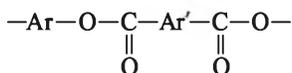
**Параметры равновесной гибкости (жесткости)
некоторых линейных одנותяжных полимеров**

Полимер	Формула СПЗ	Сегмент Куна, нм	Среднее число моно- мерных звеньев в сегменте	Параметры	
				затормо- женности вращения	статисти- ческой жесткости
Полидиметил- силоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-1,4	4-5	1,5	6,0
Полиэтилен	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	2	8,3	2,3-2,4	6,7
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,8	7,3	—	—
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2	7,9	2,1-2,4	10,0
Полиакрило- нитрил	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{---} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	3	—	2,6-3,2	—
Полиметил- метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	1,5	6,0	—	—
Полигексил- метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{COOC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	2,2	9,0	—	—
Целлюлоза	$\text{---(C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{)}_2\text{---}$	12-14	—	—	—
Поливинил- хлорид	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3	12	2,8	—
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} \text{---CHCH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,7	—	2,0	—
Полиоксиэтилен	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	1,5	5,0	1,6	—



Как очевидно из табл. 1.7, химическое строение цепи влияет на параметры равновесной жесткости однотяжных линейных макромолекул — \bar{h}^2 , \bar{R}^2 , A , σ и C_∞ . Однако для большинства из них значение сегмента Куна находится в пределах 2–3 нм, что характерно для гибкоцепных полимеров.

Гибкоцепными полимерами являются также простые и сложные алифатические полиэфиры, характеризующиеся низкими потенциалами торможения вращения вокруг связей С—С и С—О—С. Большой равновесной гибкостью обладают и ароматические сложные полиэфиры (полиарилаты) с общей формулой СПЗ



(где Ar и Ar' — ароматические радикалы).

Размер сегмента Куна полиарилатов, определенный в разбавленных растворах при отсутствии межмолекулярных взаимодействий, равен 2–3 нм. Следовательно, наличие ароматических ядер в цепях полиарилатов не приводит к заметному торможению вращения вокруг одинарных связей между этими ядрами.

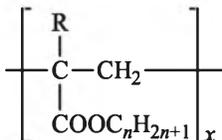
1.4.5. Гибкость макромолекул жесткоцепных полимеров

Существуют три основных способа повышения равновесной (термодинамической) жесткости цепей:

- введение объемистых боковых заместителей;
- циклизация в цепях;
- сопряжение кратных связей в цепях.

Регулирование жесткости цепи производят изменением размера боковых заместителей (табл. 1.8).

Увеличение размера бокового радикала в ряду полиалкилкрилатов (рис. 1.12)



(R = H или CH₃) приводит к увеличению равновесной жесткости, причем сначала она изменяется незначительно (1–8 атомов С в алкильном радикале), но при дальнейшем увеличении n жесткость цепи заметно возрастает, и при $n = 18$ размер сегмента Куна достигает 6 нм.

В случае привитых сополимеров, которые можно рассматривать как специфический тип гребнеобразных полимеров, размер сегмента Куна будет зависеть от частоты привитых боковых це-



Таблица 1.8

Механизмы повышения равновесной жесткости цепных молекул

Тип полимера	Общая формула повторяющегося звена	Полимер	Сегмент Куна, нм	Механизм увеличения жесткости
Гребнеобразные полиакрилаты	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOR} \end{array} \right]$	Полиметил-акрилат (R = CH ₃)	2	Взаимодействие боковых цепей
		Полицетил-акрилат (R = n-C ₁₆ H ₃₃)	5	
		Полиоктадецилакрилат (R = n-C ₁₈ H ₃₇)	6	
Привитые сополимеры		Полиметил-метакрилат-прив-полистирол	5–20	
Целлюлоза и ее производные		Целлюлоза (R = H)	10–14	Циклизация в цепи
		Этилцеллюлоза (R = C ₂ H ₅)	20	
Полимеры с другими циклами в цепи		Полиималенимиды	4	То же
		Полиаценафтилен	3,8–4,5	
Лестничные полисилоксаны		Полифенил-силесеквиоксан (R = C ₆ H ₅)	20	—//—
		Поли- <i>n</i> -хлор-фенилсилесеквиоксан (R = <i>n</i> -C ₆ H ₄ Cl)	30	—//—
		Линейный полифенил-силоксан*	2	Линейная однотяжная цепь



Окончание табл. 1.8

Тип полимера	Общая формула повторяющегося звена	Полимер	Сегмент Куна, нм	Механизм увеличения жесткости
Ароматические полиамиды парастроения		Поли- <i>n</i> -бензамид	62	Сопряжение в цепи
		Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	50	То же
		Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид*	5	Нет сопряжения
		Полигидразидо-терефталойл	80	Сопряжение в цепи
Полиалкилизотиоцианаты		Поли- <i>n</i> -бутил-изоцианат (найлон-1) (R = <i>n</i> -C ₄ H ₉)	100	Сопряжение в цепи
		Поли- <i>m</i> -толил-изоцианат* (R = <i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄)	2	Отсутствие сопряжения в цепи

* Приведены для сравнения.

пей и их длины. В зависимости от этого значения *A* могут изменяться в пределах 5–20 нм (см. табл. 1.8).

Циклизация в цепи. Более эффективным методом повышения жесткости цепи является введение в ее состав циклических струк-

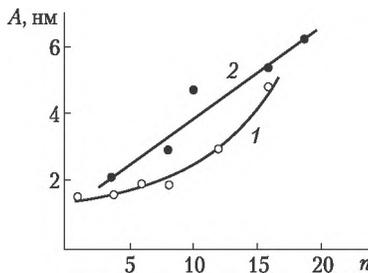
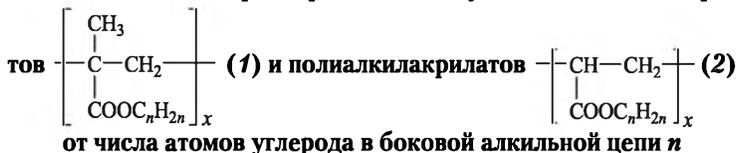
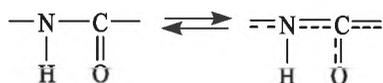


Рис. 1.12. Зависимость размера сегмента Куна полиалкилметакрилатов



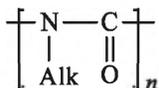
тур, которые могут увеличить размер сегмента на порядок и более (см. табл. 1.8). Наличие циклов в цепи резко уменьшает или даже полностью исключает возможность внутримолекулярных вращений вокруг валентных связей. Яркой иллюстрацией этого являются макромолекулы лестничных полиорганосилоксанов (см. табл. 1.8): двухтяжная цепь практически исключает всякую возможность вращения вокруг осей связей, образующих главную цепь. Параметры равновесной жесткости (величина сегмента Куна) этих полимеров отражают способность макромолекул к изгибанию только вследствие деформаций валентных углов и длин связей двухтяжной цепи. Наличие незначительной доли дефектов в лестничной цепи резко уменьшает жесткость.

Сопряжение в цепи. Особенно наглядно этот механизм повышения жесткости цепей проявляется в ароматических полиамидах *пара*-структуры. В амидной группе вследствие квазисопряженного характера связей вращение сильно заторможено:



Поэтому полиамиды обладают высокой равновесной гибкостью только в том случае, когда амидные связи в цепи разделяются гибкими фрагментами, например мостиком из более чем четырех метиленовых групп. Большинство алифатических полиамидов является гибкоцепными полимерами — размер сегмента 2–3 нм.

При сближении амидных групп цепь становится более жесткой и в предельном случае, когда она построена только из амидных связей, как в полиалкилизотиоцианатах

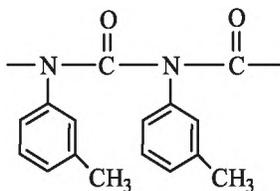


вращение оказывается невозможным. Линейные однотяжные цепи полиалкилизотиоцианатов являются одними из наиболее жестких: значения A достигают у них 100 нм, что соответствует примерно 500 элементарных звеньев в одном сегменте Куна (см. табл. 1.8).

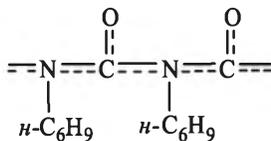
Высокая жесткость макромолекул полиалкилизотиоцианатов достигается за счет сопряжения между амидными группами цепи. Присоединение в поли-*m*-толуиленизоцианате к атому азота вместо алкильного радикала ароматического заместителя нарушает сопряжение вследствие взаимодействия π -системы этого заместителя со свободной парой атома азота и исключения ее из сопряжения.



При этом сопряжение нарушается и цепь оказывается в 50 раз более гибкой:

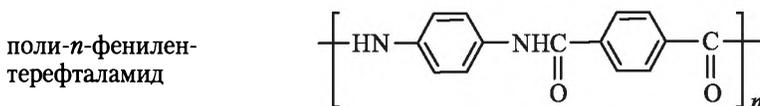


гибкая цепь
(сопряжения в цепи нет)



жесткая цепь
(сопряжения в цепи имеется)

Аналогичная ситуация наблюдается и в полиамидах, в цепях которых амидные группы связаны с ароматическими радикалами в *пара*-положениях. К числу таких полимеров относятся:



Приведенные в табл. 1.8 значения сегментов Куна этих полимеров свидетельствуют о высокой равновесной жесткости их макромолекул, обусловленной невозможностью вращения вокруг связей в амидных группах вследствие их квазисопряженного характера.

Механизмы изгибания жесткоцепных полимеров. При небольшой длине макромолекулы жесткоцепного полимера будут находиться только в конформации вытянутого стержня. В случае большой длины цепей такие стержни могут изгибаться по трем возможным механизмам.

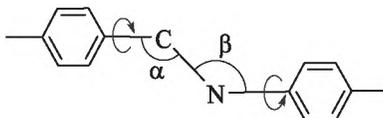
1. Деформация валентных углов и длин связей («деформационный» механизм) может быть легко смоделирована на примере изгибания металлического провода или рельса большой длины.

2. Наличие дефектов в цепях, делающих их более гибкими вследствие появляющихся возможностей вращения, связано с нарушениями строения цепи при наличии примесей в исходных веществах или протекании побочных реакций в процессе образования полимера. Так, если в макромолекуле поли-*n*-фенилентерeftаламида одно звено из ста окажется мета-изомерным, то гибкость це-



пи увеличится из-за нарушения сопряжения: вокруг одинарных связей $C-N$ в этом звене станет возможным вращение и появится возможность к изгибанию.

3. Изгибание, обусловленное неравенством валентных углов некоторых связей основной цепи, можно проследить на примере цепи пара-ароматического полиамида:



Вокруг связи $C-N$ вращение амидной группы невозможно, но оно может быть осуществлено вокруг одинарных связей $C_{\text{арил}}-C$ и $N-C_{\text{арил}}$. Если валентные углы α и β при атомах C и N равны, то вращение вокруг связей между ароматическими циклами и амидной группой приведет к конформации цепи типа «коленчатый вал» (рис. 1.13, *a*).

Однако, по литературным данным, углы α и β различаются и для приведенных ароматических пара-полиамидов $\beta - \alpha = \Delta\nu = 6 \div 12^\circ$. Следовательно, вращение, схематически показанное на рис. 1.13, *б*, вследствие неравенства углов α и β приведет к отклонению от вытянутой конформации типа «коленчатого вала» к изогнутой.

При большой длине жесткая цепь, изгибаясь, может образовать свернутую конформацию. Гибкая цепь имеет конформацию гауссова клубка (рис. 1.14, *a*), а жесткая — изогнутого стержня (рис. 1.14, *б*). Последняя отличается от гауссова клубка значительно большей рыхлостью, т.е. в среднем большими внутримолекулярными расстояниями между отдельными участками цепи.

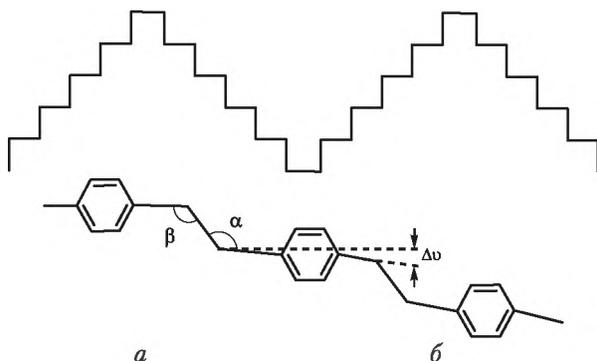


Рис. 1.13. Конформация цепи пара-ароматического полиамида типа «коленчатый вал» в случае равных углов α и β при атомах углерода и азота (*a*) и конформация той же цепи при $\alpha > \beta$ (*б*)



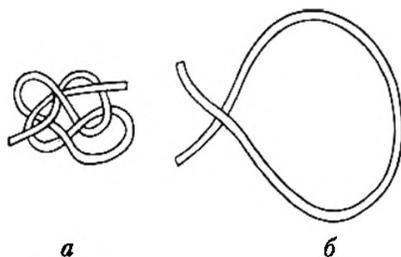


Рис. 1.14. Формы макромолекулярного клубка, образованного гибкой (а) и жесткой (б) макромолекулами одинаковой длины

Применение классического конформационного анализа, основанного на модели свободносочлененных сегментов, для таких неплотных, рыхлых клубков невозможно. Поэтому для характеристики конформационных свойств макромолекул жесткоцепных полимеров чаще используют модель персистентной или червеобразной цепи. Персистентную цепь определяют как линию постоянной кривизны (рис. 1.15); мерой кривизны является «персистентная длина» a , определяемая из соотношения

$$\overline{\cos \psi} = e^{-\frac{L}{a}}, \quad (1.15)$$

где L — контурная длина отрезка цепи (или всей цепи); ψ — угол между направлениями отрезка кривой в его начале и конце; $\overline{\cos \psi}$ — косинус угла, усредненный по всем конформациям цепи.

Приняв в уравнении (1.15) $L = a$, получим $\psi = 67^\circ$. Следовательно, количественной мерой персистентной длины цепи может служить такая длина ее отрезка, что угол между касательными в начале и конце его составляет 67° . Как можно отметить из рассмотрения рис. 1.15, для жесткой цепи значение a существенно выше, чем для гибкой. Величина сегмента Куна A связана с персистентной длиной цепи a простым соотношением $A = 2a$.

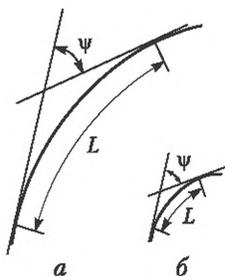


Рис. 1.15. Модель персистентной цепи для жесткой (а) и менее жесткой макромолекул (б)

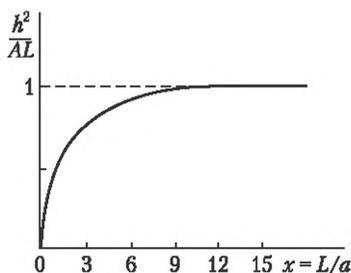


Рис. 1.16. Зависимость отношения $\bar{h}^2/(AL)$ от длины цепи x ($x = L/a$)

При очень большой контурной длине L (высокой молекулярной массе) жесткая цепь может образовать достаточно плотный клубок, по свойствам приближающийся к гауссовому. Для оценки степени отклонения свойств такого клубка от гауссова используют соотношение

$$\frac{\bar{h}^2}{AL} = 1 - \frac{1 - e^{-x}}{x},$$

где $x = L/a$.

Графически эта зависимость представлена на рис. 1.16, из которого следует, что любая по степени жесткости цепь может принять форму гауссова клубка, но для разных цепей этот переход осуществляется при разных значениях молекулярной массы (контурной длины L). Если цепь гибкая (a мало), то она образует гауссовский клубок в растворе при сравнительно небольших молекулярных массах (порядка нескольких тысяч). В случае жестких цепей ($A > 20$ нм, $a > 10$ нм) форму гауссова клубка цепь может принять только при молекулярной массе выше нескольких десятков тысяч.

Еще одним критерием для оценки равновесной гибкости цепи является введенный П. Флори параметр гибкости f , обозначающий долю гибких связей в макромолекуле. Теоретически было показано, что если $f > 0,63$, то цепь можно считать гибкой, а при $f < 0,63$ — жесткой. Хотя это граничный параметр гибкости и является условным, однако он позволяет определить способность или неспособность полимеров к упорядочению в растворе или в расплаве (см. с. 521).

1.4.6. Кинетическая гибкость и факторы, которые ее определяют

Выше рассмотрены основные параметры равновесной, или термодинамической, гибкости, которые характеризуют «среднюю» конформацию макромолекулы в равновесном состоянии в разбавленном идеальном растворе, так как только в таком растворе можно представить ее в изолированном виде в конформации, не искаженной взаимодействием с соседними цепями и с растворителем.

Кинетическая гибкость (жесткость) характеризует скорость процесса перехода цепной молекулы из одной конформации в другую. Причиной этого перехода может быть как тепловое движение, так и воздействие внешних сил (механических, электрических, магнитных и др.), деформирующих молекулу.

Количественной мерой кинетической гибкости макромолекулы может служить среднее время τ , необходимое для изменения ее конформации; чем больше τ , тем выше кинетическая жесткость

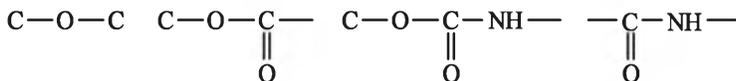


цепи. Прямое определение времени τ пока не представляется возможным, поэтому кинетическую гибкость цепей оценивают величиной кинетического сегмента, т.е. наименьшего отрезка цепи, который уже проявляет кинетическую гибкость. Размер кинетического сегмента может быть определен при исследовании полимеров во внешних полях (см. с. 568); для одного и того же полимера его значения, как правило, существенно выше значений сегмента Куна. Кинетическая гибкость зависит от величины потенциального барьера вращения в цепи (т.е. от ее химического строения), от ее длины (молекулярной массы), степени сетчатости полимера и от температуры.

Потенциальный барьер внутреннего вращения зависит от внутри- и межмолекулярных взаимодействий и определяется, следовательно, химическим составом и строением цепи.

Карбоцепные полимеры с неполярными боковыми заместителями (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадиен, полиизопрен) имеют невысокие барьеры вращения и характеризуются высокой кинетической гибкостью. Если в карбоцепи полярные заместители расположены редко, то они не оказывают существенного влияния на потенциальный барьер вращения вокруг связей С-С (полихлоропрен, сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, содержащие до 40% звеньев последнего сомономера).

Низкими барьерами вращения (высокой кинетической гибкостью) характеризуются также гетероцепные полимеры, в которых группировки



разделены большим числом метиленовых групп (простые и сложные полиэферы, полиуретаны, полиамиды).

Высокой кинетической (так же как и термодинамической)

гибкостью обладают цепи полисилоксанов $-\text{Si}-\text{O}-$ и полифос-

фазенов $-\text{P}=\text{N}-$, что частично обусловлено ионным характером связей между атомами основной цепи этих полимеров (связь SiO на 40% является ионной, а связь между P и N в полифосфазенах часто представляют как ионную: $\text{P}^+ \text{N}^-$).

Так, барьер вращения в полидифторфосфазене $-\text{PF}_2=\text{N}-$ составляет всего 0,4 кДж/моль, что на порядок ниже, чем в полиолефинах.



У карбоцепных макромолекул с часто расположенными полярными или объемистыми заместителями взаимодействие последних будет затруднять вращение, увеличивая кинетическую жесткость цепей: поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полистирол, поливиниловый спирт. Перечисленные полимеры имеют достаточно высокую термодинамическую гибкость (см. табл. 1.7), однако их кинетическая гибкость значительно ниже. На последнюю оказывает влияние также и характер расположения полярных заместителей в цепи: так, поливинилиденхлорид $[\text{CCl}_2-\text{CH}_2]_n$ и политетрафторэтилен $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$ имеют более гибкие цепи, чем поливинилхлорид. Это обусловлено взаимной компенсацией диполей симметрично расположенных полярных заместителей, приводящей к уменьшению барьеров вращения.

Жесткоцепные полимеры (см. табл. 1.8) с высокой термодинамической жесткостью отличаются также и высокой кинетической жесткостью.

Молекулярная масса полимера не влияет на величину барьеров вращения, но существенным образом сказывается на кинетической гибкости: чем больше длина цепи, тем легче она сворачивается даже при высокой термодинамической жесткости. Поэтому более длинные макромолекулы обладают и более высокой кинетической гибкостью.

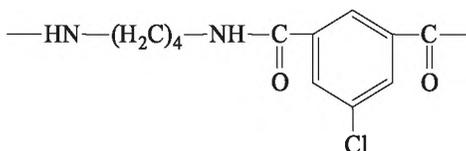
Пространственная сетка. В трехмерном полимере с редкой сеткой поперечных химических связей между макромолекулами, когда размеры участков цепей между узлами сшивок намного больше кинетического сегмента, кинетическая гибкость этих участков будет примерно такой же, как и в исходном линейном полимере. Повышение частоты пространственной сетки приводит к все возрастающим затруднениям в движении сегментов, и, когда молекулярная масса отрезков цепи между узлами сетки станет меньше длины кинетического сегмента, их гибкость не сможет реализоваться и трехмерный полимер окажется жестким.

Температура не оказывает существенного влияния на внутри- и межмолекулярные взаимодействия (единственный вид взаимодействия, на которое она влияет, это диполь-дипольное). Поэтому можно с достаточной степенью точности считать, что изменение температуры мало влияет на потенциальный барьер вращения. Однако при ее повышении увеличивается кинетическая энергия молекул и появляется большая возможность преодоления потенциальных барьеров, что увеличивает кинетическую гибкость.

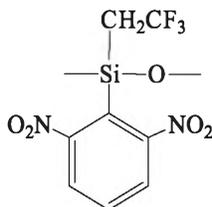


Контрольные вопросы и задания

1. Укажите основное отличие цепных процессов образования макромолекул от ступенчатых.
2. Перечислите основные количественные критерии оценки гибкости макромолекул.
3. Назовите возможные кинетические элементы в полимерах.
4. Что такое сегмент полимерной цепи?
5. Что такое термодинамическая гибкость?
6. Перечислите возможные структурные формы макромолекул.
7. Что такое коэффициент полидисперсности?
8. Назовите полимер, имеющий формулу составного повторяющегося звена:



9. Напишите формулу составного повторяющегося звена поли-4,4'-диоксидифенил-2,2-бис-трифторметилсебацата.
10. Назовите полимер с гипотетической формулой составного повторяющегося звена



Литература

1. Коршак, В. В. Классификация полимеров / В. В. Коршак, Н. А. Платэ, Т. Л. Ренард [и др.] // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. — Т. 22. — № 3. — С. 399.
2. Кочнова, З. А. Химия и физика высокомолекулярных соединений / З. А. Кочнова. — М.: изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
3. Номенклатура регулярных линейных однопольных органических полимеров (правила ИЮПАК, 1975 г.) // Высокомолекулярные соединения. 1978. — А20. — № 5. — С. 1178.
4. Номенклатура регулярных однопольных и квазиднопольных неорганических и координационных полимеров (рекомендации ИЮПАК, 1984 г.) // Высокомолекулярные соединения. 1986. — А28. — № 5. — С. 1111.
5. Номенклатура сополимеров (правила ИЮПАК, 1983 г.) // Высокомолекулярные соединения. 1986. — А28. — № 5. — С. 1096.



6. Основные определения терминов, относящиеся к полимерам (рекомендации ИЮПАК, 1974 г.) // Высокомолекулярные соединения. 1978. — А20. — № 5. — С. 1167.

7. Пахомов, П. М. Основы физики и химии полимеров / П. М. Пахомов. — Тверь : изд-во Тверского государственного университета, 2009.

8. Платэ, Н. А. Терминология и номенклатура полимеров / Н. А. Платэ, И. М. Паписов, Т. Л. Ренард // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. — Т. 28. — № 3. — С. 61–68.

9. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. — 4-е изд. — М. : Научный мир, 2007.

10. Рафигов, С. Р. Введение в физикохимию растворов полимеров / С. Р. Рафигов, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. — М. : Наука, 1978.



Глава 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные отличия свойств растворов полимеров от свойств растворов низкомолекулярных соединений;
- понятия «плохой», «хороший», «идеальный» растворитель применительно к растворам полимеров;
- изменение термодинамических функций при растворении полимеров;
- понятия «второй вириальный коэффициент», «константа Хаггинса», «температура Флори»;
- основные методы определения молекулярной массы полимеров и границы их применимости;

уметь

- проводить сравнительную оценку термодинамического качества растворителя применительно к конкретному полимеру;
- выбирать метод определения молекулярной массы для конкретного полимера;
- проводить анализ характера взаимодействия полимер – растворитель;
- оценивать точность определения молекулярной массы полимера тем или иным методом;

владеть

- методами прогнозирования растворения полимера в том или ином растворителе;
 - методами оценки и расчета термодинамических параметров растворов полимеров (энтальпия, энтропия, второй вириальный коэффициент, константа Хаггинса).
-

2.1. Растворы полимеров

Растворы высокомолекулярных соединений в низкомолекулярных жидкостях имеют важное значение. Во-первых, изучение свойств растворов позволяет определить основные молекулярные характеристики полимеров: молекулярную массу, форму макромолекул и параметры их гибкости. Во-вторых, синтез многих по-



лимеров проводят в растворах, поэтому закономерности реакций образования их макромолекул будут определяться и свойствами раствора. В-третьих, переработку некоторых полимеров в изделия осуществляют через растворы: пленко- и волокнообразование, нанесение покрытий, изготовление наполненных пластиков. Поэтому необходимо знать основные зависимости между свойствами растворов полимеров и их технологическими характеристиками. В-четвертых, многие полимеры применяют в комбинации с низкомолекулярными веществами (например, пластифицированные полимеры); физико-химические свойства изделий из таких полимерных систем в значительной степени определяются спецификой взаимодействия полимера и низкомолекулярной жидкости. И наконец, в некоторых отраслях техники важное практическое значение имеет устойчивость полимеров к действию растворителей, прогнозировать которую также можно на основании свойств систем «полимер — низкомолекулярная жидкость».

2.1.1. Особенности свойств растворов полимеров

Специфика свойств растворов полимеров обусловлена прежде всего большими размерами и гибкостью макромолекул. Рассмотрим некоторые особенности растворов полимеров.

1. Растворы полимеров имеют формальное сходство с коллоидными системами на основе низкомолекулярных веществ. Общим их формальным признаком является наличие в низкомолекулярной жидкости больших по размеру частиц: макромолекул в случае раствора полимера и близких к ним по размерам частиц дисперсионного вещества в случае коллоидных систем на основе низкомолекулярных соединений (эмульсий, суспензий).

Несмотря на это формальное сходство, истинные растворы полимеров и коллоидные системы имеют ряд принципиальных различий. К их числу относятся термодинамическая устойчивость растворов полимеров и термодинамическая неустойчивость коллоидных систем; однофазность растворов полимеров и двухфазность коллоидных систем; агрегативная устойчивость растворов полимеров и агрегативная неустойчивость коллоидных систем; обратимость свойств растворов полимеров и необратимость свойств в случае коллоидных систем.

Образование полимерами истинных растворов не исключает возможности получения на их основе коллоидных систем. Типичными примерами таких систем являются сок каучуконосных растений (сок гевеи — стабилизированная белковыми соединениями дисперсия натурального каучука в воде, называемая латексом),



а также получаемые в промышленности латексы синтетических полимеров (полибутадиеновые каучуки, полистирол, поливинилхлорид и др.).

2. Растворы полимеров имеют высокую вязкость даже при большом разбавлении, например при концентрациях менее 1%. Эта особенность характерна только для полимерных растворов и обусловлена длинноцепочечным строением их макромолекул.

3. Процессу образования раствора полимера предшествует набухание — одностороннее поглощение низкомолекулярной жидкости (или ее пара) полимером. При контакте полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы, обладающие высокой подвижностью, начинают быстро проникать в фазу полимера, в то время как огромные макромолекулы за это время не успевают сколь-либо существенно переместиться и перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, высокомолекулярное соединение набухает. **Набухание** — это явление сорбции, поглощения низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающееся увеличением его объема. Набухание можно также рассматривать как одностороннее смешение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает, — роль растворенного вещества. Набухание бывает неограниченным и ограниченным.

Неограниченное набухание — это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. По мере проникновения молекул растворителя в массу полимера и увеличения его объема происходит все большее удаление макромолекул друг от друга и они начинают медленно диффундировать в объем растворителя: возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного. Постепенно концентрации слоев выравниваются и образуется однофазная гомогенная система истинного раствора полимера.

Ограниченное набухание — процесс смешения полимера и растворителя, ограниченный только стадией поглощения растворителя полимером: самопроизвольного растворения полимера не происходит, так как цепи не могут быть полностью отделены друг от друга. При ограниченном набухании образуются две сосуществующие фазы: набухший полимер и чистый растворитель (возможно, разбавленный раствор в нем полимера, если последний частично растворим). Эти фазы разделены поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Ограниченно могут набухать как линейные, так и сетчатые полимеры. Линейные полимеры в определенных условиях могут набухать ограниченно, но при изменении этих условий ограниченно



ное набухание может перейти в неограниченное. Так, природный полимер желатина при обычной температуре растворяется в воде ограниченно, а при нагревании выше 35°C растворяется неограниченно, причем этот процесс обратим.

При наличии в полимере пространственной сетки химических связей образование истинного раствора без разрушения этих связей невозможно; такие полимеры могут только ограниченно набухать.

Способность полимеров к ограниченному набуханию оценивают по степени набухания, которая представляет собой отношение объема поглощенной полимером жидкости (или ее пара) к единице массы или объема полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (2.1)$$

где m_0 и V_0 — масса и объем исходного полимера; m и V — масса и объем полимера, набухшего до равновесного состояния.

На практике удобнее пользоваться равновесной (максимальной) степенью набухания. Как следует из рис. 2.1, полимер 1, хотя и набухает быстрее, чем полимер 2, однако характеризуется меньшей величиной равновесной степени набухания.

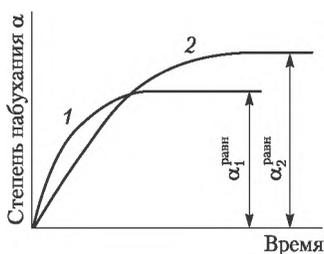


Рис. 2.1. Ограниченное набухание двух различных полимеров

Как уже отмечено, полимеры могут набухать не только при действии конденсированного растворителя, но и в его парах. Скорость набухания в парах обычно ниже, но равновесная степень набухания не изменяется.

2.1.2. Химическая природа полимера и его способность к растворению

Как и для низкомолекулярных веществ, в случае полимеров соблюдается известное правило «подобное растворяется в подобном», свидетельствующее о том, что обычно взаимно растворимы вещества, близкие по химическому строению, и нерастворимы соединения, резко отличающиеся по химическому строению. Так,



можно ожидать хорошего растворения аморфных неполярных углеводородных полимеров (полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен) в предельных низкомолекулярных углеводородах (алканы нормального и изо-строения и их смеси — бензин), что и наблюдается в действительности. Но эти же полимеры не растворяются в полярных жидкостях (кетоны, спирты, вода). Наоборот, полимеры, содержащие в составе макромолекул полярные группировки (эферы целлюлозы, полиакрилонитрил и т.п.), нерастворимы в неполярных жидкостях, но растворяются в жидкостях, близких к ним по полярности (амидные растворители, спирты, кетоны). В качестве одного из признаков «подобности» обычно используют близость энергии межмолекулярного взаимодействия в смешиваемых веществах.

Одной из характеристик межмолекулярного взаимодействия является параметр растворимости δ_i , который определяют из соотношения

$$\delta_i = \left[\frac{\Delta E_{\text{исп}}^i}{V_i} \right]^{0,5} = (\text{ПЭК})^{0,5}, \quad (2.2)$$

где $\Delta E_{\text{исп}}^i$ — энергия испарения 1 моль жидкости; V_i — ее молярный объем; ПЭК — плотность энергии когезии жидкости.

Лучшим растворителем для данного полимера считают жидкость, δ которой близок к параметру растворимости полимера. Так как полимеры нельзя испарить и определить $\Delta E_{\text{исп}}^i$, то измеряют равновесную степень набухания образцов частично сшитого полимера в растворителях с различными δ и строят зависимость « α — δ ». Значение δ , соответствующее максимуму этой зависимости, принимают за δ полимера. В табл. 2.1 приведены параметры растворимости некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров.

На основании данных табл. 2.1 можно предположить, что полимеры с $\delta = 14 \div 18$ не растворяются в жидкостях с $\delta > 25$, а полимеры с $\delta > 20$ нерастворимы в жидкостях с $\delta < 15$. Однако ни в коем случае нельзя делать вывод о том, что данный полимер растворяется во всех жидкостях, δ которых близки к параметру растворимости этого полимера. Так, этилацетат и бензол имеют одинаковые значения δ , равные δ полистирола; но в бензоле полистирол растворим хорошо, а в этилацетате совсем нерастворим. Тот же полистирол растворяется в нитробензоле и не растворяется в ацетоне, несмотря на близкие значения их параметров растворимости. Следовательно, δ полимера и растворителя не всегда имеют предсказательную силу в отношении их взаимной растворимости.

Параметр растворимости отражает только ту составляющую межмолекулярного взаимодействия, которая обусловлена ван-



Таблица 2.1

Параметры растворимости некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров

Жидкость	$\delta \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{0,5}	Полимер	$\delta \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ³) ^{0,5}
<i>n</i> -Гексан	14,6	Политетрафторэтилен	12,5
Диэтиловый эфир	14,8	Полидиметилсилоксан	14,6
<i>n</i> -Октан	15,1	Полиизобутилен	15,8
<i>n</i> -Пропилбензол	17,3	Полиэтилен	15,9
Этилацетат	18,2	Полиизопрен	16,3
Бензол	18,3	Полибутилметакрилат	17,6
Хлороформ	18,6	Полистирол	18,2
Дихлорэтан	19,6	Полиметилметакрилат	18,6
Тетрагидрофуран	19,8	Поливинилацетат	18,8
Нитробензол	20,0	Поливинилхлорид	19,1
Ацетон	20,2	Полиэтилентерефталат	20,2
Диметилформаид	24,2	Эпоксидная смола	21,8
Этанол	25,4	Полиоксиметилен	22,0
Метанол	29,0	Полигексаметиленадипамид	27,2
Вода	46,4	Полиакрилонитрил	30,8

дер-ваальсовыми взаимодействиями (т.е. дисперсионными, деформационными и диполь-дипольными), но не учитывает специфических взаимодействий функциональных групп полимера и растворителя, т.е. возможности образования водородных и донорно-акцепторных (координационных) связей. Именно вследствие высокой сольватирующей способности (образование координационных связей) малополярный растворитель тетрагидрофуран хорошо растворяет многие полярные полимеры (поливинилхлорид, полиуретаны).

При оценке возможности растворения полимера в каком-либо растворителе необходимо учитывать химическое строение обоих исходных компонентов, определяющее как ван-дер-ваальсовы взаимодействия между ними, так и вероятность образования водородных и донорно-акцепторных связей.

Кроме указанных факторов, растворимость полимера определяется формой и размерами макромолекул, неоднородностью их состава и наличием поперечных химических связей, а также фазовым состоянием полимера и температурой растворения.



2.1.3. Термодинамика растворов полимеров

Равновесие в многокомпонентной системе (двухкомпонентной для пары «полимер — растворитель») определяется **правилом фаз Гиббса**:

$$F = n + 2 - r, \quad (2.3)$$

где F — число степеней свободы; n — число компонентов; r — число фаз в системе.

Число степеней свободы F показывает, сколько термодинамических переменных (давление, температура и др.) можно произвольно изменять, не вызывая изменения числа фаз в системе, т.е. не нарушая ее равновесия. В конденсированных системах, к которым относятся и растворы полимеров, изменение давления практически не сказывается на свойствах, поэтому давление можно считать постоянным и записать уравнение фазового состояния в виде

$$F = n + 1 - r. \quad (2.4)$$

В соответствии с этим уравнением двухкомпонентная однофазная система (раствор полимера) имеет две степени свободы: состояние такой системы определяется температурой и концентрацией одного из компонентов (обычно полимера).

При наличии двух фаз ($r = 2$) конденсированная двухкомпонентная система имеет всего лишь одну степень свободы; это означает, что изменение температуры вызывает изменение концентраций компонентов в каждой фазе. При некоторой температуре концентрации компонентов в фазах могут выровняться и система станет однофазной, и наоборот: при некоторой температуре однофазный раствор может разделиться на две фазы с разной концентрацией компонентов. Температуру, при которой происходит расщепление однофазного раствора на две фазы разного состава, называют **температурой фазового разделения $T_{ф.р.}$** .

На рис. 2.2 показаны типичные диаграммы фазового равновесия в системе «жидкость — жидкость» (аморфный полимер — растворитель). Кривая разделяет области составов, отвечающих одно- и двухфазной системам, и является совокупностью значений $T_{ф.р.}$ Эту кривую, близкую по форме к параболе, называют **бинодалию**. Любая точка, лежащая внутри бинодали, отвечает двухфазной системе «жидкость — жидкость», при этом состав каждой жидкой фазы определяется координатами точек А и Б (A' и B'). Точки, лежащие вне бинодали, отвечают однофазным растворам; составы растворов определяются координатами точек. Выравнивание составов двух фаз может происходить как при нагревании (рис. 2.2, а), так и при охлаждении (рис. 2.2, б), в связи с чем



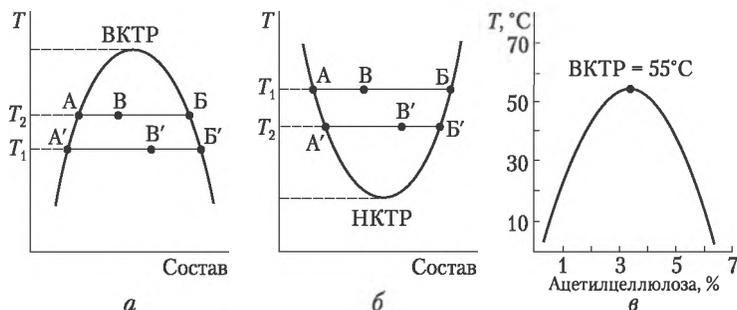


Рис. 2.2. Диаграммы состояния системы «жидкость — жидкость» с верхней критической температурой растворения (а); с нижней критической температурой растворения (б); системы «ацетилцеллюлоза — хлороформ» (в)

системы могут характеризоваться верхней (VKTP) или нижней критической температурой растворения (HKTP). По абсолютной шкале температур они могут находиться в области высоких или низких температур в зависимости от характера взаимодействия полимера с растворителем.

Бинодали с VKTP, кроме растворов ацетата целлюлозы в хлороформе (рис. 2.2, в), получены также для систем «полиизобутилен — бензол», «полистирол — декалин» и др. Многие растворы полимеров расслаиваются при нагревании, т.е. обладают нижней критической температурой расслоения. Одной из причин появления НКТР может быть разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора. Разрушение таких связей ухудшает совместимость компонентов. Примерами подобных систем являются водные растворы некоторых полиоксипропиленгликолей и метилцеллюлозы, а также раствора нитрата целлюлозы в этаноле. Вторая причина появления НКТР — различия в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу. В этом случае НКТР обычно лежит выше температуры кипения растворителя, но ниже его критической температуры. В качестве примеров можно указать системы «поливинилацетат — этилацетат», «поливиниловый спирт — вода», «ацетат целлюлозы — ацетон».

Системы «полимер — растворитель» могут одновременно обладать VKTP и HKTP, причем возможно два случая их появления (рис. 2.3, а, б). В первом случае (см. рис. 2.3, а) диаграмма состояния представляет собой замкнутый контур и VKTP по шкале тем-



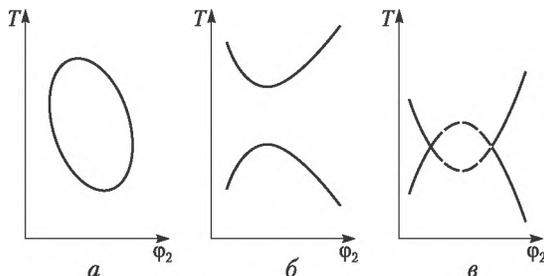


Рис. 2.3. Возможные случаи расслоения системы «аморфный полимер — растворитель» (Φ_2 — массовая доля полимера в растворе)

ператур оказывается выше, чем НКТР, например в системе «полипропиленоксид — вода». Во втором случае (см. рис. 2.3, б) НКТР обусловлена различными коэффициентами объемного расширения и лежит значительно выше ВКТР. Существуют системы, в которых критические температуры растворения вообще не наблюдаются (рис. 2.3, в): область вне бинодалей отвечает неограниченному смешению полимера с растворителем, т.е. однофазной системе, а внутри бинодалей — двухфазной. В отличие от низкомолекулярных систем «жидкость — жидкость» бинодали в системах «полимер — низкомолекулярная жидкость» сильно смещены в область малых концентраций полимера, т.е. критическая концентрация полимера очень мала. Это обусловлено громадной разницей в размерах смешиваемых компонентов.

Значения ВКТР и НКТР зависят от молекулярной массы: с ее увеличением в ряду полимергомологов ВКТР растет, а НКТР понижается, т.е. сокращается температурная область гомогенного состояния. Это является свидетельством того, что высокомолекулярные полимергомологи всегда растворяются хуже своих низкомолекулярных аналогов. В табл. 2.2 представлены критические температуры растворения для некоторых высокомолекулярных полимеров.

При растворении полимера смесью двух жидкостей диаграмма состояния при постоянной температуре имеет вид равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют 100%-ному содержанию каждого из компонентов. Такие диаграммы представляют особый интерес при осаждении полимера из раствора добавлением не растворяющей его жидкости (осадителя), т.е. при очистке или фракционировании полимера.

Истинность растворов полимеров подтверждается их подчинением законам термодинамики; применение этих законов позволяет оценить средство полимера и растворителя, а также термоди-



Таблица 2.2

**Верхние и нижние критические температуры растворения
некоторых полимеров**

Система	ВКТР, °С	НКТР, °С
Полистирол — циклогексан	30	180
Полистирол — циклопентан	6	150
Полистирол — этилбензол	-6	295
Полипропилен — гептан	—	210
Полиизобутилен — бензол	23	160
Поливинилацетат — метанол	-3	260
Поливиниловый спирт — вода	70	240

намическую устойчивость бинарной системы «полимер — низкомолекулярная жидкость», показать связь термодинамических параметров растворения с основными характеристиками структуры макромолекул (гибкостью цепей и плотностью их упаковки, молекулярной массой, фазовым состоянием и т.д.). Раствор полимера, как и раствор низкомолекулярного вещества или любая другая система, характеризуется следующими термодинамическими параметрами: объемом V , внутренней энергией U , энтальпией H , энтропией S , энергией Гиббса G и др. Для процесса растворения принято определять разность между соответствующими термодинамическими функциями раствора и суммой этих же функций исходных компонентов до растворения.

Так как растворение протекает при постоянных давлении и температуре, то возможность или невозможность взаимного смешения компонентов определяется изменением свободной энергии — раствор должен обладать меньшей свободной энергией, чем сумма свободных энергий компонентов:

$$G_{p-ра} < \sum G_i^0 n_i, \quad (2.5)$$

где G_i^0 — свободная энергия 1 моль i -го компонента; n_i — количество молей.

Разность между этими величинами называют **свободной энергией смешения**:

$$\Delta G_{см} = G_{p-ра} - \sum G_i^0 n_i. \quad (2.6)$$

При самопроизвольном растворении $\Delta G_{см}$ должна быть отрицательной ($\Delta G_{см} < 0$).

О направленности процесса смешения можно также судить по изменению парциальной молярной свободной энергии смешения



каждого i -го компонента \bar{G}_i . Величина \bar{G}_i равна приращению свободной энергии раствора данной концентрации при добавлении к нему бесконечно малого количества i -го компонента при постоянных давлении p , температуре T и постоянном количестве остальных компонентов:

$$\bar{G}_i = \left[\frac{\partial G_{p-pa}}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j} = \mu_i \quad (2.7)$$

Величина \bar{G}_i соответствует химическому потенциалу i -го компонента μ_i ; при самопроизвольном растворении должно происходить уменьшение μ_i , т.е.

$$\mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu < 0, \quad (2.8)$$

где μ_i^0 — химический потенциал i -го компонента до растворения.

Аналогично бесконечно малые приращения других термодинамических функций, отнесенные к 1 моль добавленного компонента i , называют **парциальными молярными параметрами**:

$$\bar{H}_i = \left[\frac{\partial H_{p-pa}}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}; \quad \bar{S}_i = \left[\frac{\partial S_{p-pa}}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}$$

и т.д. При этом объем раствора V изменяется на величину

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial V_{p-pa}}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_j}$$

Для парциальных молярных величин справедливы все известные термодинамические соотношения, например

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i.$$

Растворение происходит самопроизвольно, если имеется средство между исходными компонентами и критериями этого средства являются неравенства $\Delta G_{см} < 0$ и $\Delta\mu_i < 0$. Чем больше абсолютное значение этих разностей, тем больше термодинамическое средство между компонентами, тем сильнее их взаимодействие.

По величине термодинамического средства полимеров и растворителей последние делят на «хорошие» и «плохие». *Хорошими* в термодинамическом смысле являются растворители, при взаимодействии которых с полимером достигаются большие абсолютные значения $\Delta G_{см}$ и $\Delta\mu_i$. *Плохими* растворителями являются такие, смешение которых с полимерами сопровождается малыми изменениями свободной энергии или химического потенциала. Следовательно, для оценки качества растворителя нужно знать $\Delta G_{см}$ и $\Delta\mu_i$, которые определяют измерением давления пара растворителя над раствором или осмотического давления.



Давление пара над растворами полимеров. Идеальными называют растворы, образование которых происходит без изменения объема ($V = 0$, $\Delta\bar{V}_i = 0$), сопровождается нулевым тепловым эффектом ($\Delta H = 0$, $\Delta\bar{H}_i = 0$) и идеальной энтропией смешения ($\Delta S_{\text{ид}}$):

$$\Delta S_{\text{ид}} = -R \sum n_i \ln x_i; \quad \Delta \bar{S}_i = \left[\frac{\partial \Delta S_{\text{ид}}}{\partial n_i} \right]_{p, T, n_j} = -R \ln x_i \quad (2.9)$$

т.е. энтропией, изменяющейся по тому же закону, что и при смешении идеальных газов. В уравнении (2.9) $\Delta \bar{S}_i$ — изменение парциальной молярной энтропии i -го компонента при смешении; n_i — число моль i -го компонента в растворе; x_i — его молярная доля в смеси. Следовательно, изменение химического потенциала i -го компонента при образовании идеального раствора равно

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i, \quad \text{или} \quad \Delta \mu_i = RT \ln x_i. \quad (2.10)$$

Если пар i -го компонента над раствором подчиняется законам идеальных газов (а уравнение (2.9) это предполагает), то химический потенциал этого компонента в растворе равен

$$\mu_i^{\text{p-ра}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (2.11)$$

где μ_i^0 — химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии; p_i — парциальное давление пара i -го компонента над раствором.

В то же время химический потенциал чистого компонента в тех же условиях равен

$$\mu_i^{\text{чист}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i^0, \quad (2.12)$$

где p_i^0 — давление пара над чистым i -м компонентом.

Следовательно, изменение химического потенциала при переходе от чистого i -го компонента к его раствору равно

$$\mu_i^{\text{p-ра}} - \mu_i^{\text{чист}} = \Delta \mu_i = RT \ln \left[\frac{p_i}{p_i^0} \right]. \quad (2.13)$$

Из уравнений (2.10) и (2.13) следует, что $x_i = p_i/p_i^0$. Последнее выражение впервые было эмпирически установлено Ф. Раулем и называется *законом Рауля*. Этот закон справедлив для идеальных растворов, т.е. растворов, образованных смешением сходных по химическому строению и размерам молекул вещества.

Большинство реальных растворов не являются идеальными. В них так же, как и в идеальных, при повышении концентрации растворенного вещества парциальное давление пара уменьшается, но при этом наблюдаются как положительные ($p_i/p_i^0 > x_i$), так и отрицательные ($p_i/p_i^0 < x_i$) отклонения от идеальности. Отрицательные отклонения свидетельствуют об уменьшении числа мо-



лекул данного компонента в паровой фазе, т.е. о хорошем взаимодействии компонентов в растворе. Положительные отклонения от идеальности являются следствием плохого взаимодействия между компонентами в растворе, поэтому молекулы растворителя стремятся перейти в паровую фазу в большем количестве, что и приводит к возрастанию p_i .

Парциальное давление пара, измеряемое над раствором полимеров, является давлением пара только растворителя (полимер не может быть переведен в газообразное состояние), которое всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем. Для растворов полимеров характерны резко отрицательные отклонения от идеальности (рис. 2.4). Поскольку для термодинамически устойчивых растворов $p_i < p_i^0$, то из уравнения (2.13) следует, что $\Delta\mu_i < 0$, т.е. химический потенциал каждого компонента в растворе меньше, чем в чистом виде. С этим связано также и осмотическое давление растворов.

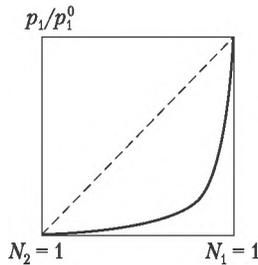


Рис. 2.4. Изменение давления пара над раствором полимера (пунктир — идеальный раствор)

Осмотическое давление растворов полимеров. Если разделить раствор и растворитель полупроницаемой перегородкой, через которую могут диффундировать только молекулы растворителя, то вследствие неравенства химических потенциалов растворителя по обе стороны перегородки его молекулы начнут перемещаться в раствор, повышая его уровень и гидростатическое давление на перегородку. Следовательно, стремление молекул растворителя к самопроизвольному проникновению в раствор, вызванное неравенством $\Delta\mu_i < 0$, можно оценить давлением π , называемым осмотическим:

$$\pi = p - p_0, \quad (2.14)$$

где p и p_0 — давление на перегородку со стороны раствора и растворителя соответственно в условиях равновесия.

Можно отметить, что осмотическое давление раствора равно добавочному давлению, которое необходимо приложить к раство-



ру для того, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя. В дифференциальной форме это можно записать в следующем виде:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp, \quad (2.15)$$

отсюда

$$\int_{\mu_i}^{\mu_i^0} d\mu_i = \int_{p_0}^p \bar{V}_i dp, \quad (2.16)$$

где \bar{V}_i — парциальный молярный объем i -го компонента (растворителя). Для несжимаемого раствора $\bar{V}_i = \text{const}$, поэтому после интегрирования уравнения (2.16) с учетом соотношения (2.14) получим

$$\mu_i^0 - \mu_i = (p - p_0)\bar{V}_i = \pi\bar{V}_i, \quad \text{или} \quad \mu_i - \mu_i^0 = \Delta\mu_i = -\pi\bar{V}_i.$$

Следовательно,

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\bar{V}_i}. \quad (2.17)$$

Осмотическое давление коренным образом отличается по своей природе от газового, т.е. не является результатом ударов молекул о стенки сосуда или о полупроницаемую мембрану. Осмотическое давление — это термодинамическое сродство между компонентами раствора, отнесенное к единице объема растворителя. Чем выше осмотическое давление, тем больше абсолютное значение $\Delta\mu_i$ и термодинамическое сродство между компонентами, тем более хорошим является растворитель для данного вещества.

Второй вириальный коэффициент является важным параметром, характеризующим качество растворителя. Рассмотрим раствор полимера в низкомолекулярном растворителе, обозначая индексом 1 растворитель и индексом 2 — полимер. Подставив в уравнение (2.17) $\Delta\mu_i$ из выражения (2.10), получим

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\bar{V}_i} = -\frac{RT \ln x_1}{\bar{V}_i}, \quad (2.18)$$

но так как $x_1 = 1 - x_2$, то $\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_i} \ln(1 - x_2)$.

Для малых значений x_2 (разбавленные растворы) последнее выражение можно переписать в виде

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_i} \left[-x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \dots \right]. \quad (2.19)$$



При больших разбавлениях можно взять только первый член в скобках, пренебрегая остальными, и записать

$$\pi = \frac{RT}{V} x_2. \quad (2.20)$$

Молярная доля полимера в растворе $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ (n_1 и n_2 — число молей растворителя и полимера), но при больших разбавлениях, когда $n_1 \gg n_2$, можно с достаточной степенью точности принять $x_2 \approx n_2/n_1$. Тогда уравнение (2.20) запишется в виде

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 = c_2 RT, \quad (2.21)$$

так как $n_1 \bar{V}_1 = V$ — объем растворителя; $c_2 = n_2/V$ — концентрация растворенного вещества (полимера), моль/л. Уравнение (2.21) было впервые эмпирически установлено Я. Х. Вант-Гоффом и носит его имя. Поскольку $n_2 = g_2/M_2$, то

$$\pi = \frac{g_2 RT}{M_2 V}, \quad \text{или} \quad \pi = \frac{RT}{M_2} c'_2, \quad (2.22)$$

где $c'_2 = g_2/V$ — концентрация растворенного вещества, г/л или г/мл.

Если представить уравнение (2.21) в виде $\pi/c_2 = RT$, то становится очевидной независимость приведенного осмотического давления π/c_2 от концентрации. Однако даже для разбавленных растворов полимеров уравнение Вант-Гоффа неприменимо и концентрационная зависимость приведенного осмотического давления в координатах $\pi/c_2 - c_2$ представляется чаще всего кривыми линиями, математическое описание которых может быть дано в виде ряда:

$$\frac{\pi}{c_2} = RT(A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots), \quad (2.23)$$

где A_1, A_2, A_3, \dots — так называемые вириальные коэффициенты, которые вычисляют по эмпирическим зависимостям $\pi/c_2 = f(c_2)$. В общем случае эта зависимость выражается кривыми, вогнутыми к оси абсцисс, однако для малых концентраций полимера с достаточной степенью точности можно ограничиться двумя членами уравнения (2.23). Как следует из сопоставления уравнений (2.22) и (2.23), первый вириальный коэффициент $A_1 = 1/M_2$, поэтому, предположив, что A_3 и высшие вириальные коэффициенты равны нулю, уравнение (2.23) можно представить в виде

$$\frac{\pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + A_2 c_2 \right]. \quad (2.24)$$



Для растворов одной фракции полимера в различных растворителях зависимость $\pi/c_2 = f(c_2)$ при $A_3 = 0$ выражается серией веерообразных прямых, сходящихся в одной точке оси ординат (рис. 2.5). Отсекаемый на этой оси отрезок равен RT/M_2 , и его величина не зависит от природы растворителя. Угол наклона прямых характеризует второй вириальный коэффициент A_2 : при одинаковой концентрации полимера чем больше π (и следовательно, $\Delta\mu_1$), тем больше A_2 . Следовательно, этот коэффициент является мерой термодинамического сродства растворителя к полимеру.

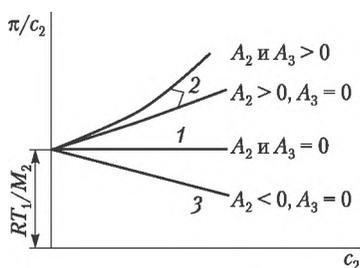


Рис. 2.5. Зависимость π/c_2 от концентрации полимера в различных растворителях:

1 — идеальном; 2 — хорошем; 3 — плохом

Для идеального раствора $A_2 = 0$ и зависимость π/c от c выражается прямой, параллельной оси абсцисс; при $A_2 > 0$ растворитель является хорошим, и тем в большей степени, чем больше угол наклона прямых на указанной зависимости. Если $A_2 < 0$, то растворитель является термодинамически плохим. В табл. 2.3 представлены значения A_2 для некоторых систем «полимер — растворитель». Можно отметить, что при близкой температуре для одного и того же полимера (полистирола) один растворитель является хорошим (дихлорэтан), а другой — плохим (циклогексан).

Таблица 2.3

Значения второго вириального коэффициента для некоторых систем «полимер — растворитель»

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$A_2 \cdot 10^{-4}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль} / \text{кг}^2$
Полистирол	1600	Толуол	22	3,12
		Дихлорэтан	22	2,88
		Циклогексан	27	-0,37
Полиизобутилен	720	Бензол	40	1,51
		Циклогексан	30	5,38
Поливинилацетат	200	Ацетон	30	6,00
		Метилэтилкетон	30	4,60

Изменение термодинамических параметров при растворении полимеров. Зная давление пара над раствором полимера или его осмотическое давление, можно рассчитать по уравнениям (2.13) и (2.17) $\Delta\mu_1$ для растворителя. Для другого компонента (полимера) $\Delta\mu_2$ рассчитывают, зная величину $\Delta\mu_1$, по уравнению Гиббса — Дюгема

$$x_1 \frac{d(\Delta\mu_1)}{dx_1} = x_2 \frac{d(\Delta\mu_2)}{dx_2}, \quad (2.25)$$

где x_1 и x_2 — молярные доли растворителя и полимера в растворе.

Для расчета удобнее пользоваться удельным химическим потенциалом, отнесенным к 1 г каждого компонента. По известным значениям $\Delta\mu_1^{уд}$ и $\Delta\mu_2^{уд}$ рассчитывают среднюю свободную энергию смешения, отнесенную к 1 г раствора:

$$\Delta g_{см} = w_1 \Delta\mu_1^{уд} + w_2 \Delta\mu_2^{уд}, \quad (2.26)$$

где w_1 и w_2 — массовые доли растворителя и полимера в растворе.

Изменение молярной свободной энергии смешения при образовании раствора полимера определяют по уравнению

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}.$$

Растворение происходит самопроизвольно, если при этом уменьшается свободная энергия, т.е. $G_{см} < 0$. Это возможно в случаях, представленных в табл. 2.4.

Из приведенных в таблице данных следует, что изменение энтальпии и энтропии при растворении может происходить различным образом — и увеличиваться, и уменьшаться, но критерием самопроизвольности образования раствора является неравенство $\Delta G_{см} < 0$. Например, в случае атермического растворения ($\Delta H = 0$) этот процесс определяется изменением энтропии, но при этом $\Delta S_{см} \neq -R \ln x_i$ (иначе это был бы идеальный раствор).

Энтальпия при растворении полимеров изменяется вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия при переходе

Таблица 2.4

**Изменение термодинамических параметров
при растворении полимеров**

ΔH	ΔS	ΔG	Характер смешения	Примеры
< 0	0	< 0	Экзотермический	Нитроцеллюлоза — циклогексанол
< 0	< 0	< 0	Экзотермический	Яичный альбумин — вода
= 0	< 0	< 0	Атермический	Полиизобутилен — изооктан
> 0	> 0	< 0	Эндотермический	Натуральный каучук — бензол



от разделенных полимера и растворителя к их гомогенной смеси (раствору). Энтальпия, или теплота смешения, определяется по уравнению

$$\Delta H_{\text{см}} = H_{\text{р-ра}} - \sum H_i^0 n_i \quad (2.27)$$

где $H_{\text{р-ра}}$ — энтальпия раствора; H_i^0 — сумма энтальпий компонентов.

Энтальпия смешения равна интегральной теплоте растворения, т.е. теплоте растворения данного количества одного компонента в определенном количестве другого при постоянных давлении и температуре ($Q_{\text{р}} = \Delta H_{\text{см}}$). Интегральную теплоту растворения относят к единице массы растворенного вещества или раствора. Если при растворении выделяется теплота, то растворение является экзотермическим, энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$. Если при растворении поглощается теплота, то оно является эндотермическим, энтальпия системы возрастает и $\Delta H > 0$.

Каждый компонент в растворе характеризуется парциальной энтальпией \bar{H}_i , которая равна приращению энтальпии раствора заданной концентрации при добавлении малого количества компонента i при постоянных давлении, температуре и постоянном количестве молей других компонентов:

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_{\text{р-ра}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (2.28)$$

Разность между парциальной энтальпией и энтальпией 1 моль чистого i -го компонента ($\Delta \bar{H}_i^0$) называют *парциальной энтальпией смешения* $\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0$, которая есть не что иное, как дифференциальная теплота растворения¹ (смешения):

$$\frac{q_i}{dn_i} = \Delta \bar{H}_i \quad (2.29)$$

Из сопоставления интегральных теплот растворения некоторых полимеров (табл. 2.5) можно сделать следующие общие заключения. Растворение неполярных полимеров в неполярных растворителях сопровождается, как правило, небольшими тепловыми эффектами, причем растворение некоторых полимеров в собственных гидрированных мономерах часто протекает атермически ($\Delta H = 0$) — системы «полиметилметакрилат — метилизобутират», «поливинилацетат — этилацетат».

¹ Дифференциальная теплота растворения — это теплота q_i , которая выделяется или поглощается при добавлении бесконечно малого числа молей i -го компонента к раствору определенной концентрации, отнесенная к 1 моль этого компонента.



Таблица 2.5

Интегральные теплоты растворения некоторых полимеров при 25°С

Полимер	$M \cdot 10^{-3}$	Растворитель	ΔH , Дж/г
Полиизобутилен	30	<i>n</i> -Пентан	-3,61
		<i>n</i> -Гексан	-2,56
		<i>n</i> -Октан	-1,22
		<i>n</i> -Тетрадекан	0
Натуральный каучук	—	Бензол	5,71
		Хлороформ	-12,6
Поливинилацетат	93	Этилацетат	0
		Ацетон	-0,46
Поливиниловый спирт	17	Этанол	9,66
		Вода	-8,53
Полистирол	142	Этилбензол	-15,96
		Бензол	-16,80
		Метилэтилкетон	-16,63
		Ацетон	-9,87
Полиметилметакрилат	3000	Метилизобутират	0
		Дихлорэтан	-50,4
Целлюлоза	—	Четвертичные аммониевые основания	-147

В случае таких систем энергия взаимодействия между участками макромолекул (E_{22}) и между молекулами растворителя (E_{11}) практически равна энергии взаимодействия между молекулами растворителя и структурными звеньями макромолекул ($2E_{12}$), т.е. $\Delta H = -E_{11} - E_{22} + 2E_{12} = 0$. Отклонение от атермичного растворения полистирола в этилбензоле (смешение указанных компонентов является экзотермическим) обусловлено рыхлостью (неравновесностью) упаковки макромолекул этого полимера в конденсированном состоянии, т.е. существенным увеличением E_{22} .

Значительные тепловые эффекты возникают при растворении полярных полимеров в полярных растворителях (см. табл. 2.5), особенно когда это связано с образованием прочных водородных связей между ними или с формированием сольватных оболочек (растворение целлюлозы в четвертичных аммонийных основаниях).

Энтальпию смешения при образовании раствора полимера можно рассчитать, зная температурную зависимость свободной энергии смешения, по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{см}}/T}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{\text{см}}}{T^2}, \quad (2.30)$$



которое справедливо и для парциальных величин:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p = - S_i \quad (2.31)$$

Для расчета необходимо измерить ΔG или $\Delta \mu_i$ при нескольких температурах.



приведет к уменьшению числа возможных перестановок и уменьшению энтропии. Доля общей энтропии смешения, обусловленная взаимодействием исходных компонентов, называется **некомбинаториальной** ($S_{\text{некомб}}$). При образовании раствора она может убывать или возрастать, в соответствии с чем $\Delta S_{\text{некомб}}$ может быть отрицательной или положительной.

В зависимости от знака $\Delta S_{\text{некомб}}$ и соотношения абсолютных величин $\Delta S_{\text{комб}}$ и $\Delta S_{\text{некомб}}$ общая энтропия смешения также может быть положительной или отрицательной.

При растворении неполярных гибкоцепных полимеров в неполярных растворителях экспериментально определяемые энтропии смешения во много раз превышают вычисленные по уравнению (2.34), что наглядно иллюстрируют приведенные в табл. 2.6 данные для случая растворения натурального каучука в толуоле.

Таблица 2.6

Парциальные энтропии смешения каучука и толуола при 25°С

Молярная доля каучука в растворе $x_2 \cdot 10^2$	$T\Delta S$, Дж/моль	
	расчетная	экспериментальная
0,146	0,36	20,9
0,341	0,84	154,9
0,795	1,96	745,2
1,360	3,36	1343,9
3,060	3,39	2876,3
6,430	15,87	3977,4

Причина этих расхождений связана с комбинаториальной составляющей энтропии смешения. В конденсированном состоянии макромолекулы не могут реализовать все возможные для них конформации, так как этому препятствуют соседние участки данной цепи или других макромолекул. При растворении участки цепей удаляются друг от друга и становятся легко реализуемыми все возможные конформации цепи, число возможных перестановок сегментов резко возрастает, что и приводит к существенному увеличению $S_{\text{комб}}$.

При растворении сильно полярных жесткоцепных полимеров в полярных растворителях вследствие сольватации последних подвижность их молекул в сольватных оболочках ограничивается, уменьшается число возможных перестановок, некомбинаториальная энтропия уменьшается, что может привести к уменьшению общей энтропии смешения, хотя растворение протекает самопроизвольно за счет энтальпийной составляющей свободной энергии.



2.1.4. Влияние различных факторов на термодинамику растворения полимеров

Термодинамические параметры растворения зависят от химического строения макромолекул, их гибкости, размера и плотности упаковки, а также от фазового состояния полимера.

Фазовое состояние полимера оказывает существенное влияние на процесс его растворения. Кристаллические полимеры, как правило, растворимы хуже, что обусловлено большим межмолекулярным взаимодействием, включающим в себя и энергию кристаллической решетки. На разрушение кристаллической решетки затрачивается энергия, равная теплоте плавления, и растворенное вещество переходит в состояние переохлажденной жидкости. Поэтому парциальную теплоту растворения кристаллического полимера $\Delta\bar{H}_2$ обычно представляют как сумму

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta\bar{H}_2^{\text{пл}} + \Delta\bar{H}_2^{\text{см}}, \quad (2.36)$$

где $\Delta\bar{H}_2^{\text{пл}}$ — теплота плавления; $\Delta\bar{H}_2^{\text{см}}$ — парциальная теплота смешения переохлажденной жидкости с растворителем.

Первый член уравнения (2.36) всегда положителен, а второй может иметь различные знаки; в зависимости от знака второго члена и соотношения абсолютных величин $|\Delta\bar{H}_2^{\text{пл}}|$ и $|\Delta\bar{H}_2^{\text{см}}|$ кристаллические полимеры могут растворяться с поглощением или выделением теплоты.

Изменение энтропии при растворении кристаллических полимеров также складывается из двух составляющих: всегда положительной энтропии плавления и энтропии смешения с растворителем переохлажденной жидкости. Растворение кристаллических полимеров лучше происходит при нагревании, когда в уравнении свободной энергии $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}$ член $T\Delta S_{\text{см}}$ становится достаточно большим.

Гибкость макромолекул. Гибкоцепные полимеры, как правило, не содержат полярных связей и группировок и растворяются в неполярных растворителях с небольшими по абсолютной величине и различными по знаку энтальпиями смешения (см. табл. 2.5). Однако решающий вклад в уменьшение свободной энергии таких полимеров при растворении вносит комбинаториальная составляющая энтропии, которая может в сотни раз превышать идеальную энтропию смешения. По мере увеличения жесткости цепи комбинаториальная составляющая энтропии уменьшается и может стать равной идеальной энтропии смешения, определяемой по уравнению (2.34). Поэтому жесткоцепные полимеры преимущественно растворяются при $\Delta H < 0$, т.е. экзотермически. Однако



в случае сильного взаимодействия между полимером и растворителем возможны связывание молекул последнего (например, в сольватных оболочках) и отрицательные значения некомбинаториальной составляющей энтропии. Если $|T\Delta S| > |\Delta H|$, то $\Delta G > 0$ и начавшееся растворение полимера прекращается; поэтому жесткоцепные линейные полимеры часто склонны к ограниченному набуханию.

Плотность упаковки макромолекул также влияет на термодинамические параметры растворения, и наиболее отчетливо это проявляется при растворении полимеров в собственных гидрированных мономерах, молекулы которых являются аналогами мономерного звена полимера. Далеко не всегда такие системы смешиваются атермически (см. табл. 2.5), а наблюдаемые в ряде случаев отрицательные значения ΔH (системы «полистирол — этилбензол», «полиизобутилен — низшие алканы») обусловлены отрицательными значениями объемов смешения, т.е. сжатием при смешении вследствие разницы в величинах свободных объемов исходных веществ. Поэтому даже при нулевом изменении внутренней энергии системы ($\Delta U = 0$) растворение происходит с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Наоборот, при очень плотной упаковке макромолекулы могут наблюдаться положительные значения теплот растворения в собственном гидрированном мономере, как в случае системы «поливиниловый спирт — этанол» (см. табл. 2.5). Следовательно, определение теплот растворения полимеров в собственных гидрированных мономерах может дать информацию о плотности упаковки макромолекул, т.е. о величине свободного объема полимера.

Молекулярная масса полимера оказывает влияние как на энтальпию, так и на энтропию смешения. При растворении в одном и том же растворителе ряда полимергомологов изменение энтальпии может быть обусловлено только различиями в плотности упаковки цепей: более длинные макромолекулы упаковываются менее плотно, особенно в случае жесткоцепных полимеров. Поэтому повышение молекулярной массы полимера будет понижать положительные ($\Delta H > 0$) и повышать отрицательные ($\Delta H < 0$) энтальпии смешения, т.е. способствовать самопроизвольному растворению. Однако более существенный вклад в изменение свободной энергии смешения в этом случае вносит энтропийный фактор, особенно в случае жесткоцепных полимеров. С увеличением молекулярной массы при постоянной концентрации полимера в растворе уменьшается как число макромолекул, так и их подвижность — как следствие, понижаются число вероятных состояний (перестановок) системы W и ее энтропия $S = k \ln W$. Экс-



периментально (для полистирола, полиметилметакрилата, полиизобутилена и других полимеров) было установлено, что и парциальная энтропия смешения растворителя также уменьшается с ростом длины макромолекул вследствие возрастающих затруднений в обмене местами между ними и молекулами растворителя. Повышение молекулярной массы сильнее сказывается на изменении энтропии (величина ΔS изменяется быстрее, чем ΔH), и отрицательные значения ΔG при смешении с ростом длины цепей постепенно уменьшаются. Следовательно, растворение более высокомолекулярных полимеров термодинамически менее выгодно.

2.1.5. Теория растворов полимеров

Одной из главных задач теории растворов является установление зависимостей между строением полимерных цепей и термодинамическими параметрами их растворов. В связи с неидеальностью растворов полимеров были сделаны попытки использовать для их количественного описания другие модели. Часто свойства реальных растворов могут быть удовлетворительно описаны двумя моделями — регулярных и атермических растворов. *Регулярными* называют растворы, образование которых сопровождается ненулевым тепловым эффектом $\Delta H_{см} \neq 0$, а распределение молекул смешиваемых компонентов такое же, как в идеальном растворе: $\Delta S_{см} = \Delta S_{ид}$. Изменение парциальной молярной внутренней энергии при образовании 1 моля такого раствора, при условии равенства размеров частиц смешиваемых компонентов, равно

$$\Delta \bar{U}_1 = \bar{U}_1 - \bar{U}_1^0 = [(\Delta E_1^0)^{0,5} - (\Delta E_2^0)^{0,5}]x_2^2, \quad (2.37)$$

где \bar{U}_1 и \bar{U}_1^0 — парциальные молярные внутренние энергии первого компонента в растворе и в исходном состоянии соответственно; x_2 — молярная доля второго компонента в растворе; ΔE_1^0 и ΔE_2^0 — молярные энергии испарения первого и второго компонентов.

Для регулярных растворов, в которых молекулы компонентов различаются по размерам, справедливо уравнение Гильдебранда — Скетчарда

$$\bar{U}_1 - \bar{U}_1^0 = \Delta \bar{U}_1 = \bar{V}_1 \varphi_2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{0,5} \right]^2, \quad (2.38)$$

где \bar{V}_1 и \bar{V}_2 — парциальные молярные объемы компонентов; φ_2 — объемная доля второго компонента. Выше уже отмечено, что отношение $\Delta E_i^0 / \bar{V}_i$ называют плотностью энергии когезии данного компонента, а отношение $(\Delta E_i^0 / \bar{V}_i)^{0,5} = \delta_i$ — параметром растворимости. Квадрат величины, стоящей в квадратных скобках и харак-



теризующей взаимодействие между молекулами в растворе, обозначают буквой B :

$$B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{0,5} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{0,5} \right]^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (2.39)$$

В теории регулярных растворов изменением объема при растворении пренебрегают, что позволяет записать для каждого компонента

$$\Delta \bar{U}_1 = \Delta \bar{H}_1 = B \bar{V}_1 \varphi_2^2 \quad (2.40)$$

и

$$\Delta \bar{U}_2 = \Delta \bar{H}_2 = B \bar{V}_2 \varphi_1^2. \quad (2.41)$$

Разность химических потенциалов первого компонента выражается уравнением

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = RT \ln x_1 + \bar{V}_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (2.42)$$

Однако теория регулярных растворов применяется только для неполярных или слабополярных молекул, обладающих сферической формой, так как она базируется на допущении о независимости расположения молекул в растворе от знака теплового эффекта, что в принципе неверно. Выделение или поглощение теплоты влечет за собой образование ассоциатов молекул, что затрудняет их хаотическое распределение, а энтропия смешения при этом будет отличаться от идеальной.

Поэтому первые теоретические расчеты, выполненные независимо Флори и Хаггинсом, были проведены для атермического смешения полимера с низкомолекулярным растворителем, при этом оба автора исходили из квазикристаллической модели раствора и сделали следующие допущения:

- все макромолекулы гибкие и обладают одинаковыми размерами;
- квазикристаллическая решетка состоит из n_0 ячеек; в каждой находится одна молекула растворителя или один отрезок цепи, способный обмениваться местами с молекулами растворителя, при этом $\Delta H = 0$;
- в системе имеется n молекул растворителя и N цепей полимера, каждая из которых состоит из r отрезков, т.е. $n_0 = n + rN$.

Принимая модель атермического раствора ($\Delta H = 0$), Флори и Хаггинс получили приведенное выше выражение (2.34) для энтропии смешения, которое с учетом аналитических выражений для объемных долей полимера и растворителя может быть записано следующим образом:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2 r} + n_2 \ln \frac{n_2 r}{n_1 + n_2 r} \right].$$



Парциально молярные энтропии смешения растворителя и полимера могут быть получены дифференцированием уравнения (2.34) по числу молей соответствующих компонентов:

$$\Delta \bar{S}_1 = \left[\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_1} \right]_{p, T, n_2} = -R \ln(1 - \varphi_2) - R \left[1 - \frac{1}{r} \right] \varphi_2; \quad (2.43)$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \left[\frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_2} \right]_{p, T, n_1} = -R \ln(1 - \varphi_1) + R(r - 1)\varphi_1, \quad (2.44)$$

а изменение свободной энергии при этом выражается уравнением

$$\Delta G_{\text{см}} = -T \Delta S_{\text{см}} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2). \quad (2.45)$$

При переходе к неатермическим растворам $\Delta \mu_i$ рассчитывают по уравнению $\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i$, подставляя в него значения $\Delta \bar{S}_i$ из выражений (2.43) и (2.44), а $\Delta \bar{H}_i$ — из выражений (2.40) и (2.41). После преобразований были получены следующие уравнения:

$$\Delta \mu_1 = RT \ln(1 - \varphi_2) + RT \left[1 - \frac{1}{r} \right] \varphi_2 + B \bar{V}_1 \varphi_2^2; \quad (2.46)$$

$$\Delta \mu_2 = RT \ln(1 - \varphi_1) - RT(r - 1)\varphi_1 + B \bar{V}_2 \varphi_1^2. \quad (2.47)$$

Поскольку макромолекулы состоят из r отрезков, объем которых принят равным объему одной молекулы растворителя, то

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r \quad \text{и} \quad \frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}.$$

Подставив последнее выражение в уравнение (2.46) и поделив обе его части на RT , получим следующее уравнение:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left[1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \right] \varphi_2 + \frac{B \bar{V}_1}{RT} \varphi_2^2, \quad (2.48)$$

где величина

$$\frac{B \bar{V}_1}{RT} = \chi_1 \quad (2.49)$$

есть эмпирическая безразмерная константа, учитывающая теплоту смешения и отклонение системы от полного беспорядка, называемая **константой Хэггинса**.

Для полимера большой молекулярной массы отношение \bar{V}_1/\bar{V}_2 мало, и если им пренебречь, то уравнение (2.48) принимает более простой вид:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (2.50)$$



где χ_1 — параметр взаимодействия полимера с растворителем (имеет очень важное значение в теории растворов).

Однако теория еще не позволяет рассчитать параметр χ_1 , и его определяют экспериментально по относительному давлению пара над раствором или измерением осмотического давления раствора полимера. Так, установлено следующее соотношение между вторым вириальным коэффициентом A_2 и параметром взаимодействия полимера с растворителем χ_1 :

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left[\frac{1}{2} - \chi_1 \right], \quad (2.51)$$

в котором d_1 и d_2 — плотности растворителя и полимера, а M_1 — молекулярная масса растворителя.

Из уравнения (2.51) следует, что для идеального растворителя (при $A_2 = 0$) $\chi_1 = 0,5$; для хорошего растворителя (при $A_2 > 0$) $\chi_1 < 0,5$; для плохого (при $A_2 < 0$) $\chi_1 > 0,5$. Следовательно, χ_1 — мера термодинамического сродства между растворителем и полимером, или мера качества растворителя.

Параметр χ_1 , определенный по второму вириальному коэффициенту или по понижению давления пара, оказывается выше, чем рассчитанный по уравнению (2.49) на основании параметров растворимости компонентов. Это различие обусловлено тем, что выражение (2.49) не учитывает вклада во взаимодействие компонентов некомбинаториальной составляющей энтропии смешения. П. Флори показал, что параметр взаимодействия χ_1 может быть представлен в виде двух составляющих:

$$\chi_1 = \chi_H + \chi_S \quad (2.52)$$

где $\chi_H = \frac{\Delta \bar{H}_1}{RT\Phi_2^2}$; $\chi_S = -\frac{\Delta \bar{S}_{1(\text{некомб})}}{R\Phi_2^2}$.

В табл. 2.7 приведены параметры взаимодействия для некоторых пар «полимер — растворитель».

В принципе, параметр взаимодействия не должен зависеть от концентрации полимера в растворе и для ряда систем «неполярный полимер — неполярный растворитель» это соблюдается (системы «натуральный каучук — бензол», «полиизобутилен — хлороформ»). Однако по мере увеличения разницы в полярности смешиваемых компонентов наблюдается все большее отклонение экспериментальных значений χ_1 от расчетных, особенно в области больших концентраций полимера.

В большинстве случаев χ_1 является возрастающей функцией концентрации раствора. Для примера в табл. 2.8 приведены значе-



Таблица 2.7

**Параметры термодинамического взаимодействия некоторых систем
«полимер — растворитель» (20–25°С)***

Полимер	χ_1 для растворителей					
	бензол	толуол	цикло-гексан	диоксан	ацетон	хлор-бензол
Полиэтилен	0,360	0,280	-0,020	-0,050	—	—
Полиизобутилен	0,741	0,488	0,390	—	—	—
Полистирол	0,440	0,456	0,523	0,515	0,720	0,454
ПММА	0,437	0,452	—	0,424	0,478	—
Поливинилацетат	0,390	—	—	0,407	0,416	—
Поливинилхлорид	0,770	—	—	0,457	0,615	0,506
Полидиметилсилоксан	0,481	0,455	0,429	—	—	0,477
Натуральный каучук	0,421	0,393	0,394	0,600	1,360	0,440
СП стирола и изобутилена (88 : 12)	0,418	—	0,482	—	—	—

* В связи с зависимостью χ_1 от концентрации полимера ϕ_2 в области ее больших значений и от молекулярной массы приведенные в табл. 2.7, а также в справочниках значения этого параметра являются усредненными величинами.

ния χ_1 для системы «полиизобутилен ($M = 1,44 \cdot 10^6$) — *n*-гептан» при 25°С, подтверждающие эту зависимость.

Зависимость χ_1 от молекулярной массы проявляется в соответствии с влиянием длины цепей на термодинамические параметры растворения. В качестве примера рассмотрим зависимость изменения термодинамического параметра взаимодействия от молекулярной массы полистирола при растворении его в бензоле при 20°С (табл. 2.9).

Таблица 2.8

Значения χ_1 для системы «полиизобутилен — *n*-гептан» при 25°С

Объемная доля полимера ϕ_2	0,297	0,364	0,380	0,496	0,612	0,744
χ_1	0,550	0,566	0,575	0,637	0,627	0,630

Таблица 2.9

Зависимость изменения параметра χ_1 от молекулярной массы полистирола при растворении его в бензоле при 20°С

$M \cdot 10^{-4}$	2,4	13,8	50,7	161,0	178,0
χ_1	0,434	0,454	0,468	0,475	0,478



Для сополимеров параметр взаимодействия χ_1 определяется соотношением звеньев исходных мономеров, причем не всегда выполняется правило аддитивности.

2.1.6. Фазовое равновесие в растворах полимеров. Θ -условия

Рассмотренные выше диаграммы фазового состояния систем «полимер – растворитель» (см. рис. 2.2 и 2.3) должны следовать и из теории растворов. Если раствор расслаивается на две фазы, то в критической точке должны соблюдаться условия

$$\left[\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right]_c = 0 \quad \text{и} \quad \left[\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial^2 \varphi_2} \right]_c = 0. \quad (2.53)$$

После дифференцирования уравнения (2.48) по φ_2 и соответствующих преобразований были получены следующие выражения:

- для критической концентрации:

$$\varphi_2^{\text{крит}} = \frac{1}{1 + r^{0,5}}; \quad (2.54)$$

- для критического параметра взаимодействия:

$$\chi_1^{\text{крит}} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{r^{0,5}} + \frac{1}{2}. \quad (2.55)$$

Из выражений (2.54) и (2.55) следует, что при очень больших молекулярных массах ($r \rightarrow \infty$) $\varphi_2^{\text{крит}}$ стремится к нулю, а $\chi_1^{\text{крит}} = 0,5$. Действительно, для большинства систем «полимер – растворитель» критическая концентрация при расслаивании на две фазы мала, а кривая фазового равновесия смещена в область больших разбавлений.

Для очень разбавленных растворов приведенные выше уравнения могут быть упрощены. Так, выражение (2.43) для парциальной энтропии после разложения в ряд члена $\ln(1 - \varphi_2)$ и оставления только двух первых членов ряда преобразуется к виду

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left[-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{r} \right]. \quad (2.56)$$

При больших значениях r можно пренебречь и членом φ_2/r , что приводит к следующему выражению:

$$\Delta \bar{S}_1 = R \frac{\varphi_2^2}{2}. \quad (2.57)$$

В окончательное выражение для парциальной энтропии смешения Флори ввел множитель $2\psi_1$, учитывающий влияние при-



роды растворителя на некоординаторную составляющую энтропии смешения ($2\psi_1 = 1 - \chi_1$), и получил

$$\Delta\bar{S}_1 = R\psi_1\phi_2^2. \quad (2.58)$$

Уравнение (2.40) для парциальной энтальпии представляется в виде

$$\Delta\bar{H}_1 = RTk_1\phi_2^2, \quad (2.59)$$

где k_1 — тепловой параметр, характеризующий различие взаимодействий элемента цепи с растворителем (E_{12}), молекул растворителя (E_{11}) и элементов цепи (E_{22}):

$$k_1 = \frac{Z}{kR} \left[\frac{E_{11} + E_{12}}{2} - E_{12} \right], \quad (2.60)$$

где Z — координационное число ближайших соседей; k — постоянная Больцмана.

Для очень разбавленных растворов изменение химического потенциала растворителя может быть определено с учетом выражений (2.58) и (2.59):

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 = RT(k_1 - \psi_1). \quad (2.61)$$

Но если в уравнение $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ подставить значения

$$\Delta\bar{H}_1 = RT\chi_H\phi_2^2 \quad \text{и} \quad \Delta\bar{S}_1 = \frac{R\phi_2^2}{2},$$

то $\Delta\mu_1$ можно выразить следующим образом:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\chi_H - \frac{1}{2} \right] \phi_2^2. \quad (2.62)$$

Из сопоставления уравнений (2.61) и (2.62) следует

$$\chi_H - \frac{1}{2} = k_1 - \psi_1. \quad (2.63)$$

Если в уравнение (2.62) ввести параметр Θ , определяемый соотношением

$$\Theta = \frac{k_1 T}{\psi_1}, \quad (2.64)$$

то получим

$$\Delta\mu_1 = -RT\psi_1 \left[1 - \frac{\Theta}{T} \right] \phi_2^2. \quad (2.65)$$



Из уравнений (2.64) и (2.65) следует, что параметр Θ имеет размерность температуры; его называют Θ -*температурой* или *температурой Флори*. Его физический смысл заключается в следующем.

Для идеального раствора $\Delta\mu_1 = RT \ln x_1$, и если он разбавлен, то $x_1 \rightarrow 1$, $\ln x_1 \rightarrow 0$ и $\Delta\mu_1 \rightarrow 0$. Это возможно, если $\Theta = T$. Следовательно, Θ -температура — это такая температура, при достижении которой в разбавленном растворе не наблюдается отклонения от идеальности.

В идеальных растворах $\pi = RTc_2$, следовательно, при Θ -температуре второй вириальный коэффициент становится равным нулю. Чаще всего Θ -температуру определяют экстраполяцией температурной зависимости A_2 к нулевому значению.

Из уравнений (2.63) и (2.64) получено выражение, показывающее зависимость Θ -температуры от $\chi_1^{\text{крит}}$:

$$\chi_1^{\text{крит}} = \frac{1}{2} - \psi_1 \left[1 - \frac{\Theta}{T_{\text{крит}}} \right], \quad (2.66)$$

где $T_{\text{крит}}$ — критическая температура смешения.

После комбинации последнего уравнения с уравнением (2.55) и замены r на молекулярную массу полимера M получим

$$\frac{1}{T_{\text{крит}}} = \frac{1}{\Theta} + K \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad (2.67)$$

где K — коэффициент, определяемый по наклону прямой 1 (рис. 2.6).

При $M \rightarrow \infty$ $1/M^{0,5} \rightarrow 0$ и $T_{\text{крит}} = \Theta$.

Следовательно, Θ -температура — это критическая температура растворения полимера бесконечно большой молекулярной массы. Поэтому Θ -температуру можно найти, определяя критическую температуру смешения различных фракций полимера в одном и том же растворителе и экстраполируя зависимость $1/T_{\text{крит}} = f(1/M^{0,5})$ к $1/M^{0,5} = 0$ (см. рис. 2.6, прямая 1).

В этом случае $\phi_2^{\text{крит}}$ можно рассчитать по уравнению (2.54). Положение верхней критической температуры в рассматриваемой теории характеризуется следующим соотношением:

$$T_{\text{ВКТС}} = \frac{k_1 T r}{(1 - r^{0,5})^2}. \quad (2.68)$$

Теория Флори — Хаггинса не может объяснить существования систем «полимер — растворитель» с нижней критической температурой смешения ($T_{\text{НКТС}}$), когда взаимная растворимость с понижением температуры улучшается (рис. 2.7). Общим условием



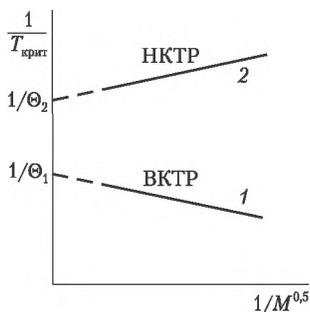


Рис. 2.6. Определение Θ -температуры по зависимости $1/T_{\text{крит}}$ от $1/M^{0.5}$

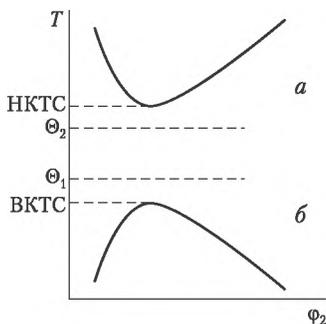


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма «температура – состав» для растворов полимеров с нижней (а) и верхней (б) температурами смешения и верхней (Θ_1) и нижней (Θ_2) Θ -температурами

существования НКТС являются неравенства $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, в то время как для верхней критической температуры смешения выполняются условия $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$. При наличии в системе НКТС появляется вторая Θ -температура, которая может быть определена по зависимости $1/T_{\text{крит}} = f(1/M^{0.5})$ (см. рис. 2.6, прямая 2). Вторую Θ -температуру называют *температурой Роулинса*. Следовательно, если система обладает верхней и нижней температурами смешения, то она должна иметь и две Θ -температуры (см. рис. 2.7). Формально $T_{\text{ВКТС}}$ и $T_{\text{НКТС}}$ можно выразить через параметры ψ_1 и k_1 . Так как при указанных температурах $\Delta\mu_1 = 0$, то из уравнения (2.61) следует, что $k_1 - \psi_1 = 0$; значит, температурная зависимость $(k_1 - \psi_1)$ обладает максимумом при некоторой температуре, лежащей между $T_{\text{НКТС}}$ и $T_{\text{ВКТС}}$ (рис. 2.8). Температуры, при которых разность $(k_1 - \psi_1)$ равна нулю, соответствуют указанным температурам.

Из рис. 2.8 очевидно, что ψ_1 уменьшается, становится отрицательной и продолжает уменьшаться с повышением температуры. Отрицательное значение ψ_1 свидетельствует о том, что энтропия растворителя при растворении полимера уменьшается. Аналогично изменяется с температурой и k_1 : при высоких температурах $k_1 < 0$ и $\Delta\bar{H}_1 < 0$, что может быть следствием различий коэффициентов теплового расширения растворителя и полимера и связанного с этим изменения объема при смешении.

Приведенные в табл. 2.10 значения Θ -температур для ряда систем «полимер – растворитель» показывают, что для некоторых полимеров они могут быть достигнуты только в смешанных растворителях.



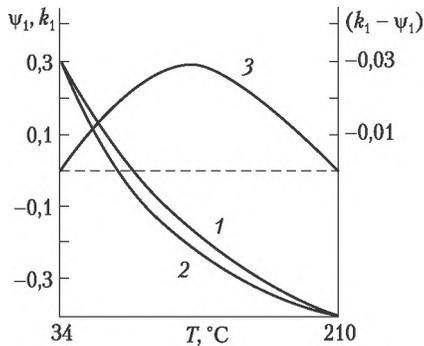


Рис. 2.8. Температурная зависимость коэффициентов ψ_1 (1), k_1 (2) и $(k_1 - \psi_1)$ (3) для системы «полистирол — циклогексан», обладающей верхней и нижней критическими температурами смешения

Таблица 2.10

Θ-температуры для некоторых систем «полимер — растворитель»

Полимер	Растворитель	Температура*, С
Полиакриловая кислота	Диоксан-1,4	60
1,4-цис-полибутадиен	Изобутилацетат	20,5
Поливинилацетат	3-Гептанол	29
Поливинилхлорид	Диметилформамид	36,5
	Тетрагидрофуран : вода (89,4 : 10,6 об.%)	31,5
Полистирол	Циклогексан	34 и 210**
	Толуол : метанол (75,2 : 24,8 об.%)	34
	Бутанол : изопропанол (85,7 : 14,3 об.%)	23
ПММА	Ацетонитрил	27,6
	3-Гептанон	33,7
Полиизобутилен	Бензол	24
Полиэтиленоксид	0,45 М раствор в воде	35
Полидиметилсилоксан	Бромциклогексан	28
	Тетралин	48

* Температура Флори (Θ_1).

** Температура Роулинса (Θ_2).



Растворитель, в котором при указанной температуре достигаются Θ -условия, называют Θ -растворителем. В Θ -условиях раствор полимера является идеальным, а его макромолекулы принимают конформации, «невозможные» взаимодействием с растворителем и определяемые только гибкостью цепи, т.е. ее химическим строением. Сопоставление найденных расчетным путем и определенных экспериментально в Θ -условиях значений квадрата расстояний между концами цепи \bar{h}^2 и квадрата радиуса инерции макромолекулы R^2 позволяет оценить степень заторможенности внутреннего вращения в полимерных цепях.

В зависимости от термодинамического качества растворителя макромолекулы гибкоцепных полимеров в разбавленном растворе будут иметь различные формы (рис. 2.9): развернутого рыхлого клубка — в хорошем, более свернутого (гауссовского) клубка — в Θ -растворителе. В термодинамически плохом растворителе вследствие преимущественного взаимодействия между участками цепи она свернется в плотную компактную глобулу. Концентрация насыщения в плохих растворителях невысока, так как при частых взаимных контактах глобул происходят их агрегация и последующее выпадение из раствора (расслоение).

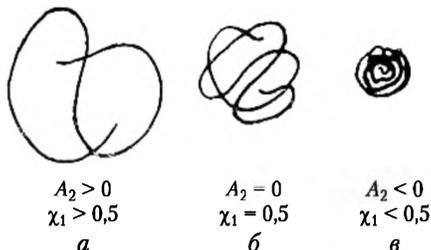


Рис. 2.9. Схематическое изображение гибкой макромолекулы в хорошем (а), плохом (в) и Θ -растворителе (б)

Для характеристики разбухания (или сжатия) клубка в растворе используют параметр α , определяемый из соотношений

$$\alpha_h^2 = \frac{\bar{h}^2}{\bar{h}_\Theta^2} \quad \text{или} \quad \alpha_R^2 = \frac{R^2}{R_\Theta^2}. \quad (2.69)$$

Различие между α_h^2 и α_R^2 обусловлено тем, что разбухание клубка макромолекулы в хорошем растворителе несколько анизотропно. Изменение энергии Гиббса клубка в растворе, вызванное набуханием, в теории растворов выражается уравнением

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial \alpha} = \frac{6C_M kT(k_1 - \psi_1)M^{0,5}}{\alpha^4}, \quad (2.70)$$

где C_M — константа; k — постоянная Больцмана; M — молекулярная масса полимера.

Разбухание клубка вызывает его растяжение и противодействие, оказываемое тепловым движением сегментов цепи и выражаемое уравнением

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial \alpha} = 3kT \left[\alpha - \frac{1}{\alpha} \right]. \quad (2.71)$$

При равновесии эти эффекты выравниваются, следовательно,

$$\frac{2C_M(k_1 - \psi_1)M^{0,5}}{\alpha^4} = \alpha - \frac{1}{\alpha} \quad (2.72)$$

или, с учетом соотношения (2.64),

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 \left[\frac{\Theta}{T} - 1 \right] M^{0,5}. \quad (2.73)$$

Из уравнения (2.73) следует, что размер реального клубка возрастает с увеличением молекулярной массы и на него влияет энтропийный член (ψ_1). Из уравнения (2.73) также очевидно, что при температуре Флори ($T = \Theta$) член $\alpha^5 - \alpha^3 = 0$, что возможно только при $\alpha = 1$.

Исключенный объем. Разность $\alpha^5 - \alpha^3 = z$ в теории растворов Флори — Хаггинса — один из важнейших параметров, который связан с исключенным объемом макромолекулы. В разбавленных растворах сегменты статистически свернутых макромолекул не могут занять положений, уже занятых другими сегментами. Эффективный исключенный объем сегмента β_c , учитывающий вероятность того, что в занятом им объеме не может находиться другой сегмент, определяется соотношением

$$\beta_c = 4\pi \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-\frac{U(r)}{kT}} \right] r^2 dr, \quad (2.74)$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия двух сегментов в растворе; r — расстояние между взаимодействующими элементами.

Для малых r $U(r) > 0$ (отталкивание), при больших r $U(r) < 0$ (притяжение). Эффективный исключенный объем сегмента представляет собой общий результат взаимодействия сил отталкивания и притяжения между элементами системы. В Θ -точке $\beta_c = 0$, в хороших растворителях $\beta_c > 0$.

Исключенный объем макромолекулы β_M равен

$$\beta_M = \beta_c N^2, \quad (2.75)$$

где N — число сегментов в цепи.



Параметр z для гауссовой цепи связан с β_c соотношением

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{0.5} \frac{\beta_c}{A^3}. \quad (2.76)$$

Таким образом, параметр z пропорционален исключенному объему сегмента (или макромолекулы) и обратно пропорционален геометрическому объему макромолекулы (A — размер сегмента Куна). Параметр z характеризует как исключенный объем сегмента, так и число соударений между сегментами в единице объема макромолекулярного клубка.

Для более точного согласования эксперимента и теории, имеющей ряд ограничений (в частности, не учитывающей взаимодействия дальнего порядка), в соотношение, связывающее набухание клубка и параметр z , был введен ряд числовых коэффициентов, например

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276z. \quad (2.77)$$

Существует много эмпирических зависимостей между β_c и z , которые можно найти в литературе [4]. Однако величины β_c и z нельзя определить экспериментально, поэтому чаще используют зависимости между вторым вириальным коэффициентом A_2 и z , позволяющие оценить величину исключенного объема. В табл. 2.11 приведены значения β_c , определенные в толуоле, для гомологов полистирола $-[C(R)(C_6H_4\text{-}para\text{-}X)CH_2]_n-$.

Таблица 2.11

Значения β_c , определенные в толуоле, для гомологов полистирола

R и X	CH ₃ и H	H и H	H и Cl	H и Br
$\beta_c \cdot 24, \text{ см}^3$	40,4	23,7	9,9	1,8

Для многих полимеров не удается подобрать Θ -растворитель, поэтому невозмущенные «исключенным объемом» размеры клубков могут быть определены по экстраполяционным методикам. Установлено, что параметр исключенного объема z пропорционален $M^{0.5}$.

2.1.7. Гидродинамика разбавленных растворов полимеров

Изучение гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров является одним из основных способов определения молекулярных характеристик цепных молекул. Теория гидродинамических свойств изолированной макромолекулы основана на применении законов гидродинамики сплошной среды к расчету



движений этой молекулы. При анализе поведения полимерных молекул в растворе наиболее важным является понятие о гидродинамическом взаимодействии элементов цепи. Рассмотрим сферически жесткую частицу диаметром $d_{\text{сф}}$, движущуюся под действием внешней силы F в среде растворителя с вязкостью η_0 . Движение такой частицы описывается уравнением Навье – Стокса. Если на границе с частицей скорость движения жидкости v равна скорости движения частицы u , то по мере удаления от частицы скорость движения растворителя уменьшается и стремится к нулю (рис. 2.10). Скорость жидкости, увлекаемой движущейся сферой, определяется соотношением

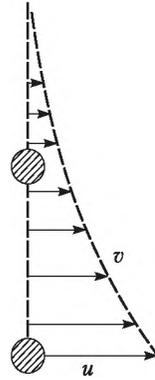


Рис. 2.10. Распределение скорости жидкости v при движении в ней частицы со скоростью u

$$v = \Gamma F, \quad (2.78)$$

где F — сила сопротивления движущейся частице, определяемая соотношением Стокса ($F = 3\pi\eta_0 d_{\text{сф}} u$); Γ — тензор подвижности, который при усреднении по всем направлениям в пространстве равен

$$\Gamma = \frac{1}{6\pi\eta_0} \frac{1}{r}, \quad (2.79)$$

где r — расстояние от движущейся частицы до данной точки.

Вторая частица, находящаяся поблизости от первой и не подвергающаяся воздействию какой-либо силы, также будет двигаться со средней скоростью движения жидкости в месте ее расположения (см. рис. 2.10). Такое взаимодействие между движущимися частицами, находящимися в вязкой жидкости, называют гидродинамическим.

Аналогично можно рассмотреть и внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие в цепных молекулах полимеров. Наличие элементов цепи (мономерные звенья, сегменты), движущихся относительно жидкости под действием внешней силы, возмущает движение жидкости и вызывает движение соседних элементов. Считается, что изменение течения жидкости в точке, удаленной на некоторое расстояние от элементов макромолекулы, будет складываться из возмущений, производимых каждым из элементов в отдельности.

Решение задачи по оценке возмущенного движения растворителя и гидродинамических взаимодействий между элементами цепной



молекулы пока практически невозможно, поэтому пользуются различными приближениями. Гидродинамические уравнения для точечных силовых центров, имитирующих движущиеся частицы или их элементы (все элементы цепи считают одинаковыми), решают методом Озеена. Для скорости v_q в точке q можно записать

$$v_q = v_{q_0} + \Delta v_q, \quad (2.80)$$

где v_{q_0} — невозмущенная скорость движения жидкости; Δv_q — возмущение скорости жидкости из-за наличия в ней движущихся элементов макромолекулы, причем

$$\Delta v_q = \sum_{p=1}^n \mathbf{T}_{pq} F_p (1 - \delta_{pq}). \quad (2.81)$$

В выражении (2.81) $\delta_{pq} = 1$ при $p = q$ и $\delta_{pq} = 0$ при $p \neq q$; n — число элементов цепи; \mathbf{T}_{pq} — тензор подвижности, зависящий от расстояния r_{pq} между элементами цепи в точках p и q ; F_p — сила, с которой элемент цепи в точке p действует на жидкость.

Сила F_p зависит от относительной скорости движения элемента цепи и определяется по соотношению Стокса:

$$F_p = 3\pi\eta_0 d(u_p - v_{q_0}), \quad (2.82)$$

где d — эффективный гидродинамический диаметр элемента цепи, который может быть отличен от геометрических размеров.

По уравнениям (2.81) и (2.82) рассчитывают силу, действующую на элемент в точке q :

$$F_p = 3\pi\eta_0 d(u_q - v_{q_0}) + 3\pi\eta_0 d \sum_{p=1}^n \mathbf{T}_{pq} F_p (1 - \delta_{pq}). \quad (2.83)$$

Первое слагаемое уравнения (2.83) характеризует силу, с которой действовал бы один элемент цепи на растворитель, если бы макромолекула состояла из одного этого элемента. Второе слагаемое учитывает появление добавочных сил из-за наличия других элементов цепи (гидродинамическое взаимодействие).

Коэффициент поступательного трения макромолекул является характеристикой движения цепи в растворе; он равен отношению силы вязкого сопротивления к скорости движения частицы. Коэффициент поступательного трения изолированной макромолекулы f_0 определяют по уравнению

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \frac{l}{d} + \frac{l^2}{2L} \sum_{p,q=1}^n \left[\frac{1 - \delta_{pq}}{1/\bar{r}_{pq}} \right], \quad (2.84)$$

где L — контурная длина цепи, моделируемая системой из соединенных друг с другом «бусинок» длиной l и диаметром d каждая;



$1/\bar{r}_{pq}$ — усредненное по всем конформациям обратное расстояние между элементами p и q .

Обычно $l = d$, а второе слагаемое в формуле (2.84) характеризует изменение коэффициента поступательного трения в результате гидродинамического взаимодействия элементов цепи между собой.

В выражении (2.84) фактически использован усредненный по направлениям тензор \bar{T}_{pq} ; в общем случае важен выбор модели, в соответствии с которой проводят это усреднение. Так, для жестких и коротких цепей ($L < A$) получено выражение

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \ln \frac{L}{d} + 0,57 + 0,43 \frac{d}{L}, \quad (2.85)$$

которое в случае $A < L < 3A$ принимает несколько иной вид:

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \ln \frac{L}{d} + 0,57 + 0,25 \frac{L - 2d}{A}. \quad (2.86)$$

Для гибких гауссовых цепей по соотношению (2.84) было получено

$$f_0 = 5,11\eta_0(LA)^{0,5} = 5,11\eta_0(\bar{h}^2)^{0,5}, \quad (2.87)$$

т.е. $f_0 \sim M^{0,5}$, что подтверждается экспериментально.

В общем случае, когда цепь в растворе моделируется эллипсоидом вращения, выражения для f_0 учитывают уже соотношение осей эллипсоида. Кроме контурной длины цепи L коэффициент поступательного трения связан с коэффициентами диффузии D_0 и седиментации S_0 бесконечно разбавленных растворов цепных молекул в идеальном растворителе следующими соотношениями:

$$D_0 = \frac{kT}{f_0}; \quad (2.88)$$

$$S_0 = \frac{(1 - \bar{v}\rho_1)M}{f_0 N_A}, \quad (2.89)$$

где k — постоянная Больцмана; T — температура; \bar{v} — удельный парциальный объем полимера; ρ_1 — плотность растворителя; M — его молекулярная масса; N_A — постоянная Авогадро. Обычно f_0 рассчитывают по экспериментальным значениям D_0 и S_0 .

Коэффициент вращательного трения макромолекул. Кроме поступательных перемещений макромолекула в растворе может совершать вращательное движение, при этом коэффициент вра-



щательной диффузии $D_{\text{вр}}$ связан с коэффициентом вращательного трения $f_{\text{вр}}$ следующим соотношением:

$$D_{\text{вр}} = \frac{kT}{f_{\text{вр}}}. \quad (2.90)$$

Для сферических жестких частиц диаметром d коэффициент вращательного трения равен

$$f_{\text{вр}} = \pi\eta_0 d^3.$$

В случае эллипсоидов вращения с соотношением осей p при больших степенях асимметрии ($p \gg 1$) получено:

$$f_{\text{вр}} = \frac{\pi\eta_0 L^3}{3(\ln p + 0,19)}.$$

В то же время при $p \gg 1$ $f_{\text{вр}} = 8\eta_0 L^3/3p^3$. Таким образом, коэффициент вращательной диффузии определяется только поперечными размерами частицы. Взаимосвязь между молекулярной массой полимера и $f_{\text{вр}}$ при $p > 10$ выражается соотношением

$$\frac{f_{\text{вр}}}{2\bar{v}\eta_0 M} = \frac{p^3}{\ln p + 0,19}.$$

Отношение коэффициентов вращательного и поступательного трения определяет квадрат размеров частицы:

$$\frac{f_{\text{вр}}}{f_0} = \frac{L^2}{9} \quad (\text{для } p \geq 10) \quad \text{или} \quad \frac{f_{\text{вр}}}{f_0} = \frac{L^2}{3} \quad (\text{для } p < 10).$$

Экспериментальное определение f_0 и $f_{\text{вр}}$ позволяет рассчитать размеры макромолекул и их гидродинамические параметры.

2.2. Методы определения размеров и формы макромолекул

2.2.1. Методы определения среднечисловой молекулярной массы

Экспериментально M_n определяют путем количественного анализа концевых функциональных групп химическими или физическими методами, а также путем измерения коллигативных (т.е. зависящих только от числа частиц) свойств растворов — осмометрией, эбуллиоскопией, криоскопией, изотермической перегонкой, измерением тепловых эффектов конденсации.

Описание четырех последних методов можно найти в работе [1].

Определение M_n измерением осмотического давления. Этот метод используют для определения среднечисловой молекуляр-



ной массы в интервале 10^4 – 10^6 . Так как закон Вант-Гоффа справедлив лишь для идеальных растворов, то для растворов полимеров зависимость приведенного осмотического давления p/c от концентрации выражают в вириальной форме:

$$\frac{p}{c} = RT \left[\frac{1}{M_n} + A_2c + A_3c^2 + \dots \right].$$

Для растворов низкой концентрации (менее 2 г/дл) третьим членом этого уравнения можно пренебречь. В этом случае для определения среднечисловой молекулярной массы измеряют осмотическое давление при 4–5 концентрациях и полученные значения приведенного осмотического давления экстраполируют на бесконечное разбавление:

$$\left(\frac{p}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}, \quad \text{или} \quad M_n = \frac{RT}{(p/c)_{c \rightarrow 0}}. \quad (2.91)$$

Обычно величину осмотического давления оценивают по высоте столба раствора в капилляре h (рис. 2.11). Осмотическое давление p (атм) вычисляют по формуле $p = h\rho/1033,3$, где ρ (г/см³) — плотность раствора. В этом случае при расчете M_n используют значение универсальной газовой постоянной, равной 0,82 атм · дл/(моль · град). Для исключения ошибки, связанной с капиллярным эффектом, кроме измерительного капилляра используют еще помещенный в растворитель сравнительный капилляр, определяя h как разницу между уровнями жидкости в измерительном и сравнительном капиллярах.

В схематически изображенном на рис. 2.11 статическом варианте осмометра равновесие, при котором гидростатическое давление h будет равно осмотическому, устанавливается довольно долго — 2–30 ч.

Для ускорения измерений используют динамический метод. Уровень жидкости в измерительном капилляре поднимают заранее выше его равновесного значения и измеряют понижение его во времени (кривая 1 на рис. 2.12). Затем уровень раствора в том же капилляре понижают ниже равновесного значения и измеряют его повышение во времени (кривая 2 на рис. 2.12). Далее находят горизонтальную асимптоту (прямая 3 на рис. 2.12), которая и дает значение разности уровней при осмотическом равновесии.

Основная трудность в осмотическом методе определения M_n заключается в подборе мембраны, которая должна быть непроницаемой для макромолекул, но легко проницаемой для растворителя. В случае полидисперсных образцов полимеров возможно частичное проникновение через мембрану наиболее низкомолекулярной части этих полимеров (т.е. олигомеров).



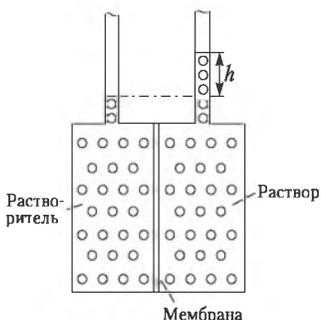


Рис. 2.11. Принципиальная схема осмометра

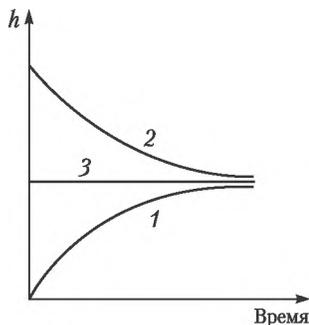


Рис. 2.12. Определение осмотического давления методом подбора противодавлений. Зависимость высоты столба от времени:

1 — восходящая кривая; 2 — нисходящая кривая; 3 — результирующая прямая

2.2.2. Методы определения средневесовой молекулярной массы

Средневесовые (среднемассовые) значения молекулярных масс полимеров определяют методом рассеяния света, при исследовании гидродинамических свойств растворов, а также методом гелепроникающей хроматографии.

Метод рассеяния света. Этот метод является одним из важнейших при определении среднемассовых значений молекулярных масс, так как позволяет находить их в широком интервале (от 10^4 до 10^7), а также оценивать некоторые термодинамические параметры, характеризующие взаимодействие полимера с растворителем.

При прохождении луча света через среду толщиной x его исходная интенсивность I_0 вследствие взаимодействия с веществом уменьшится до значения I , определяемого из уравнения

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\tau}{x}}, \quad (2.92)$$

где τ — мутность среды (раствора полимера).

Рассеяние света раствором связано с его оптической неоднородностью, вызываемой наличием крупных частиц с размером порядка длины волны и показателем преломления, отличающимся от показателя преломления окружающей среды, а также флуктуациями плотности и концентрации, обусловленными тепловым движением.



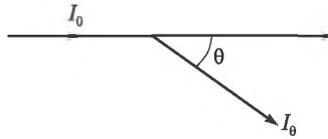


Рис. 2.13. Угол рассеяния света

Угол θ , под которым рассеивается свет, называют углом рассеяния света (рис. 2.13). Теория рассеяния света газами была разработана Дж. Релеем. Он показал, что интенсивность рассеянного света N молекулами газа с поляризуемостью на расстоянии r от точки рассеяния равна

$$I = \frac{8\pi^4 \alpha^2 N}{r^2 \lambda_0^4} I_0 (1 + \cos^2 \theta), \quad (2.93)$$

где λ_0 — длина волны падающего света (в вакууме).

При выводе формулы (2.93) предполагалось, что молекулы газа малы, изотропны и располагаются на больших расстояниях друг от друга. В расчетах чаще используют величину приведенной интенсивности рассеяния $R_\theta = I_\theta r^2 / I_0$, называемую *числом Релея*. Так как $N = N_A \rho / M$, где ρ и M — плотность и молекулярная масса газа, уравнение (2.93) можно переписать в виде

$$R_\theta = \frac{8\pi^4 \alpha^2 \rho N_A}{\lambda_0^4 M} (1 + \cos^2 \theta). \quad (2.94)$$

Релеевская константа рассеяния R_θ и мутность τ в теории рассеяния связаны соотношением

$$R_\theta = \frac{3}{\pi \cdot 16} (1 + \cos^2 \theta) \tau, \quad (2.95)$$

которое при $\theta = 90^\circ$ приобретает более простой вид:

$$R_{90^\circ} = \frac{3}{16} \pi \tau.$$

В растворах рассеяние света I_θ , обусловленное флуктуациями концентрации растворенного вещества, находят как разность между общим рассеянием раствора I_θ^0 и рассеянием чистого растворителя I_θ^1 . Разность $I_\theta^0 - I_\theta^1 = I_\theta$, обусловленная наличием в растворе молекул полимера, может быть вычислена по уравнению

$$I_\theta = \frac{4\pi^2 I_\theta^0}{r^2 \lambda_0^4} \frac{kT}{(dp/dc)} \cdot c \cdot n_0^2 \cdot \left[\frac{dn}{dc} \right] \left[\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right], \quad (2.96)$$

где p — осмотическое давление; c — концентрация раствора; dn/dc — инкремент показателя преломления раствора, т.е. разни-

ца в показателях преломления раствора n и растворителя n_0 , отнесенная к концентрации раствора; k — постоянная Больцмана.

Если вместо dp/dc использовать выражение для приведенного осмотического давления, то уравнение (2.96) можно переписать в виде

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots, \quad (2.97)$$

где константа K для естественного света будет равна

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2.$$

Используя связь между τ , I_θ , R_θ , из выражения (2.97) можно получить уравнение, связывающее молекулярную массу с мутностью раствора:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (2.98)$$

В выражении (2.98)

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2}{3\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2.$$

Согласно выражениям (2.97) и (2.98) зависимости Kc/R_θ или Hc/τ от концентрации выражаются прямыми линиями, из наклона которых можно рассчитать второй вириальный коэффициент A_2 , а из отсекаемого на оси ординат отрезка — молекулярную массу. Для их определения необходимо с помощью рефрактометра или интерферометра определить показатель преломления растворителя и его изменение с концентрацией полимера (dn/dc), а с помощью нефелометра измерить коэффициент избыточного рассеяния R_θ (мутность).

Уравнения (2.97) и (2.98) выведены из предположения, что растворенное вещество (полимер) содержит молекулы одинакового размера. Для полидисперсных полимеров метод светорассеяния позволяет определить среднемассовые молекулярные массы:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad \text{или} \quad \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c.$$

В случае полимеров с высокой молекулярной массой, когда длина волны падающего света соизмерима с размерами молекулярных клубков (0,05–0,10 λ), возникает интерференция и интенсивность рассеяния уменьшается для всех углов, кроме $\theta = 0$. В этом случае в уравнения (2.97) и (2.98) вводят поправку, кото-



рую определяют экспериментально при измерении интенсивности рассеяния под двумя симметричными углами (обычно 45 и 135°).

Однако чаще при определении молекулярных масс методом светорассеяния пользуются двойной экстраполяцией в соответствии с методом Зимма. Для этого измеряют R_θ для растворов нескольких концентраций при разных углах рассеяния в интервале от 30 до 150°. Полученные результаты представляют в виде зависимостей Kc/R_θ от концентрации для разных углов θ (рис. 2.14). Для удобства величину c на оси абсцисс умножают на какую-то постоянную величину. На рис. 2.14 зависимости $Kc/R_\theta = f(c)$ представлены более крутыми параллельными линиями: все они экстраполируются к нулевой концентрации (черные точки на левой более крутой прямой). Более пологие параллельные прямые представляют собой графики зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2)$ при разных концентрациях раствора полимера: каждая прямая также экстраполируется на нулевой угол (черные точки, через которые проведена нижняя более пологая прямая). Обе линии, проведенные на рис. 2.14 через черные точки ($\theta = 0$ и $c = 0$), пересекаются на ординате в одной точке — отсекаемый на оси ординат отрезок b равен $1/M$.

Метод экстраполяции экспериментальных данных по Зимму является более точным и позволяет рассчитывать молекулярную массу полимера без учета формы его макромолекул в растворе. Из наклона зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + c$ при $\theta = 0$ определяют значение A_2 по формуле $A_2 = \text{tg } \beta$ (см. рис. 2.14).

Из данных по светорассеянию можно определить и радиус инерции:

$$\bar{R}^2 = \frac{3}{16\pi^2(n_0/\lambda)^2} \frac{\text{tg } \alpha}{b}, \quad (2.99)$$

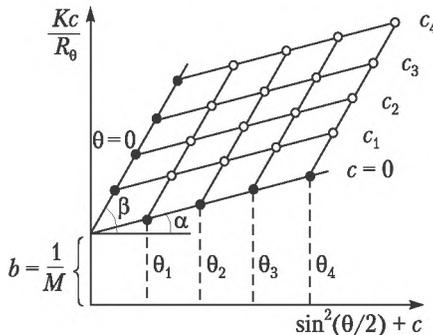


Рис. 2.14. Диаграмма Зимма для растворов полимеров (пояснения см. в тексте)



где $b = 1/M$; α — угол между абсциссой и прямой при $c = 0$ (см. рис. 2.14).

Так как $\bar{R}^2 = h^2/6$, то из данных по светорассеянию можно вычислить величину квадрата расстояния между концами цепи (сегмент Куна), т.е. оценить термодинамическую гибкость.

Методы седиментации. Сущность методов, основанных на седиментационном равновесии или на приближении к нему, заключается в том, что изучают перемещение макромолекул в растворе с неоднородной концентрацией под действием внешних сил, в частности под действием больших центробежных ускорений ($g \sim 10^5$), создаваемых в ультрацентрифугах со скоростью вращения ротора до 100 000 об/мин. Применяя законы гидродинамики к анализу перемещений макромолекул (изменению концентрации или градиента концентрации), путем соответствующего представления экспериментальных данных можно определить молекулярные массы различного способа усреднения без каких-либо предположений о форме частиц.

На рис. 2.15 представлена схема аналитической кюветы ультрацентрифуги. За перемещением границы седиментирующего полимера обычно следят фотометрически — по изменению пропускания светового потока, перпендикулярного плоскости вращения кюветы, имеющей прозрачные горизонтальные стенки. Концентрация полимера c на расстоянии r от оси вращения связана с первоначальной концентрацией раствора c_0 соотношением $c = c_0(r_a/r)^2$, где r_a — положение мениска жидкости в кювете.

При относительно низкой скорости вращения ротора ($\omega \leq 5000$ об/мин) макромолекулы будут распределены по всей кю-

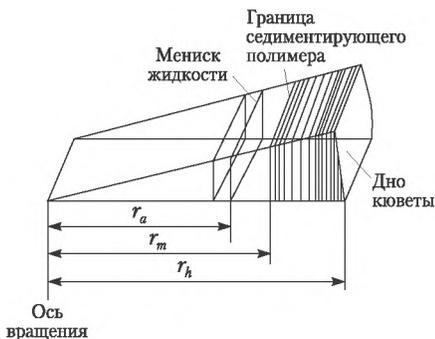


Рис. 2.15. Схема аналитической центрифуги

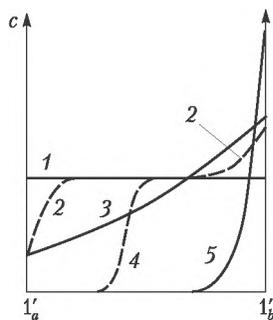


Рис. 2.16. Распределение концентраций полимера в кювете ультрацентрифуги в произвольных единицах (пояснения см. в тексте)



вете, при этом их концентрация будет увеличиваться ко дну кюветы (рис. 2.16, кривые 2 и 3). При большой скорости вращения ротора ($\omega \geq 60\,000$ об/мин) в равновесном состоянии практически все макромолекулы будут находиться у дна кюветы (кривая 5 на рис. 2.16).

Скорость перемещения макромолекул dr/dt определяется уравнением

$$\frac{dr}{dt} = S r \omega^2 - D_{\text{вз}} \frac{d \ln c}{dr}, \quad (2.100)$$

где S — коэффициент седиментации при конечной концентрации:

$$S = \frac{M(1 - \bar{v}\rho_0)}{fN_A} \quad (2.101)$$

(f — коэффициент поступательного трения; \bar{v} — парциальный мольный объем полимера; ρ_0 — плотность растворителя; N_A — число Авогадро); $D_{\text{вз}}$ — коэффициент взаимной диффузии, определяемый соотношением

$$D_{\text{вз}} = \frac{M}{fN_A} \frac{dp}{dc} \quad (2.102)$$

(dp/dc — градиент осмотического давления).

Первое слагаемое уравнения (2.100) характеризует движение макромолекул под действием центробежных сил, второе — направленное диффузионное движение.

В условиях равновесия, когда $dr/dt = 0$, подставим в уравнение (2.100) уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления и значения S и $D_{\text{вз}}$ из выражений (2.101) и (2.102). После преобразований для случая разбавленного раствора получим выражение для молекулярной массы

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2} \frac{1}{cr} (1 + 2A_2c + \dots), \quad (2.103)$$

в котором величину $2RT/[(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2]$ обозначают $1/\lambda_S$.

Обычно определяют кажущуюся молекулярную массу $M_{\text{каж}}$:

$$\frac{1}{M_{\text{каж}}} = \frac{1}{\lambda_S} \frac{d \ln c}{d(r^2)}, \quad (2.104)$$

связанную с истинным значением M соотношением

$$\frac{1}{M_{\text{каж}}} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (2.105)$$



Для экспериментального определения молекулярной массы по методу седиментационного равновесия уравнение (2.103) для сильно разбавленных растворов представляют в виде

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2} \frac{\ln(c_2/c_1)}{(r_2^2 - r_1^2)}, \quad (2.106)$$

где c_1 и c_2 — концентрации раствора в точках r_1 и r_2 кюветы.

Экспериментальные результаты получают в виде кривой изменения градиента показателя преломления раствора по длине кюветы dn/dr (рис. 2.17). Принимая $dn/dr = A dc/dr = h$, уравнение (2.106) можно переписать следующим образом:

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2} \frac{\ln(h_2 r_1 / h_1 r_2)}{(r_2^2 - r_1^2)}, \quad (2.107)$$

где значения h_1 и h_2 определяют по кривой рис. 2.17 в точках r_1 и r_2 .

Уравнения (2.103)–(2.105) справедливы для монодисперсных полимеров. Средневесовую кажущуюся молекулярную массу полидисперсного полимера в условиях равновесия вычисляют по уравнению

$$M_w^{\text{каж}} = \frac{c_b - c_a}{\lambda_s c_0 (r_b^2 - r_a^2)}, \quad (2.108)$$

где c_b и c_a — концентрации полимера у дна и у мениска кюветы.

Истинное значение M_w получают экстраполяцией $M_w^{\text{каж}}$ на нулевую концентрацию по уравнению (2.105).

Из данных по седиментационному равновесию можно найти и среднечисловую молекулярную массу. Так, при условии $c \rightarrow 0$

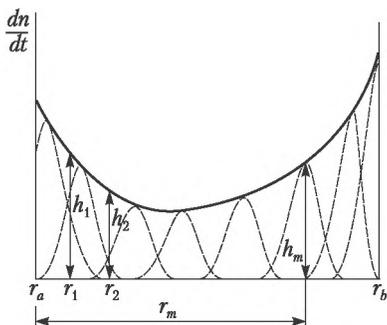


Рис. 2.17. Изменение характера седиментационных кривых во времени (пунктирные линии) и кривая изменения показателя преломления при равновесии (сплошная линия)

(или для θ -растворителя) и $r = r_a$ ($c_a = 0$) значение M_n получают из формулы

$$\frac{1}{M_n} = \frac{\lambda_s}{c_0(r_b^2 - r_a^2)} \int_{r_a}^{r_b} (r_b^2 - r_a^2) c d(r^2). \quad (2.109)$$

Основным недостатком метода определения молекулярных масс по седиментационному равновесию является сравнительно большая длительность достижения равновесия (десять часов). Поэтому чаще используют метод приближения к равновесию, который не требует установления равновесия во всей кювете, — метод Арчибальда.

Еще до наступления седиментационного равновесия в кювете есть две области, где наблюдается равенство седиментационного и диффузионного потоков — это области кюветы у мениска и у дна. На рис. 2.18 это лучше всего видно на части б — перераспределение концентрации происходит только в ограниченных областях вблизи r_a и r_b , а в области горизонтального участка кривой $dc/dr = 0$.

Из уравнения (2.104) следует, что

$$M^{\text{каж}} = \frac{1}{\lambda_s} \left[\frac{d \ln c}{d(r^2)} \right]_{a,b}, \quad (2.110)$$

и основная задача сводится к определению dc/dr и концентрации вблизи r_a и r_b . И в этом случае вычисление производят не в координатах dc/dr , а в координатах экспериментально определяемых параметров: площадей под кривыми седиментации и значений h_a и h_b , пропорциональных градиенту концентрации при r_a и r_b (см. рис. 2.18), при этом

$$\left[\frac{d \ln c}{dr} \right]_b = \frac{h_b}{m_0 + \Delta m_b}.$$

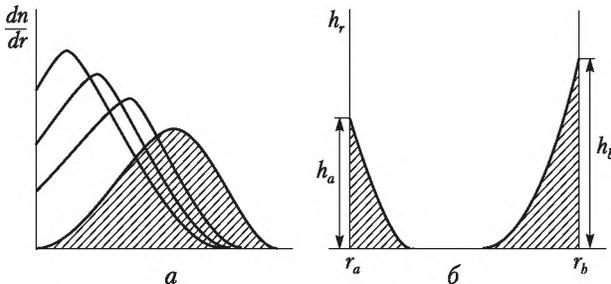


Рис. 2.18. Седиментационная диаграмма (а) и зависимость h_r от r (б)



В последнем выражении m_0 — площадь, ограниченная кривой градиента концентрации, $m_0 \sim c$ (см. рис. 2.18, а); Δm_b — добавочная площадь, заключенная между плато и дном (см. рис. 2.18, б); h_b — величина, пропорциональная градиенту концентрации при r_b . Аналогичное выражение справедливо и для участка вблизи r_a , только в знаменателе знак «плюс» должен быть заменен на «минус».

Коэффициент седиментации. В процессе седиментации макромолекул в растворе под действием больших центробежных сил образуется граница между растворителем и раствором. Если бы на макромолекулы действовала только центробежная сила, то для монодисперсного полимера эта граница была бы резкой. Однако наличие диффузии макромолекул, а также полидисперсность приводят к размыванию границы, постепенно возрастающему с увеличением продолжительности седиментации. Измерение характера границы и ее смещение проводят с помощью соответствующих оптических систем и рассчитывают коэффициент седиментации по формуле

$$S = \frac{1}{\omega^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln r}{dt}. \quad (2.111)$$

Практической мерой S является единица Сведберга, равная 10^{-13} Св. Коэффициент седиментации S из-за межмолекулярных взаимодействий и движения в замкнутом объеме оказывается зависимым от концентрации c , и эта зависимость имеет вид

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + Kc),$$

где K — константа.

Поэтому для однозначной характеристики макромолекул необходимо проводить экстраполяцию S на нулевую концентрацию.

При определении S для растворов каждой концентрации через определенные промежутки времени фотографируют седиментационные диаграммы (см. рис. 2.17) и определяют r_m — положения максимумов h_m . Затем строят зависимость $\Delta \lg r_m$ от времени t и по углу наклона определяют величины $\Delta \lg r_m / \Delta t$ (рис. 2.19, а), рассчитывая по уравнению (2.111) значения S для каждой концентрации. Далее из концентрационной зависимости $1/S$ определяют истинное значение константы седиментации S_0 (рис. 2.19, б).

Для многих гибкоцепных полимеров установлена следующая зависимость между S_0 и молекулярной массой: $S_0 = K_s M^{1-b}$, где K_s и b — константы для данной пары «полимер — растворитель», которые определяют по известным значениям молекулярных масс ряда полимергомологов. Если известен коэффициент поступа-



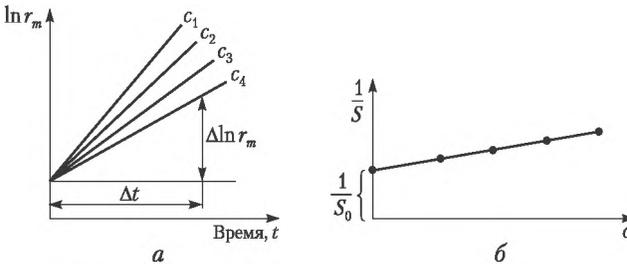


Рис. 2.19. Зависимость $\ln r_m$ от времени для четырех различных концентраций (а) и концентрационная зависимость коэффициента седиментации S (б): $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$

тельного трения f_0 , то молекулярная масса полимера может быть вычислена и по уравнению

$$S_0 = \frac{(1 - \bar{v}\rho_0)M}{fN_A}$$

Коэффициент диффузии. Для расчета молекулярной массы Сведбергом предложено уравнение

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho_0}, \quad (2.112)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $c \rightarrow 0$.

Для экспериментального определения коэффициента диффузии в специальной кювете приводят в соприкосновение растворы разной концентрации (обычно разбавленный раствор и растворитель) и следят за процессом диффузии по изменению показателя преломления среды.

Обычно изменения градиента концентрации и градиента показателя преломления носят характер гауссовских кривых (рис. 2.20) и могут быть описаны уравнением Винера

$$\frac{dc}{dr} = k \frac{dn}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right], \quad (2.113)$$

где D — коэффициент диффузии для раствора данной концентрации, t — время от начала диффузии, c ; c_0 — концентрация раствора, г/см³; x — расстояние рассматриваемого градиента от границы; k — коэффициент. При $x = 0$ (точка максимума на рис. 2.20, в) экспонента в уравнении (2.113) равна единице. Тогда уравнение (2.113) упрощается:

$$\sqrt{4\pi Dt} = \frac{c_0}{k} \frac{dn}{dx_0} = \frac{m_0}{h_{\max}}. \quad (2.114)$$



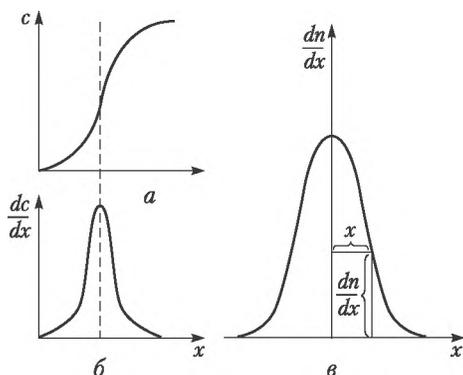


Рис. 2.20. Кривые распределения концентрации (а), градиента концентрации (б) и градиента показателя преломления (в)

Здесь m_0 — площадь под кривой на рис. 2.20, в; h_{\max} — значение максимальной ординаты.

Из уравнения (2.114) и вычисляют значение D . Так как D зависит от концентрации, то его истинное значение D_0 определяют путем экстраполяции концентрационной зависимости D на нулевую концентрацию. При использовании чувствительной оптической аппаратуры можно проводить измерения для растворов с концентрацией менее 0,01%, что делает ненужной экстраполяцию, так как при такой малой концентрации значения $D \approx D_0$.

Экспериментально установлено, что для гибкоцепных полимеров в широком диапазоне M зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы может быть выражена уравнением

$$D_0 = K_D M^b, \quad (2.115)$$

где K_D и b — константы для данной системы «полимер — растворитель».

Методами седиментации и диффузии возможно определение молекулярных масс полимеров в пределах 10^4 — 10^7 .

2.2.3. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров

Вязкость разбавленного раствора полимера η существенно выше вязкости растворителя η_0 ; относительную вязкость раствора полимера чаще определяют как отношение времени истечения раствора к времени истечения чистого растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}.$$



При измерении вязкости растворов полимеров широко используют определения удельной ($\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$), приведенной ($\eta_{пр} = \eta_{уд}/c$) и логарифмической ($\eta_{lg} = \ln \eta_{отн}/c$) вязкости, где c — концентрация раствора.

Для исключения влияния концентрации $\eta_{пр}$ или η_{lg} экстраполируют на бесконечное разбавление и полученную при этом величину называют характеристической вязкостью $[\eta]$:

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{отн}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

В табл. 2.12 приведены принятые обозначения и терминология; размерность $\eta_{пр}$, η_{lg} и $[\eta]$ выражают в $\text{см}^3/\text{г}$ или $\text{дл}/\text{г}$ в зависимости от размерности концентрации.

Для вязкости двухкомпонентной диспергированной системы А. Эйнштейном было выведено уравнение

$$\eta_{уд} = K\phi, \quad (2.116)$$

где ϕ — отношение объема диспергированных частиц к общему объему системы; K' — константа (обычно $K = 2,5$). Это уравнение может быть записано также в виде

$$\eta_{уд} = 0,025c \frac{4\pi R^3 N_A}{3M}, \quad \text{или} \quad \eta_{уд} = 0,025N_A \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{M}, \quad (2.117)$$

где c — концентрация раствора в $\text{г}/100 \text{ мл}$; R — радиус сферических частиц; M — их молекулярная масса; N_A — число Авогадро.

Уравнение Эйнштейна дает хорошее согласие с экспериментом в случае сферических частиц для коллоидных систем и ис-

Таблица 2.12

Терминология и обозначения в вискозиметрии полимеров

Принятое название	Название по номенклатуре ИЮПАК	Обозначение	Определение
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{отн}$	t/t_0
Удельная вязкость	—	$\eta_{уд}$	$\eta_{отн} - 1$
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{пр}$	$\eta_{уд}/c$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	η_{lg} ($\eta_{лог}$)	$\ln \eta_{отн}/c$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$\left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{отн}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$



тинных растворов, но существенно отклоняется от опытных данных в случае веществ, молекулы которых имеют вытянутую форму.

Представив макромолекулы в растворе в виде вытянутых жестких стержней, а также предположив, что удельная вязкость определяется не истинным объемом макромолекул, а их эффективным объемом (сферы, которые описывает стержень при вращении в растворе), Г. Штаудингер получил следующее выражение:

$$[\eta] = KM, \quad (2.118)$$

где K — константа.

В последующем было установлено, что для жесткоцепных полимеров, макромолекулы которых можно моделировать вытянутыми стержнями, зависимость между $[\eta]$ и M имеет вид

$$[\eta] = KM^{1,8}. \quad (2.119)$$

Согласно современным представлениям большинство достаточно длинных макромолекул (даже жесткоцепных) находится в растворе в свернутом состоянии со статистическим (гауссовым) распределением звеньев относительно некоторого центра тяжести. Размеры клубков характеризуются среднеквадратичным расстоянием между концами цепи \bar{h}^2 или среднеквадратичным радиусом инерции \bar{R}^2 . Объем, занимаемый макромолекулярным клубком в растворе, значительно больше собственного объема макромолекулы вследствие набухания клубка. Между молекулярной массой (длиной цепи) и радиусом инерции для свободно свернутого клубка существует зависимость

$$\sqrt{\bar{R}^2} = b\sqrt{M}, \quad (2.120)$$

где коэффициент b связан с величиной сегмента Куна.

После подстановки зависимости (2.120) в уравнение (2.117) и преобразований получена следующая зависимость между молекулярной массой и вязкостью:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = KM^{0,5}. \quad (2.121)$$

Выражение (2.121) справедливо для свободно свернутого макромолекулярного клубка, в котором взаимодействия между звеньями компенсируются взаимодействием последних с растворителем, т.е. для Θ -растворителя или для Θ -условий.

Если вязкость измеряют не в Θ -растворителе, то для расчета молекулярной массы используют уравнение Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = KM^a, \quad (2.122)$$



в котором значение показателя степени a может изменяться в пределах от 0,5 до 1,8 в зависимости от гибкости и длины цепи и качества растворителя. Константа K в уравнении (2.122) связана с гидродинамическим взаимодействием макромолекул и растворителя.

Для большинства гибкоцепных полимеров при измерении их вязкости не в Θ -растворителях значение константы a изменяется в пределах 0,5–0,8. Для каждой пары «полимер — растворитель» значения K и a находят экспериментально, измеряя независимым методом молекулярную массу ряда фракций и определяя их характеристическую вязкость. Экспериментальные данные представляют в координатах $\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$: значение K находят из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, а показатель степени a — по тангенсу угла наклона прямой (зависимость 1 на рис. 2.21).

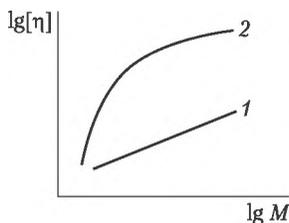


Рис. 2.21. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для гибкоцепного (1) и жесткоцепного (2) полимеров

В случае широкого набора фракций жесткоцепного полимера логарифмическая зависимость между $[\eta]$ и M обычно представляется изогнутой линией типа кривой 2 на рис. 2.21. При невысокой молекулярной массе макромолекулы в растворе будут иметь форму вытянутых стержней и зависимость $[\eta]$ от M для них выражается уравнением (2.119) или (2.122) с $a = 1,8$. По мере повышения длины цепи они приобретают способность изгибаться и при достаточно большой молекулярной массе принимают форму гауссовского клубка — значение a будет постепенно приближаться к 0,5 (при использовании Θ -растворителя). Следовательно, анализ зависимости « $\lg[\eta] - \lg M$ » для ряда жесткоцепных полимергомологов позволяет проследить за переходом «стержень — клубок» по мере увеличения длины цепей.

Для большинства гибкоцепных полимеров граница молекулярных масс, после которых макромолекулы ведут себя в растворе как гауссовы цепи, находится в пределах 5–10 тыс., и применение для них уравнения (2.122) с табличными значениями констант K и a не вызывает осложнений. В случае жесткоцепных макромоле-

кул переход их в растворе в статистический клубок обычно происходит при $M \sim 10^4 \div 10^5$, поэтому нахождение констант K и a должно быть сделано при анализе зависимости $\langle \lg[\eta] - \lg M \rangle$ выше указанных значений молекулярных масс.

На основании обширного экспериментального материала показано, что между константами K и a имеется корреляционная зависимость

$$K = \frac{21}{M_0} \left[\frac{M}{2500M_0} \right]^a, \quad (2.123)$$

где M_0 — молекулярная масса составного повторяющегося звена.

В случае Θ -растворителей ($a = 0,5$) по уравнению (2.123) можно рассчитать значение K : в этом варианте вискозиметрия может быть использована как абсолютный метод определения молекулярных масс.

Существенным моментом в вискозиметрии полимеров является экстраполяция значений приведенной вязкости к нулевой концентрации раствора. Наиболее распространенными являются следующие зависимости вязкости от концентрации:

- экстраполяция по Хаггинсу:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k_X[\eta]^2 c; \quad (2.124)$$

- экстраполяция по Кремеру:

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] - k_K[\eta]^2 c, \quad (2.125)$$

причем $k_K = 0,5k_X$. Линейная зависимость по этим экстраполяциям сохраняется в области концентраций, отвечающих условию $c[\eta] < 1$ или $(\eta/\eta_0) = 1,1 \div 1,6$. В несколько большей области концентраций проводят экстраполяцию по уравнению Шульца:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta c} = [\eta] + k_{Ш}[\eta]^2 \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}. \quad (2.126)$$

В еще более широкой области значений c применима экстраполяция по Мартину:

$$\ln \frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0} = \ln[\eta] + k_{Mc}[\eta]. \quad (2.127)$$

На практике для определения $[\eta]$ экспериментальные значения представляют в координатах двух из приведенных выше уравнений, например по уравнениям (2.124) и (2.125), как на рис. 2.22.



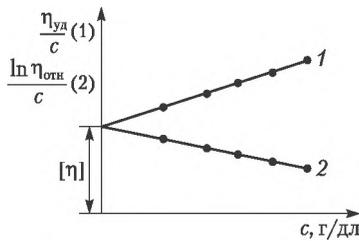


Рис. 2.22. Определение $[\eta]$ экстраполяцией по Хатгинсу (1) и Кремеру (2)

Определение формы макромолекул по данным вискозиметрии. Обычно размеры макромолекул определяют в Θ -растворителях, в которых клубки не возмущены взаимодействием с растворителем и могут быть оценены величиной квадрата расстояния между концами цепи \bar{h}^2 .

Флори вывел следующую зависимость:

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)^{1,5}}{M}, \quad (2.128)$$

где M — молекулярная масса полимера; Φ_0 — универсальная вискозиметрическая константа для всех полимеров, равная $2,84 \cdot 10^{23}$ (при выражении $[\eta]$ в л/мг) или $2,84 \cdot 10^{21}$ (если $[\eta]$ — в дл/г).

Сопоставление уравнений (2.121) и (2.128) позволяет вывести выражение для константы K :

$$K = \Phi_0 \frac{(\bar{h}^2)^{1,5}}{M^{1,5}} = \Phi_0 \left[\frac{\lambda A}{M_0} \right]^{1,5}, \quad (2.129)$$

где λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи; M_0 — молекулярная масса звена; A — размер сегмента Куна, \AA .

Из найденных в результате вискозиметрических измерений значений K по формуле (2.129) можно вычислить значение сегмента Куна. Если известна контурная длина цепи L (молекулярная масса), то размер сегмента Куна при известном \bar{h}^2 можно вычислить по уравнению

$$\bar{h}^2 = AL.$$

Размер клубка в неидеальном растворителе в α раз больше, чем в Θ -растворителе, поэтому для неидеальных растворов уравнение (2.128) принимает вид

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha \frac{(\bar{h}^2)^{1,5}}{M}. \quad (2.130)$$

Из этого выражения следует, что при сопоставлении значений $[\eta]$ одного и того же полимера в различных растворителях можно сделать некоторые заключения о термодинамическом качестве каждого из них: чем выше $[\eta]$, тем более «хорошим» является растворитель и тем выше значения второго вириального коэффициента A_2 . Предложено полуэмпирическое выражение, связывающее A_2 и $[\eta]$:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,50A_2M. \quad (2.131)$$

Однако более широкое распространение получило справедливое для гибкоцепных полимеров уравнение Штокмайера — Фиксмана

$$[\eta] = K_0M^{0,5} + 0,51\Phi_0VM, \quad (2.132)$$

где V — величина, связанная с параметром взаимодействия χ_1 :

$$V = v_{уд}^2(1 - 2\chi_1)\bar{V}_1N_A. \quad (2.133)$$

В последнем выражении $v_{уд}$ — удельный объем полимера; \bar{V}_1 — парциальный мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро.

Уравнение (2.132) удобнее представить в виде

$$\frac{[\eta]}{M^{0,5}} = K_0 + 0,51\Phi_0VM^{0,5}. \quad (2.134)$$

Это уравнение при графическом представлении в координатах « $[\eta]/M^{0,5} - M^{0,5}$ » дает прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный K_0 ; из значения этого коэффициента по уравнению (2.129) может быть рассчитано \bar{h}^2 или сегмент Куна. Из тангенса угла наклона зависимости (2.134) вычисляют коэффициент B , а затем и параметр взаимодействия «полимер — растворитель» χ_1 . Следовательно, кроме нахождения молекулярной массы и определения формы макромолекул в растворе, метод вискозиметрии позволяет также провести количественную оценку термодинамического качества растворителя — найти A_2 и χ_1 .

2.2.4. Гель-проникающая хроматография полимеров

Хроматография — метод разделения смесей компонентов, основанный на различии в распределении компонентов между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной. Компоненты разделяемого образца движутся через систему в подвижной фазе. Гель-проникающий анализ основан на разной способности различных по величине макромолекул проникать в поры неподвижной фазы, в качестве которой чаще используют гели трехмерных полимеров или пористые стекла. При этом разделе-



ние происходит только по размерам и не зависит от природы макромолекул.

На рис. 2.23 схематически показана поверхность гранулы геля, покрытая каналами, углублениями различного диаметра и длины, которые называют *порами*. Растворитель (подвижная фаза) заполняет все пространство между гранулами и все поры внутри геля.

Объем, недоступный для растворителя, — само вещество геля — называют мертвым объемом, объем пор V_n — поровым объемом. Если мимо такой поверхности протекает раствор с молекулами, размеры которых соизмеримы с размерами пор или меньше их, то часть молекул будет проникать в поры. Когда зона растворенного вещества покидает данный участок насадки, концентрация молекул внутри пор становится выше, чем снаружи, и молекулы вновь диффундируют в поток подвижной фазы. Если же размеры молекул больше размеров пор, то они проходят мимо гранул геля, не задерживаясь. Следовательно, большие по размерам молекулы проходят через колонку с гелем быстрее, выходят из нее раньше, при меньшем объеме протекающего растворителя. Для молекул меньших размеров, попадающих в поры и задерживающихся в них некоторое время, необходимо большее количество растворителя, чтобы они были вымыты из колонки.

Таким образом, макромолекулы полидисперсного полимера, внесенного в колонку с пористым наполнителем, будут выходить из колонки в разное время при разном объеме вымывания V_m (объеме удерживания, объеме элюции).

Макромолекулы, полностью исключенные из геля, выходят из колонки при объеме растворителя V_0 , равном объему пространства, окружающего гранулы геля (объему подвижной фазы, т.е. растворителя, находящегося в колонке). Для меньших молекул доступен объем, равный сумме объема подвижной фазы и части ΔV_n

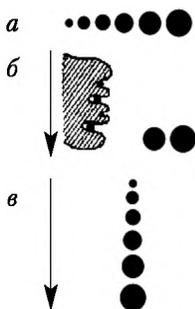


Рис. 2.23. Положение макромолекул до прохождения колонки (а), в поровом пространстве зерна геля (б) и на выходе из колонки (в)



неподвижной фазы (объема пор). Тогда элюиционный объем j -го компонента растворенного вещества равен

$$V_{эл}^j = V_0 + \Delta V_{эл}^j = V_0 + K_{vj} V_n \quad (2.135)$$

где $K_{vj} = \Delta V_{эл}^j / V_n$ — коэффициент объемного распределения пор по размерам; для больших, полностью исключенных из геля макромолекул $K_{vj} = 0$, для молекул растворителя $K_{vj} = 1$.

Для гель-хроматографического анализа характерным является ограниченное изменение элюиционного объема, определяемого неравенством $V_0 < V_{эл}^j < V_0 + V_n$. В случае образца с одинаковым размером молекул следует ожидать их одновременного выхода из колонки. Однако вследствие неидеальности процесса (запаздывания входа и выхода молекул из пор, различия в скоростях движения молекул в порах и между гранулами, у стенок колонки и в ее центре и др.) наблюдается размывание хроматографического пика даже монодисперсных образцов.

Объем подвижной фазы V_0 экспериментально определяют при использовании веществ с заведомо большими размерами молекул, которые полностью исключаются из геля и вымываются из колонки при объеме растворителя, соответствующем V_0 . Значение V_0 можно также рассчитывать по формуле

$$V_0 = \frac{V_{кол} - (g/\rho_{гн})}{1 + (\rho_0/\rho_{гн})}, \quad (2.136)$$

где $V_{кол}$ — полный объем колонки; g — общая масса геля и растворителя; $\rho_{гн}$ и ρ_0 — плотности набухшего геля и растворителя.

Величину V_n — полный доступный внутренний объем, поровый объем — определяют по уравнению

$$V_n = \frac{g_{гс} R_1}{\rho_0} = \frac{(V_{кол} - V_0) \rho_{гн} R_1}{\rho_0 (1 + R_1)}, \quad (2.137)$$

где $g_{гс}$ — масса сухого геля; R_1 — доля связанного в геле растворителя.

Значение R_1 вычисляют по формуле

$$R_1 = (g - V_0 \rho_0) / g_{гс} - 1.$$

Поскольку при гель-хроматографическом анализе распределение макромолекул происходит по эффективному гидродинамическому объему, то для получения информации о величинах молекулярных масс и молекулярно-массовом распределении необходимо проводить предварительную калибровку колонки по образцам с известной молекулярной массой, т.е. получать зависимость « $M - V_{эл}$ ». Для анализа полидисперсных полимеров используют



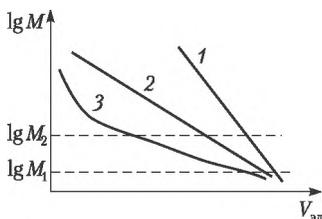


Рис. 2.24. Калибровочные кривые « $\lg M - V_{эл}$ »
(пояснения см. в тексте)

несколько колонок с различным набором пор, соответствующих размерам разделяемых макромолекул.

Когда распределение по размерам пор в геле широкое, зависимость « $M - V_{эл}$ » будет крутой (прямая 1 на рис. 2.24): колонка в этом случае обеспечивает худшее разделение, но в более широком интервале молекулярных масс. Когда поры близки по размеру, зависимость будет криволинейной в области малых $V_{эл}$ (не происходит разделения высокомолекулярных фракций), однако в этом случае обеспечивается лучшее разделение в более узком интервале молекулярных масс от M_1 до M_2 (кривая 3 на рис. 2.24). Зависимость 2 на том же рисунке соответствует гелю, поры которого обеспечивают удовлетворительное разделение образца.

Для получения калибровочных зависимостей обычно используют монодисперсные фракции исследуемого полимера; полученные зависимости в простейших случаях описываются прямой

$$\lg M = C_1 - C_2 V_{эл}. \quad (2.138)$$

В более общем случае зависимость « $M - V_{эл}$ » выражается следующим образом:

$$\lg M = C_1 - C_2 V_{эл} + C_3 V_{эл}^2 + \dots, \quad (2.139)$$

где C_1 , C_2 и C_3 — константы.

Полимеры различного строения на одной и той же колонке дают обычно различающиеся калибровочные зависимости « $M - V_{эл}$ ».

Аналогичный результат наблюдается и при переходе от одного растворителя к другому для одного и того же полимера. Однако было показано, что для различных полимеров и для различных растворителей можно получить единую зависимость между элюционным объемом и произведением $M[\eta]$:

$$\lg(M[\eta]) = B_1 - B_2 V_{эл}. \quad (2.140)$$

С использованием уравнения Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$ между коэффициентами уравнений (2.138) и (2.140) можно установить следующие соотношения:

$$B_1 = \lg K_\eta + (1 + a)C_1; \quad B_2 = C_2(1 + a). \quad (2.141)$$

Выполнение универсальной зависимости « $V_{эл} - M[\eta]$ » означает, что макромолекулы с одним и тем же значением $M[\eta] = \Phi_0(\bar{h}^2)^{1,5}$ вымываются при одном и том же значении $V_{эл}$. Это свидетельствует о том, что деление в колонке действительно происходит по величине эффективного гидродинамического объема.

Обычно колонку гель-хроматографа калибруют по доступным узким фракциям какого-либо полимера (чаще — полистирола). Если для исследуемого полимера известна зависимость $[\eta] = K_{\eta} M_a$, то легко пересчитать зависимость « $V_{эл} - M[\eta]$ » для данной системы «полимер — растворитель» в зависимость « $M - V_{эл}$ »:

$$\lg M_2 = \frac{1}{1 + a_2} \lg \frac{K_{\eta_1}}{K_{\eta_2}} + \frac{1 + a_1}{1 + a_2} \lg M_1, \quad (2.142)$$

где K_{η_1} , a_1 и M_1 — соответствующие показатели для первого (стандартного) полимера, а K_{η_2} , a_2 и M_2 — для второго.

Чаще определение концентрации полимера в растворе, вытекающем из колонки, производят рефрактометрически, поэтому важно различие показателей преломления раствора и растворителя. Если они окажутся одинаковыми, то полимер будет «невидим» в элюируемом растворе. Получаемые зависимости изменения разницы показателей преломления раствора и растворителя от $V_{эл}$ представляют собой гель-хроматограмму полимера, которая позволяет рассчитать M_n , M_w и молекулярно-массовое распределение.

Пример. На рис. 2.25 приведена гель-хроматограмма полиизопрена при элюировании хлороформом. Для определения молекулярной массы этого образца использована универсальная калибровочная зависимость для полистирола, имеющая вид $\lg(M[\eta]) = 16,13 - 0,0706V_{эл}$.

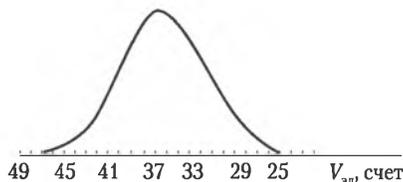


Рис. 2.25. Гель-хроматограмма 0,2%-ного раствора полиизопрена в хлороформе (один счет соответствует 4 мл)

Для перехода к уравнению, связывающему молекулярную массу с элюционным объемом для полиизопрена, используют уравнение Марка — Куна — Хаувинка для системы «полиизопрен — хлороформ»:

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,714}.$$



По уравнению (2.141) можно рассчитать константы C_1 и C_2 для полиизопрена:

$$C_1 = \frac{1}{a+1}(B_1 - \lg K_\eta) = 11,45 \quad \text{и} \quad C_2 = \frac{B_2}{a+1} = -0,0412.$$

Тогда калибровочная зависимость для полиизопрена имеет вид

$$\lg M = 11,45 - 0,0412V_{\text{эл}}. \quad (2.143)$$

Гель-хроматограмму (см. рис. 2.25) для полиизопрена разбивают на равные участки — счеты (один счет на рис. 2.25 соответствует $\Delta V_{\text{эл}} = 4$ мл, а M_i — числовое значение молекулярной массы в точке разбивки). Для каждой реперной точки определяют элюционный объем $V_{\text{эл}}$, высоту F_i от базовой линии и представляют полученные данные по форме табл. 2.13.

Таблица 2.13

Данные для расчета молекулярной массы и ММР полиизопрена методом гель-проникающей хроматографии

$V_{\text{эл}}, \text{мл}$	$F_i, \text{мм}$	$M_i \cdot 10^{-4}$	$(F_i \cdot M_i) \cdot 10^{-4}$	$\left[\frac{F_i}{M_i} \right] \cdot 10^5$
188	0	—	—	0
184	2	0,74	0,15	27,0
180	5	1,08	0,54	46,3
176	8	1,57	1,25	51,1
172	13	2,31	3,00	56,3
168	19	3,38	6,40	56,3
...
120	11	320,6	352,70	0,3
116	6	468,6	281,20	0,1
112	4	684,8	273,90	0,06
108	2	1001,0	200,20	0,02
104	0	—	0	0

Величины M_w и M_n вычисляют по формулам

$$M_w = \frac{\sum F_i M_i}{\sum F_i} = \frac{3150,6 \cdot 10^5}{474} = 6,65 \cdot 10^5;$$

$$M_n = \frac{\sum F_i}{\sum (F_i/M_i)} = \frac{474}{467 \cdot 10^5} = 1,015 \cdot 10^5.$$

Таким образом, отношение величин M_n, M_w будет

$$\frac{M_w}{M_n} = 6,4.$$

По данным табл. 2.13 можно рассчитать также дифференциальное и интегральное молекулярно-массовое распределение полиизопрена.



2.2.5. Фракционирование полимеров

Знание средней молекулярной массы и отношения M_w/M_n часто оказывается недостаточным для полной молекулярной характеристики полимера. Для понимания механизма образования и химических превращений макромолекул бывает необходимо иметь точную картину неоднородности полимера по размерам составляющих его цепей, т.е. необходимо построить кривую молекулярно-массового распределения (ММР). Такие кривые могут быть непосредственно получены при определении молекулярных масс методами седиментации или гель-проникающей хроматографии (см. выше, например, кривую ГПХ на рис. 2.25, представляющую собой зеркальное отображение кривой ММР).

При решении задач о влиянии молекулярной массы на свойства полимеров удобнее проводить препаративное фракционирование, т.е. разделение полимера на множество фракций с определением массовой доли и молекулярной массы каждой из них и построением на основании этих данных кривой ММР.

В табл. 2.14 перечислены основные методы препаративного фракционирования полимеров и лежащие в их основе принципы разделения на фракции.

Таблица 2.14

Методы фракционирования полимеров

Метод	Принцип разделения на фракции
Дробное осаждение	Растворимость уменьшается с увеличением молекулярной массы
Фракционное растворение (экстракция)	Растворимость и скорость диффузии понижаются с увеличением молекулярной массы
Распределение между двумя несмешивающимися жидкостями	Коэффициент распределения зависит от молекулярной массы

Метод дробного осаждения основан на выделении более высокомолекулярной части образца полимера из раствора при нарушении термодинамического равновесия путем:

- ступенчатого изменения состава растворителя добавлением осадителя;
- повышения концентрации раствора испарением части растворителя;
- понижения температуры.

При добавлении порции нерастворителя (осадителя) к раствору полимера в хорошем растворителе в осадок выпадает наиболее высокомолекулярная фракция (точнее, ее концентрированный



раствор). После ее отделения в раствор добавляют следующую порцию осадителя и процесс продолжают до тех пор, пока продолжается выпадение осадка. Последнюю, самую низкомолекулярную фракцию выделяют испарением смеси растворителя с осадителем.

Ступенчатое испарение растворителя как один из вариантов дробного осаждения чаще используют для фракционирования полимеров, растворяющихся при высоких температурах. Его преимуществами перед предыдущим является постепенное уменьшение при фракционировании объема и легкость регулирования размеров осаждаемых фракций по интенсивности помутнения. Фракционирование путем ступенчатого повышения концентрации можно проводить либо в одном растворителе, либо в смеси «растворитель — осадитель», причем растворитель должен быть более летучим. При постоянной температуре испаряют растворитель, и на дно сосуда по мере повышения концентрации выпадают фракции с уменьшающейся молекулярной массой.

Если температуру раствора полимера сделать ниже критической, то раствор разделится на две фазы (в этом случае нужно использовать раствор полимера в «плохом» растворителе). Суть данного варианта метода дробного осаждения заключается в нагревании раствора полимера и его последующем ступенчатом охлаждении, по мере которого происходит выпадение полимера с постепенно уменьшающейся молекулярной массой. Преимуществом метода дробного осаждения при понижении температуры раствора является возможность работы при его постоянном объеме. Однако этим методом трудно выделить низкомолекулярные фракции — для их выделения к раствору добавляют осадитель.

Фракционное растворение заключается в последовательном приливании к полимеру, находящемуся в виде мелкого порошка, тонкой пленки или концентрированного раствора (коацервата), растворителей с постепенно повышающейся растворяющей способностью; возможно также постепенное повышение температуры. В обоих случаях в раствор сначала переходят более низкомолекулярные фракции, а затем фракции с более высокой молекулярной массой. Иногда оба эти приема — использование растворителей с повышающейся растворяющей способностью и повышение температуры — используют вместе. Для дробного экстракционного растворения полимера часто используют смеси растворителя с осадителем с постепенно возрастающей долей первого.

Фракционирование полимера путем распределения между двумя несмешивающимися жидкостями основано на смешении раствора полимера с другой жидкостью, которая также растворя-



ет полимер, но не смешивается с первым растворителем. После тщательного перемешивания и расслаивания при стоянии образуются две фазы, при этом происходит обогащение полимером той фазы, в которой макромолекулы имеют меньшую потенциальную энергию (большую теплоту растворения).

Среди других методов фракционирования, особенно эффективных при разделении олигомеров, можно отметить *адсорбционную хроматографию* и *фильтрацию через мембраны*.

Обработка результатов фракционирования. После разделения полимера на фракции, оценки массовой доли каждой фракции и их средней молекулярной массы строят кривые молекулярно-массового распределения.

Поскольку ММР является следствием случайной, статистической природы реакции полимерообразования, то оно обычно характеризуется непрерывным распределением и может быть представлено в интегральном $W(M)$ или дифференциальном $q(M)$ виде, при этом $W(M)$ и $q(M)$ связаны между собой следующим образом:

$$W(M) = \int_0^M q(M); \quad q(M) = \frac{dW}{dM}. \quad (2.144)$$

Среднечисловые функции распределения (когда находят среднечисловые молекулярные массы фракций) — W_n и q_n — имеют следующий смысл: $dW_n = q_n dM$ дает относительное число макромолекул, размеры которых соответствуют молекулярным массам от M до $M + dM$.

Величина $W_n(M)$ есть вероятность того, что молекулярная масса принимает значение, меньшее или равное M . Поскольку dW_n дает относительное число макромолекул, то

$$\int_0^{\infty} dW_n = \int_0^{\infty} q_n dM = 1. \quad (2.145)$$

Вышеизложенное относится и к среднемассовым интегральным W_w и дифференциальным распределениям. Величина $dW_w = q_w dM$ дает относительную массу (массовую долю) макромолекул с интервалом молекулярных масс от M до $M + dM$. Так же как и W_n , значение W_w нормировано к единице.

Молекулярно-массовое распределение может быть выражено графическим, табличным или аналитическим способами. Типичные интегральные кривые распределения по молекулярным массам приведены на рис. 2.26. Понятие «кривая распределения» означает непрерывность представляемой функции, однако определяемые при препаративном фракционировании молекулярные массы име-



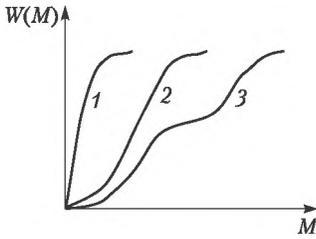


Рис. 2.26. Интегральные кривые ММР полимеров:
 1 — узкое; 2 — широкое; 3 — широкое бимодальное распределение

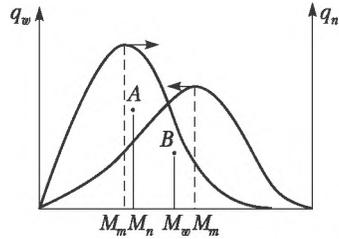


Рис. 2.27. Дифференциальные кривые числового (q_n) и массового (q_w) распределений:
 M_n — моды; A, B — центры тяжести площадей, ограниченных кривыми q_n и q_w соответственно

ют определенные, а не непрерывные значения, т.е. представляемая функция должна быть дискретной. Для реальных высокомолекулярных полидисперсных полимеров (но не олигомеров!) этой дискретностью можно пренебречь и считать распределение непрерывным от нуля до бесконечности.

Более наглядным для оценки ММР является его представление в виде дифференциальных кривых (рис. 2.27), которые можно получить графическим дифференцированием интегральных кривых. На дифференциальных зависимостях распределения средние молекулярные массы можно найти по величине абсциссы центров тяжести площадей, ограниченных осью абсцисс и числовой (для M_n точка A) и массовой (для M_w точка B) кривыми распределения.

В одном и том же интервале молекулярных масс для разных образцов одного и того же полимера формы дифференциальных кривых распределения, число и положение максимумов могут различаться (рис. 2.28). По числу максимумов на дифференциальных кривых последние делят на уни-, би-, три- и мультимодальные.

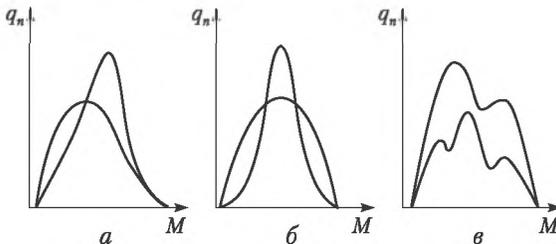


Рис. 2.28. Виды дифференциальных кривых распределения полимеров с различным (а), одинаковым (б) и с би- и тримодальными распределениями (в)



2.2.6. Молекулярные параметры разветвленных полимеров

Наиболее часто применяемая модель для описания разветвленных полимеров — это статистически разветвленная структура, представляющая собой гауссовскую цепочку со случайно распределенными узлами ветвления. Для такой макромолекулы ветвями считают не только участки между узлом и концом цепи, но и участки между узлами. Одной из характеристик такой макромолекулы является число узлов ветвления m с функциональностью f (обычно $f = 3$ или 4 , а для звездообразных полимеров может быть и выше).

Расстояния между узлами или между узлом и концом цепи чаще подчиняются случайному распределению, оставаясь в среднем одинаковыми. Если они достаточно велики и подчиняются гауссовской статистике, то считают, что макромолекулы имеют длинноцепную разветвленность. Если же ответвления короткие (число составных повторяющихся звеньев ≤ 10) и расстояния между узлами невелики, то макромолекула обладает короткоцепной разветвленностью: ветви таких разветвленных макромолекул могут быть смоделированы слабоизогнутыми стержнями. Как следствие, существенно изменяются свойства как самих цепей (повышается термодинамическая жесткость), так и их растворов и расплавов.

Параметрами длинноцепной разветвленности являются среднечисловые или среднемассовые значения числа узлов ветвления \bar{m}_n, \bar{m}_w , среднечисловое или среднемассовое значения степени полимеризации ветвей x_n и x_w . Для корректного описания экспериментальных данных при исследовании разветвленных полимеров необходимо знать, кроме общей полидисперсности образца, еще и полидисперсность по длинам ветвей, зависимость числа ветвей от молекулярной массы, характер распределения ветвей (узлов) по цепи.

Так как подобную информацию непосредственно из эксперимента получить трудно, чаще определяют эффективное число ветвей $m_{эф}$.

Для расчета m обычно проводят сопоставление экспериментально определяемых средних радиусов инерции разветвленного \bar{R}_p^2 и соответствующего линейного полимера \bar{R}_l^2 , а также коэффициентов поступательного трения f_p и f_l или характеристических вязкостей $[\eta]_p$ и $[\eta]_l$. Параметры разветвленности представляют следующим образом:

$$g = \frac{\bar{R}_p^2}{\bar{R}_l^2} \Big|_{M,A}; \quad h_f = \frac{f_p}{f_l} \Big|_{M,A}; \quad G = \frac{[\eta]_p}{[\eta]_l}, \quad (2.146)$$



где индексы M и A показывают, что проводится сопоставление соответствующих показателей разветвленной и линейной цепей с одинаковой средней молекулярной массой и одинаковой термодинамической жесткостью, характеризуемой величиной сегмента Куна A (для полимеров с короткоцепной разветвленностью последнее условие может не соблюдаться).

Для параметров разветвленности, найденных по измерениям характеристической вязкости и средних радиусов инерции, установлено следующее соотношение:

$$G = g^\epsilon, \quad (2.147)$$

где $\epsilon = 0,5$ для звездообразных полимеров, $\epsilon = 1,0 \div 1,5$ для статистически разветвленных цепей и $\epsilon = 1,5$ для гребнеобразных макромолекул.

Экспериментально установлен ряд соотношений между m и параметрами g , h_f , G . Так, для монодисперсных гауссовских звездообразных макромолекул получено

$$\begin{aligned} g_{зв} &= (3m - 2)/m; \\ \frac{1}{h_{f(зв)}} &= m^{0,5} \left[0,14 + \frac{0,49}{m} \right]; \\ G_{зв} &= (0,666m - 0,322) \left(\frac{2}{m} \right)^{0,5}. \end{aligned}$$

В случае статистически разветвленных цепей найдено:

- для $f = 3$

$$g_{ст} = \frac{2,66}{m^{0,5}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{h_{f(зв)}} = 0,385(1 + 2m)^{0,25} \left[1 + \frac{1,60}{(1 + 1,30m)^{0,5}} \right];$$

- для $f = 4$

$$g_{ст} = \frac{1,53}{m^{0,5}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{h_{f(зв)}} = 0,457(1 + 3m)^{0,25} \left[1 + \frac{1,19}{(1 + 1,25m)^{0,5}} \right].$$

В литературе можно найти и другие соотношения между m и g , h_f или G , однако они применимы в основном для монодисперсных разветвленных полимеров.

При оценке степени разветвленности m полидисперсного полимера предпочтительнее использовать экспериментальные методы, обеспечивающие одновременную оценку полидисперсности, — седиментацию или гель-хроматографию. Как показано выше, для линейных полимеров справедливы соотношения

$$S_{л} = K_S M^{1-b}; \quad V_{эл(л)} = (c_1/c_2) - (1/c_1) \lg M.$$



При комбинировании этих двух уравнений можно получить зависимость между константой седиментации и элюционным объемом для линейного полимера

$$\lg S_{\text{л}} = K_{\text{sv}} - (1 - b)c_2 V_{\text{эл(л)}}, \quad (2.148)$$

где K_{sv} — константа для данной системы «полимер — растворитель».

Полагая, что и в случае разветвленных цепей для коэффициента седиментации выполняется соотношение $f_{\text{р}}/f_{\text{л}} = S_{\text{р}}/S_{\text{л}} = h_f$ и что для них справедлива универсальная зависимость между гидродинамическим объемом $V_{\text{эл}}$ и произведением $M[\eta]$ — уравнение (2.140), можно получить

$$\lg S_{\text{р}} = K_{\text{sv}} - (1 - b)c_2 V_{\text{эл(р)}} - \lg B_{\text{sv}}, \quad (2.149)$$

где $B_{\text{sv}} = h_f G^{(1-b)/(3b)}$.

Из соотношения (2.149) следует, что и для растворов разветвленных полимеров с постоянным числом ветвей соблюдается линейная зависимость между $\lg S_{\text{р}}$ и $V_{\text{эл(р)}}$, смещенная относительно зависимости « $\lg S_{\text{л}} - V_{\text{эл(л)}}$ » на постоянную величину B_{sv} .

На практике обычно строят номограмму в координатах $\lg S$ и $V_{\text{эл}}$, сначала определяют экспериментальную зависимость « $\lg S_{\text{л}} - V_{\text{эл(л)}}$ », затем, задаваясь моделью разветвленной цепи (функциональность, число ветвей), рассчитывают для каждого принятого значения m величину B_{sv} и по уравнению (2.149) строят семейство прямых, параллельных первой (рис. 2.29).

Далее определяют из эксперимента интегральные кривые распределения по S и $V_{\text{эл}}$ и проводят «графическое фракционирование», т.е. определяют значения S и $V_{\text{эл}}$ при интегральной доле 0,1; 0,2; 0,3 и т.д. и наносят эти значения на график (кривая 7 на рис. 2.29). Значения $m_{\text{эф}}$ каждой фракции легко получить из графика на рис. 2.29. Аналогичные номограммы могут быть построены и для зависимостей « $\lg[\eta] - V_{\text{эл}}$ ».

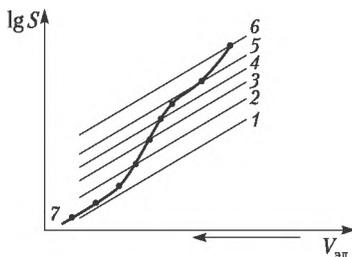


Рис. 2.29. Номограммы « $\lg S - V_{\text{эл}}$ »:

- 1 — линейный полимер; 2–6 — расчетные прямые для разветвленных образцов с $m = 10$ (2); 20 (3); 40 (4); 60 (5) и 100 (6); 7 — экспериментальная кривая для разветвленного полимера

Определить параметры разветвленности иногда можно и более простым методом. Так, если существует зависимость числа ветвей от молекулярной массы

$$m_{\text{эф}} = K_m M^{a_m},$$

то определяют какое-либо интегральное свойство разветвленного полимера (например, $[\eta]_p$, S_p , M_w и т.п.) и распределение по молекулярной массе по одному из параметров (постоянной седиментации, элюиционному объему и др.). Из этих данных рассчитывают среднее число ветвей.

Пример. В табл. 2.15 приведены результаты измерения характеристической вязкости и молекулярных масс (M_w) разветвленных образцов полиэтилена низкой плотности при 110°C в хлорбензоле. В этой же таблице даны вычисленные по формуле $[\eta]_l = 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,74}$ значения $[\eta]_l$ для линейных образцов полиэтилена с теми же значениями молекулярных масс. Расчет параметра G приведен по формуле $G = [\eta]_p / [\eta]_l$, а $m_{\text{эф}}$ — по уравнению

$$G = \frac{6}{m} \left[0,5 \left(\frac{c}{m} \right)^{0,5} \ln \left(\frac{c^{0,5} + m^{0,5}}{c^{0,5} - m^{0,5}} \right) - 1 \right],$$

выведенному для полидисперсных статистически разветвленных цепей с $f = 3$ ($c = 2 + m$).

Таблица 2.15

Расчет параметров длинноцепной разветвленности полиэтилена

$M_w \cdot 10^{-4}$	$[\eta]_p$, дл/г	$[\eta]_l$, дл/г	G	$m_{\text{эф}}$
5	0,98	1,15	0,85	1
10	1,32	2,00	0,66	3
20	1,70	3,33	0,51	6
50	2,14	6,60	0,32	16
100	2,40	11,20	0,21	34

Существуют и абсолютные методы оценки числа и длины ответвлений; их реализация возможна, если места присоединения ветвей к основным цепям оказываются в химическом смысле более слабыми и способны под действием какого-либо агента расщепляться. После обработки таким реагентом в растворе оказываются разделенные с основной цепью боковые ветви. В этом случае для расчета параметров длинноцепной разветвленности необходимо определить молекулярные массы исходного разветвленного полимера (M_n^p и M_w^p) и полимера после «отрыва» ветвей (M_n^l , M_w^l). По этим данным можно рассчитать молекулярные массы ветвей (M_n^b , M_w^b) и главных цепей (M_n^r , M_w^r).



Расчет производят по формулам

$$M_n^p = M_n^r + gM_n^b;$$

$$M_n^l = M_n^r \frac{1 + g(M_n^b/M_n^r)}{1 + g};$$

$$M_w^l = (M_n^r)^2 \frac{1 + g(M_n^b/M_n^r)^2}{M_n^p}.$$

Эти три уравнения решают относительно трех неизвестных величин: g , M_n^b и M_n^r .

Знание параметров разветвленности (числа ветвлений, длины ветвей и их полидисперсности), а также изменения указанных параметров в процессе полимерообразования позволяет судить о некоторых особенностях формирования макромолекул.

2.2.7. Определение параметров полимерных сеток

Основной характеристикой трехмерных полимеров (полимерных сеток) является величина молекулярной массы среднего отрезка между узлами полимерной сетки M_c . Кроме того, для характеристики трехмерных полимеров используют число молей активных цепей в единице объема (n_c , моль/см³), концентрацию активных цепей в единице объема сшитого полимера (N_c), число молей активных цепей в образце (v_c) и эффективный мольный объем активных цепей \bar{V}_c . Указанные параметры связаны между собой соотношениями

$$N_c = \frac{N_A}{2M_c} \quad (\text{для одного грамма сшитого полимера})$$

или

$$N_c = \frac{N_A}{\bar{V}_c} \quad (\text{для } 1 \text{ см}^3 \text{ сшитого полимера});$$

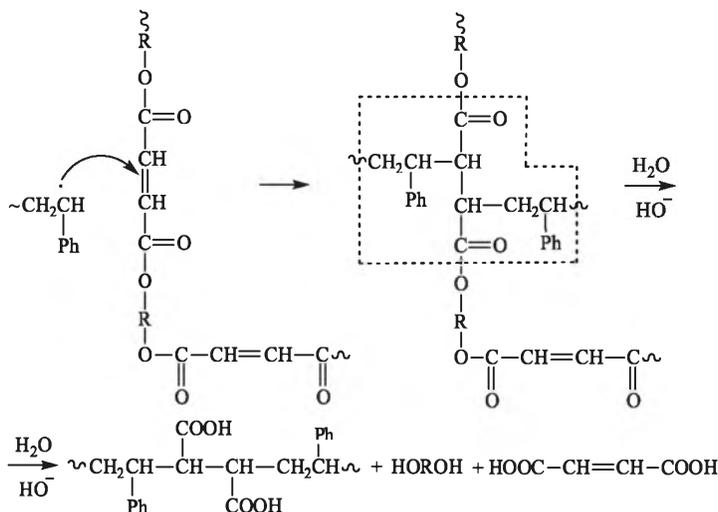
$$n_c = N_c/N_A = \rho_2/M_c = 1/\bar{V}_c = v_c/V_2,$$

где N_A — число Авогадро; ρ_2 — плотность полимера; V_2 — объем сухого сшитого полимера.

На практике чаще находят величину M_c и по ней рассчитывают все остальные параметры сшитого полимера. M_c может быть определена химическими или физическими методами. Первые применяют в тех случаях, когда сетка имеет два типа связей, различающихся по химической природе: после проведения химической деструкции сетки по слабым связям до образования растворимых макромолекул определяют их состав и молекулярную массу.



Так, трехмерный полимер, полученный сополимеризацией стирола с полиэфиром на основе fumarовой или maleиновой кислоты,



содержит сравнительно легко подвергающиеся гидролизу (в присутствии щелочей) сложноэфирные связи, обведенные на вышеприведенной схеме пунктиром. После их разрушения получают растворимый сополимер стирола и maleиновой или fumarовой кислоты. Анализ этого сополимера позволяет рассчитать среднее число звеньев стирола в поперечных связях между макромолекулами полиэфира.

Однако более широкое распространение для оценки параметров сетки получили физические методы, в основе которых лежат статистические закономерности, связывающие параметры сетки с физическими свойствами сшитых полимеров в набухшем или высокоэластическом состояниях.

Равновесное набухание сшитых трехмерных полимеров в «хороших» растворителях — наиболее простой и удобный метод оценки параметров сетки. В процессе набухания молекулы растворителя самопроизвольно проникают вглубь сетки до тех пор, пока сила осмотического давления не уравновесится упругой силой деформации сетки (под равновесным понимается набухание до постоянной массы или постоянного объема).

Процесс набухания сопровождается уменьшением химического потенциала растворителя в набухшем геле:

$$\mu_1 - \mu_0 = \Delta\mu = RT \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^2}{M_c} \left[\varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right], \quad (2.150)$$



где μ_1 и μ_0 — химические потенциалы растворителя в сетке и чистого растворителя; φ_2 — объемная доля сухого полимера в набухшем геле; χ_1 — параметр взаимодействия «полимер — растворитель»; \bar{V}_1 — молярный объем растворителя; f — функциональность сетки; ρ_2 — плотность полимера; M_c — молекулярная масса одного моля отрезка цепи между узлами сетки.

Равновесное набухание оценивают по величине объемной или весовой степени набухания $q_{2m}^{об}$ или $q_{2m}^{вес.}$:

$$q_{2m}^{об} = \frac{V_{2m}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_{2m}} \quad \text{и} \quad q_{2m}^{вес.} = \frac{g_{2m} - g_2}{g_2} \frac{\rho_2}{\rho_0} + 1,$$

где V_{2m} — объем равновесного набухшего трехмерного полимера; $\varphi_{2m} = V_2/V_{2m}$; g_2 — навеска сшитого полимера; ρ_0 — плотность растворителя; индекс « m » в обозначении q_2 указывает, что данный параметр измерен в состоянии равновесного (максимального) набухания.

Зная величину χ_1 (ее можно найти в справочнике для соответствующего линейного полимера и используемого растворителя) и полагая для равновесия $\Delta\mu = 0$, можно по уравнению (2.150) вычислить M_c , а через приведенные на предыдущих страницах соотношения — и другие параметры сетки. В табл. 2.16 в качестве примера приведено изменение параметров сетки бутадиенстирольного каучука в процессе вулканизации.

Таблица 2.16

Изменение параметров сетки в процессе вулканизации бутадиенстирольного каучука

Время вулканизации, мин	M_c	$N_c \cdot 10^5$, моль/см ³	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	Число узлов, приходящихся на одну макромолекулу
20	14 800	3,4	6,7	3
30	8600	5,8	11,6	5
40	5400	9,2	18,3	8
50	4700	10,6	21,2	10
60	4200	11,7	23,4	10

Возможно и одновременное определение M_c и χ_1 : для этого на специальной установке измеряют давление набухания p при разных объемных долях полимера φ_2 . При $p \neq 0$ уравнение (2.150) для тетрафункциональной сетки может быть переписано в виде

$$\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^2}{M_c} \left[\varphi_2^{1/3} - \frac{2\varphi_2}{f} \right] = -\frac{pV}{RT}, \quad (2.151)$$



или

$$\frac{-(pV/RT) - \ln(1 - \varphi_2) - \varphi_2}{\varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2} = \frac{\rho_2 \bar{V}_1^2}{M_c} + \chi_1 \varphi_2^2 \left[\varphi_2^{1/3} - \frac{\varphi_2}{2} \right]. \quad (2.152)$$

Строя зависимость левой части уравнения (2.152) от $\varphi_2^2(\varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2)$, по величине отсекаемого на оси ординат отрезка можно найти значение M_c , а по тангенсу угла наклона полученной прямой линии — величину параметра χ_1 .

Одновременное определение M_c и χ_1 может быть произведено также путем измерения давления пара над жидкостью, в которой осуществляют набухание трехмерного полимера. Заменив в уравнении (2.150) $\Delta\mu$ на $RT \ln(p_1/p_1^0)$, можно представить его в виде

$$\frac{\ln(p_1/p_1^0) - \ln(1 - \varphi_2) - \varphi_2}{\varphi_2^2} = \chi_1 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1^2 (\varphi_2^{1/3} - \varphi_2/2)}{M_c \varphi_2^2}. \quad (2.153)$$

Если отложить на оси абсцисс второе слагаемое правой части уравнения (2.153), а на оси ординат — его левую часть, то полученная зависимость окажется прямой линией, из наклона которой вычисляют M_c , а из отсекаемого на оси ординат отрезка — параметр χ_1 . Этот метод применим, однако, лишь для полимеров с редкой пространственной сеткой; для сильносшитых трехмерных полимеров параметр χ_1 оказывается зависимым от густоты пространственной сетки.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные особенности свойств растворов полимеров.
2. Дайте определение понятиям «хороший», «плохой» и идеальный растворитель для полимеров.
3. Что такое второй вириальный коэффициент? Назовите метод его определения.
4. Что такое константа Хаггинса? Каков ее физический смысл?
5. Дайте определение температуры Флори и ее физического смысла.
6. Назовите основную причину эндотермического растворения гибкоцепных полимеров.
7. Назовите четыре возможных варианта уменьшения свободной энергии системы при растворении полимера.
8. Перечислите известные вам методы определения молекулярных масс полимеров.
9. Каковы ограничения осмотического метода определения молекулярных масс полимеров?
10. Какими методами можно определить средневесовую молекулярную массу полимеров?
11. Перечислите основные параметры, характеризующие сетчатые полимеры.



Литература

1. *Киреев, В. В.* Методы определения размеров и формы макромолекул / В. В. Киреев, В. А. Дятлов. — М. : Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2006.
2. *Кочнова, З. А.* Химия и физика высокомолекулярных соединений / З. А. Кочнова. — М. : изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
3. *Пахомов, П. М.* Основы физики и химии полимеров / П. М. Пахомов. — Тверь : изд-во Тверского государственного университета, 2009.
4. *Рафиков, С. Р.* Введение в физикохимию растворов полимеров / С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков. — М. : Наука, 1978.
5. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. — 4-е изд. — М. : Научный мир, 2007.



Глава 3

ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

По итогам изучения данной главы студенты должны:

знать

- основные процессы цепной полимеризации;
- типы обрыва цепи при различных вариантах цепной полимеризации;
- необходимые условия безобрывной («псевдоживущей») полимеризации;
- количественные критерии относительной активности сомономеров при цепной сополимеризации;
- понятие «предельная температура полимеризации» и схему $Q-e$;

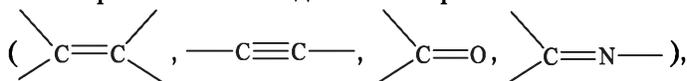
уметь

- определять тип полимеризации (радикальной, анионной, катионной, ионно-координационной);
- проводить полимеризацию в различных условиях (гомогенную, гетерогенную, блочную, растворную, эмульсионную, суспензионную);
- устанавливать взаимосвязь кинетических параметров с молекулярной массой образующихся полимеров;

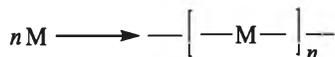
владеть

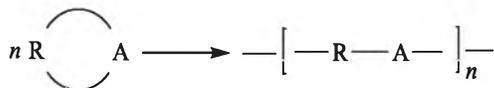
- методами оценки кинетических параметров цепной полимеризации;
- методами оценки относительной активности сомономеров при сополимеризации;
- методами расчета термодинамических параметров полимеризации;
- приемами регулирования состава сополимеров при цепной сополимеризации.

Многие органические соединения с кратными связями



а также циклические соединения способны в определенных условиях за счет раскрытия кратных связей или напряженных циклов образовывать длинные линейные цепи:

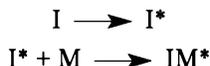




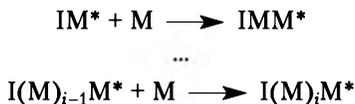
Эти цепи содержат повторяющиеся звенья, идентичные по составу мономерам, и образуются без потери какого-либо фрагмента молекулы мономера. Полимеры такого типа часто называют *аддиционными*, а процессы их образования – полиприсоединением или аддиционными реакциями полимеризации.

Полиприсоединение – цепной процесс, который включает три основные стадии:

1) инициирование (образование активных центров) цепи:



2) рост цепи вследствие присоединения молекул мономера к образовавшимся активным центрам:



3) обрыв или передача цепи в результате реакции активного центра с инициатором, другим активным центром, с примесями или со специально вводимыми веществами (регуляторы, ингибиторы):



Центрами роста цепи могут быть свободные радикалы, анионы, катионы, комплексные соединения и соединения с электрононенасыщенными атомами. В табл. 3.1 приведены некоторые из наиболее распространенных ненасыщенных мономеров и указана возможность их полимеризации по цепному механизму под действием тех или иных активных центров.

Из приведенных в таблице данных следует, что большинство виниловых мономеров (соединений с двойными углерод-углеродными связями) подвергается аддиционной полимеризации под действием радикальных инициаторов. Вместе с тем ненасыщенные мономеры более избирательны к ионным инициаторам: одни не полимеризуются под действием анионных, другие – катионных инициаторов. Карбонильные, изоцианатные и нитрильные мономеры, наоборот, не полимеризуются по радикальному механизму вследствие высокой поляризации в них кратных связей; цепная полимеризация указанных мономеров происходит лишь в присутствии ионных инициаторов.



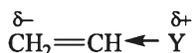
Таблица 3.1

**Способность к цепной полимеризации
некоторых ненасыщенных мономеров**

Мономер	Тип иницирования			
	радикальный	катионный	анионный	ионно-координационный
Этилен	+	+	+	+
α -Олефины	—	—	—	+
1,1-Диалкилолефины	—	+	—	+
Диены-1,3	+	+	+	+
Стирол, его замещенные	+	+	+	+
Галогенированные олефины	+	—	—	+
Сложные виниловые эфиры	+	—	—	—
Акрилаты, метакрилаты	+	—	+	—
Акрилонитрил, акриламид	+	—	+	—
Простые виниловые эфиры	—	+	—	+
Альдегиды, кетоны	—	+	+	—
Изоцианаты	—	—	+	—
Нитрилы	—	—	+	—
Ацетиленовые соединения	—	—	+	—

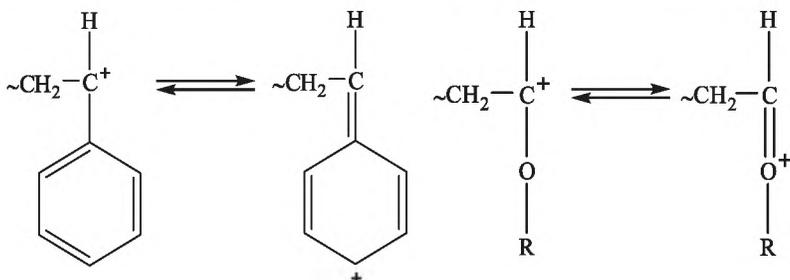
Причина различного отношения к активным центрам той или иной природы заключена в химическом строении мономеров. Индуктивное и резонансное влияние заместителя у двойной углерод-углеродной связи определяет возможный тип полимеризации алкенового мономера: радикальный, анионный или катионный. Влияние заместителя сказывается на изменении электронной плотности двойной связи и способности этого заместителя стабилизировать свободный радикал, анион или катион.

Электронодонорные заместители (Y = алкил-, алкокси-, алкенил- и фенил-радикалы) увеличивают электронную плотность двойной связи C=C

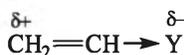


и облегчают присоединение ее к катионным частицам. Кроме того, электронодонорные заместители стабилизируют растущие макрокатионы вследствие резонансного взаимодействия — делокализации положительного заряда, показанной на примере полимеризации стирола и простых виниловых эфиров:

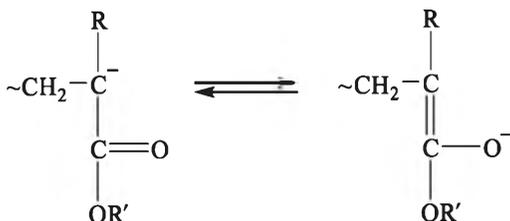




Электроакцепторные заместители ($Y = \text{CN}$ и $\text{C} = \text{O}$) в альдегидах, кетонах, ненасыщенных кислотах или их сложных эфирах облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения на ней электронной плотности



Указанные электроакцепторные заместители также стабилизируют растущие макроанионы вследствие делокализации отрицательного заряда, например при полимеризации акриловых эфиров:



($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; R' — органический радикал).

Стабилизирующим эффектом по отношению к растущему иону обладают также и электронодонорные фенильная и алкенильные группы, поэтому такие мономеры, как стирол и бутадиен (см. табл. 3.1), способны к полимеризации по катионному и анионному механизмам. В то же время слабые электронодонорные резонансные и слабые электроакцепторные индуктивные эффекты атомов галогенов в галогеналкиленах практически никак не отражаются на способности последних к ионной полимеризации (например, винилхлорид полимеризуется преимущественно по радикальному типу).

Радикальные частицы являются электрически нейтральными, поэтому требования для атаки π -связи и стабилизации растущего радикала не являются такими жесткими, как в ионной полимеризации. Растущие радикалы резонансно стабилизированы с большинством заместителей, например



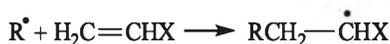


Резонансная стабилизация растущих радикалов путем делокализации свободного электрона между двумя или несколькими атомами, как правило, облегчает протекание радикальной полимеризации виниловых мономеров.

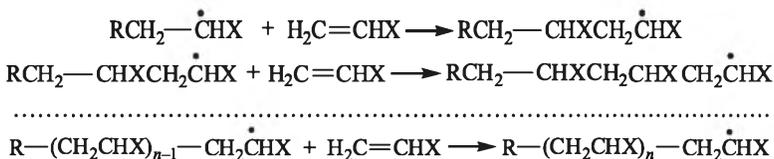
Среди цепных процессов полимеризации, протекающих на активных центрах с электрононенасыщенными атомами, наибольший интерес представляют процессы полимерообразования с участием карбеновых частиц. К таким процессам относится реакция образования макроциклических полиалканомеров метатезисом циклических олефинов.

3.1. Радикальная полимеризация

Полимеризацию ненасыщенных соединений — олефинов и их производных, диенов, ненасыщенных кислот и их производных (эфиров, амидов и нитрилов) — часто осуществляют по свободно-радикальному механизму. Полимеризация инициируется свободными радикалами, и рост макромолекулы начинается с присоединения к двойной связи молекулы мономера инициирующего радикала R^\bullet с образованием нового радикала, размер которого больше размера инициирующего радикала на одно мономерное звено:



Рост макромолекулы происходит в результате дальнейшего присоединения молекул мономера к радикалу, причем после каждого акта присоединения образуется новый свободный радикал, длина которого больше длины предыдущего радикала на одно мономерное звено:



Вновь образующиеся радикалы по своим свойствам не отличаются от радикалов-предшественников, следовательно, в каждом акте присоединения происходит регенерация радикала, т.е. радикальная полимеризация является типично цепным процессом,



в котором звено кинетической цепи совпадает с элементарной стадией роста материальной полимерной цепи. При этом длина кинетической цепи (число актов присоединения) и длина материальной цепи (длина макромолекулы), как будет показано ниже, могут и не совпадать.

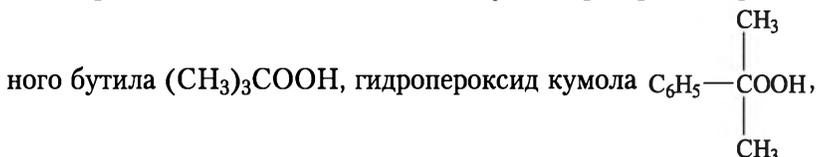
3.1.1. Иницирование радикальной полимеризации

Необходимые для начала полимеризации иницирующие свободные радикалы получают следующим образом:

- введением в мономер веществ, способных распадаться с образованием свободных радикалов (вещественное иницирование);
- генерацией свободных радикалов нагреванием мономера (термическое иницирование);
- облучением мономера ультрафиолетовым светом (фотохимическое иницирование);
- воздействием на мономер ионизирующих излучений — гамма- и рентгеновских лучей, ускоренных электронов (радиационное иницирование).

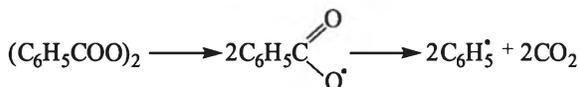
Инициаторы свободно-радикальной полимеризации — вещества, распадающиеся при умеренных температурах с образованием свободных радикалов (табл. 3.2).

В химии и технологии полимеров, синтезируемых радикальной полимеризацией, наиболее часто используют гидропероксид третичного



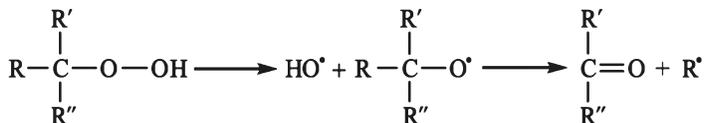
пероксид бензоила $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO})_2$, динитрил азоизомасляной кислоты (азо-диизобутиронитрил), пероксид водорода, циклогексилпероксидикарбонат $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOCO}-)_2$, персульфаты калия и аммония и некоторые другие.

Пероксид бензоила в условиях реакции полимеризации распадается по уравнению



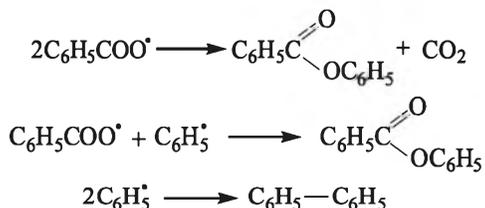
причем иницировать полимеризацию могут оба радикала — бензоатный и фенильный. Третичные гидропероксиды (*трет*-бутила и кумола) распадаются с образованием органического радикала и кетона:





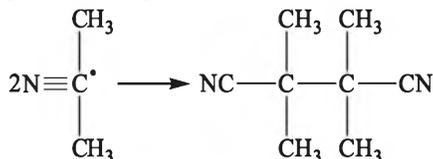
и оба радикала — HO' и R' — могут вызывать полимеризацию.

Обычно часть образовавшихся при распаде инициатора свободных радикалов расходуется в побочных реакциях, не связанных с полимеризацией. Так, в случае пероксида бензоила первичные свободные радикалы могут рекомбинировать по схемам

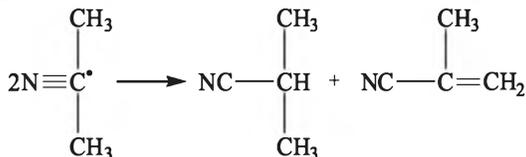


образуя неактивные продукты.

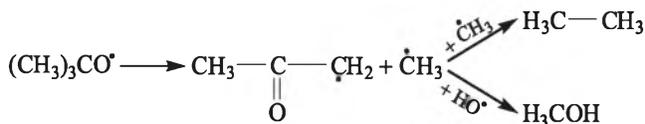
Радикальные продукты распада динитрила азоизомасляной кислоты могут рекомбинировать:



и диспропорционировать:



Трет-бутоксирадикалы, генерируемые при распаде пероксида или гидропероксида *трет*-бутила, в результате внутримолекулярного распада выделяют метильные радикалы, способные димеризоваться или реагировать с гидроксильными радикалами:



Для учета доли свободных радикалов, участвующих в иницировании полимеризации, ввели понятие эффективности иницирования f , значение которой для разных инициаторов находится



Таблица 3.2

Основные группы инициаторов радикальной полимеризации

Название	Схема распада	Температурный интервал, °C
<i>Распад по связи O-O</i>		
Гидропероксиды	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH}$	80–140
Пероксиды	$\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet$	100–170
Диацилпероксиды	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{RCO}-\text{OCR} \end{array} \rightarrow 2\text{RCO}^\bullet$	50–100
Пероксиддикарбонаты	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet + 2\text{CO}_2$	10–80
Персульфаты	$\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{SO}_4^\bullet$ (M – щелочной металл, NH_4)	50–70
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	40–80
<i>Распад по связи C-N</i>		
Динитрил азодиизо-масляной кислоты	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{NC}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CN} \end{array} \rightarrow 2\text{NC}-\text{C}^\bullet + \text{N}_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	50–80
<i>Распад по связи N-N</i>		
Диазосоединения	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{NR} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^\bullet + \text{R}^\bullet + \text{N}_2$	50–120
Диазосоединения	$\text{NRR}'-\text{N}=\text{N}-\text{NRR}' \rightarrow 2\text{R}'\text{RN}^\bullet + \text{N}_2$	80–140
<i>Распад по связи C-C</i>		
Гексахлорэтан	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3 \rightarrow 2\text{Cl}_3\text{C}^\bullet$	100
Гексафенилэтан	$\text{Ph}_3\text{C}-\text{CPh}_3 \rightarrow 2\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$	0–100
<i>Распад по связи N-O</i>		
N-Гидроксиазаофенил	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NOH} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^\bullet \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\bullet + \text{N}_2$	До 100
Эфир N-гидроксиазаофенила	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NOCOR} \rightarrow \text{RCO}_2^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^\bullet \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\bullet + \text{N}_2$	До 100
<i>Распад по связи S-S</i>		
Органотиоди-сульфид	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RCSSCR} \end{array} \rightarrow 2\text{RCHS}^\bullet$	80–150



Окончание табл. 3.2

Название	Схема распада	Температурный интервал, °С
<i>Распад по связи N-S</i>		
Арилдиазотиофенил	$C_6H_5SN=NAr \rightarrow C_6H_5S^{\bullet} + ArN=N^{\bullet} \rightarrow C_6H_5S^{\bullet} + Ar^{\bullet} + N_2$	50–80
<i>Распад по связи C-Cl</i>		
Карбонилы металлов + галогенуглеводороды	$M(CO)_n + X_3C-R \rightarrow M^+ + X^- + \dot{C}(X)_2R$ (X – галоген, чаще Cl, M – Ni, Fe и т.д.)	25–100
<i>Распад по связи Me-C</i>		
Металлоорганическое соединение	$Me-R \rightarrow Me^{\bullet} + R^{\bullet}$	100–200

в пределах от 0,40 до 0,99. Так, в процессе полимеризации стирола в массе при 73°С для перекиси бензоила $f = 0,99$, для перекиси лауроила $f = 0,55$, а для динитрила азодиизомасляной кислоты $f = 0,60$. Принято, что эффективность инициирования остается постоянной в течение всего процесса полимеризации.

Скорость реакции распада инициатора можно представить уравнением

$$w_{\text{расп}} = k_{\text{расп}}[\text{In}], \quad (3.1)$$

где $k_{\text{расп}}$ – константа; $[\text{In}]$ – концентрация инициатора.

Настоящее уравнение справедливо и для случаев ступенчатого распада инициатора. Если образующиеся на каждой ступени свободные радикалы способны вызывать полимеризацию мономера, то независимо от того, какой радикал дает начало роста цепи, скорость инициирования можно представить следующим уравнением:

$$w_{\text{и}} = 2w_{\text{расп}} = 2k_{\text{расп}}[\text{In}]. \quad (3.2)$$

Множитель 2 в уравнении (3.2) указывает на образование при распаде одной молекулы инициатора двух свободных радикалов, способных начать рост цепи. Если один из радикалов не способен к взаимодействию с молекулой мономера с продолжением цепи, то множитель 2 в уравнении (3.2) опускают.

С учетом эффективности инициирования уравнение (3.2) можно переписать следующим образом:

$$w_{\text{и}} = 2k_{\text{расп}}f[\text{In}] \quad (3.3)$$

или, после замены $2k_{\text{расп}}f = k_{\text{и}}$,

$$w_{\text{и}} = k_{\text{и}}[\text{In}]. \quad (3.4)$$



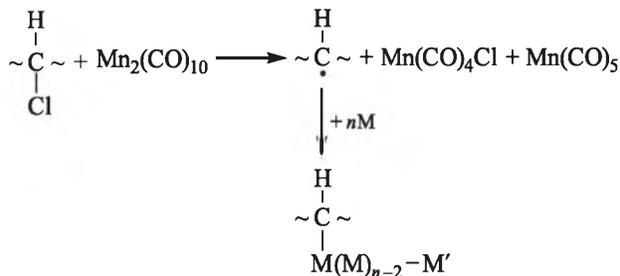
Для большинства инициаторов энергия активации термораспада составляет 125–146 кДж/моль (табл. 3.3).

Таблица 3.3

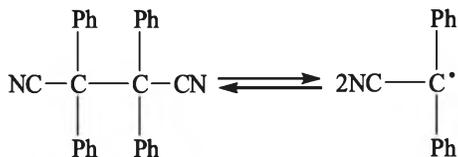
Константы скорости и энергия активации термического распада некоторых инициаторов

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	$k_n \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил (динитрил азодизомаляной кислоты)	60	0,85	112
Пероксид ацетила	80	8,7	123
Пероксид бензоила	85	4,7	113
Пероксид кумола	115	1,6	170
Гидропероксид кумола	150	—	125
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила	160	0,40	130
Пероксид <i>трет</i> -бутила	130	3,0	150

Применение в качестве инициаторов систем «карбонил переходного металла — галоген-углеводород» позволяет получать макромолекулы с галогенсодержащими концевыми группами, а при использовании в качестве галогенсодержащего компонента соответствующего полимера (например, поливинилхлорида) синтезировать сополимеры:

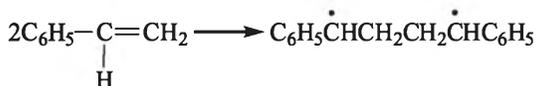


Иницировать полимеризацию ненасыщенных соединений можно и введением в них веществ, существующих в виде стабильных радикалов, например динитрила тетрафенилянтранной кислоты, представляющего собой равновесную смесь:

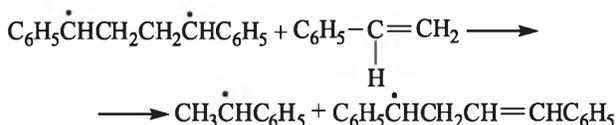


Процесс полимеризации при использовании этого соединения начинается сразу со стадии роста цепи, т.е. отсутствует стадия инициирования. Однако вследствие малой активности стабильных радикалов для инициирования процессов полимеризации виниловых мономеров их используют редко, а применяют в основном для исследовательских целей.

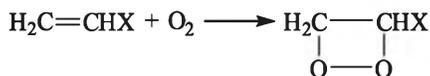
При **термическом иницировании** источником свободных радикалов являются молекулы самих мономеров, например молекулы стирола, метилметакрилата и этилена. Практически термическое самоиницирование используют только при получении полистирола, но и для этого мономера механизм процесса до конца не ясен. Инициируют процесс монарадикалы, хотя первичным является разрушение π -связи молекулы мономера с образованием бирадикала:



Как полагают, бирадикалы в результате быстрого взаимодействия с молекулами мономера превращаются в монарадикалы, продолжающие рост цепи:

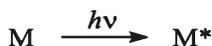


Термическая полимеризация в чистом виде встречается довольно редко, так как в мономерах всегда присутствуют небольшие количества различных примесей, которые могут реагировать с мономером с образованием соединений, распадающихся с генерированием свободных радикалов. Чаще такой примесью оказывается кислород воздуха, взаимодействующий с виниловым мономером с образованием пероксидов



которые, распадаясь на радикалы, инициируют полимеризацию.

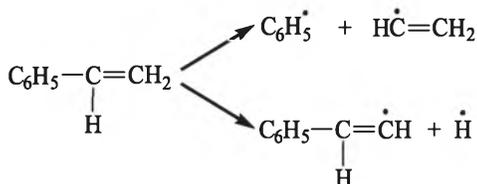
Фотохимическое иницирование полимеризации происходит вследствие поглощения молекулой мономера кванта света (обычно ультрафиолетового диапазона) и перехода молекулы в возбужденное состояние:



Возбужденные молекулы мономера в результате гомолитического распада образуют радикалы



способные инициировать полимеризацию. Природа этих радикалов до конца не выяснена; однако в случае фотохимического инициирования полимеризации стирола предполагают два возможных пути их генерации:



при этом образование бирадикалов представляется маловероятным.

Скорость фотоиницирования равна

$$w_{\text{и}} = 2fI_{\text{погл}} \quad (3.5)$$

где $2f$ — квантовый выход инициирования (число радикалов, образующихся на один поглощенный квант и инициирующих полимеризацию); $I_{\text{погл}}$ — количество квантов света (эйнштейн), поглощенного в единицу времени (секунда) в единице объема (литр).

Интенсивность поглощенного ультрафиолетового (УФ) света равна

$$I_{\text{погл}} = I_0\varepsilon[M], \quad (3.6)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; ε — коэффициент экстинкции; $[M]$ — концентрация мономера.

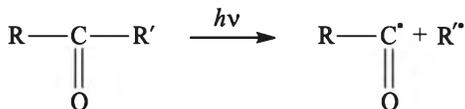
Подставляя соотношение (3.6) в уравнение (3.5), получим выражение для скорости фотоиницирования:

$$w_{\text{и}} = 2fI_0\varepsilon[M]. \quad (3.7)$$

Энергия активации фотохимического инициирования равна нулю, поэтому суммарная энергия активации полимеризации в этом случае значительно ниже, чем при вещественном или термическом инициировании. Следовательно, полимеризацию с фотоиницированием можно проводить при низких температурах. Например, винилхлорид под действием УФ-света полимеризуется при -35°C , т.е. при температуре, при которой не происходит ни термической полимеризации, ни полимеризации под действием инициаторов. В чистом виде фотохимическое инициирование в производстве полимеров применяют редко; наиболее часто УФ-облучение используют для облегчения распада инициаторов, что



существенно расширяет круг последних. Так, при УФ-облучении кетоны распадаются на свободные радикалы по схеме



В качестве фотохимических инициаторов можно использовать галогеналкилы и металлоорганические соединения.

В тех случаях, когда под действием УФ-света молекулы мономера переходят в возбужденное состояние, используют фотосенсибилизаторы — вещества, возбуждаемые квантами света и передающие энергию молекуле мономера, в результате последующего разложения которой и образуются иницирующие радикалы. Наиболее часто в качестве фотосенсибилизаторов при фотохимическом иницировании применяют бензофенон и различные красители (эозин, флуоресцеин и др.).

Ионизирующие излучения оказывают на мономеры более сложное действие, чем световое облучение: из-за более высокой энергии α -, β -, γ -излучения или рентгеновских лучей при их действии на мономер происходит его ионизация:



При диссоциации катиона может образоваться радикал:



точно так же, как и при присоединении выброшенного электрона к катиону:



К генерации радикалов могут привести и следующие превращения:

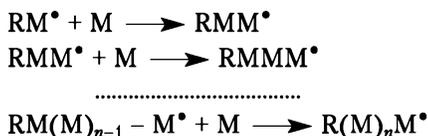


Установлено, что в процессе радиолитического распада олефинов образуются анионы, катионы и радикалы, а последующее протекание полимеризации по тому или иному механизму зависит от условий. Так как при обычной и повышенной температурах ионы, как правило, нестабильны и диссоциируют с образованием радикалов по приведенным выше схемам, чаще всего радиационное иницирование приводит к протеканию полимеризации по радикальному механизму. Радиационная радикальная полимеризация близка к фотохимической, ее также можно проводить с использованием инициаторов или других веществ, способных генерировать при облучении иницирующие свободные радикалы.



3.1.2. Рост и обрыв цепи при радикальной полимеризации

Рост цепи является основной элементарной реакцией, в значительной мере определяющей общую скорость полимеризации, строение и размер образующейся макромолекулы. Рост цепи при радикальной полимеризации происходит путем присоединения молекул мономера к растущему радикалу:



Скорость роста цепи w_p равна скорости исчезновения мономера:

$$-\frac{dM}{dt} = w_p = k_p[\text{R}^{\bullet}][\text{M}]. \quad (3.8)$$

В результате роста цепи π -связь мономера превращается в две σ -связи СПЗ полимера. Эта реакция сопровождается выделением теплоты за счет разности энергий двойной связи (605,3 кДж/моль) и двух простых связей ($2 \cdot 349,5$ кДж/моль). Для полимеризации мономеров с двойными углерод-углеродными связями эта разность составляет 93,6 кДж/моль.

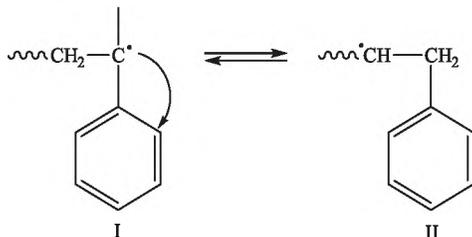
Для большинства виниловых и диеновых мономеров энергия активации реакции роста находится в пределах 28–40 кДж/моль. Константы скорости роста k_p после присоединения к иницилирующему радикалу первых трех — пяти мономерных звеньев принимают постоянные значения, которые для большинства виниловых и диеновых мономеров лежат в пределах 10^2 – 10^4 л/(моль · с).

Активность мономера в процессе радикальной полимеризации зависит от его строения: природы и числа заместителей, наличия сопряжения связей, полярности. Так как неспаренный электрон в растущем радикале находится во фрагменте, образованном присоединенной молекулой мономера, реакционная способность как мономера, так и образованного из него радикала взаимосвязана.

Для диенов (бутадиен, изопрен, хлорпрен), стирола и его производных, виниловых мономеров с полярными заместителями соблюдается правило: из малоактивного мономера образуются более реакционноспособные радикалы, и наоборот, реакционноспособные мономеры образуют менее активные свободные радикалы. Так, при радикальной полимеризации стирола в результате сопряжения неспаренного электрона с π -электронами ароматического цикла электронная плотность у атома углерода группы СН умень-

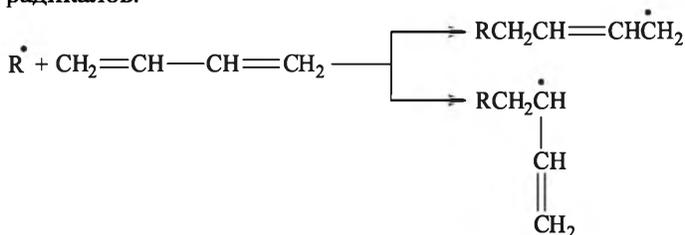


шается и радикал I является менее активным, чем радикал II, у которого такого сопряжения нет:



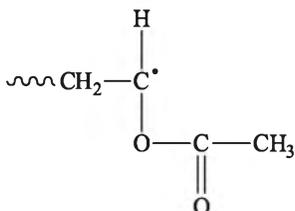
Поэтому при полимеризации активного мономера стирола энергетически более выгодно образование менее активного радикала I, а формирование цепи вследствие этого идет преимущественно по типу «голова к хвосту».

В тех случаях, когда разность энергий двух радикалов, которые могут образоваться в результате присоединения молекулы мономера к радикалу, мала, молекулы мономера будут входить в состав цепи в различных структурных формах. Так, при присоединении иницилирующего радикала к молекуле бутадиена образуются два типа радикалов:



которые энергетически различаются мало. Поэтому образующийся при радикальной полимеризации бутадиена полимер содержит в составе цепных молекул как 1,4-, так и 1,2-звенья, правда, с преобладанием первых (до 80%).

В ходе полимеризации малоактивного мономера винилацетата образуется радикал, в котором эффект сопряжения неспаренного электрона с другими связями близок к нулю:



вследствие чего винилацетатный радикал очень активен.



Указанное правило об обратной зависимости активности мономера и образованного им свободного радикала не является строгим. При оценке активности радикала или макрорадикала важное значение имеет природа субстрата, с которым реагирует радикал. Например, отношения констант скоростей взаимодействия стирольных (ПС) $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$ и полиакрилонитрильных (ПАН) $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$ макрорадикалов с различными реагентами (субстратами), включая и соответствующие мономеры, следующие:

- для FeCl_3 $k_p(\text{ПС})/k_p(\text{ПАН}) = 100$;
- для акрилонитрила $k_p(\text{ПС})/k_p(\text{ПАН}) = 2$;
- для винилхлорида $k_p(\text{ПС})/k_p(\text{ПАН}) = 0,05$;
- для стирола $k_p(\text{ПС})/k_p(\text{ПАН}) = 0,002$;
- для $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ $k_p(\text{ПС})/k_p(\text{ПАН}) = 0,0002$.

Как можно отметить, при реакции с FeCl_3 полистирольный радикал в 100 раз более активен, чем полиакрилонитрильный, хотя при реакции с триэтиламином последний в 5000 раз реакционноспособнее полистирольного макрорадикала. Следовательно, оценка сравнительной активности радикалов должна проводиться по отношению к одному и тому же реагенту (мономеру в случае радикальной полимеризации, как это сделано выше в случае стирольных и винилацетатных радикалов).

На реакционную способность мономеров и радикалов существенное влияние могут оказывать реакционная среда (растворитель) и добавки веществ, способных к комплексообразованию с мономерами или радикалами.

Различают следующие типы взаимодействий при комплексно-радикальной полимеризации:

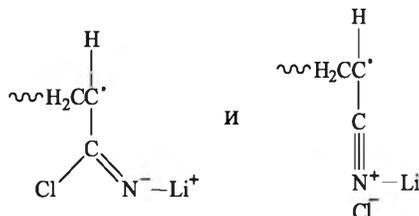
- образование донорно-акцепторных комплексов (π -комплексов) мономеров и (или) радикалов роста при непосредственном участии π -электронов или неспаренного π -электрона;
- образование комплексов с участием функциональных групп заместителей в мономере или радикале за счет водородных связей;
- образование комплексов функциональных групп заместителей, содержащих неподеленные электронные пары, с соединениями металлов, обладающих вакантными электронными орбиталями.

Примером первого типа взаимодействия является образование комплексов таких мономеров, как метилметакрилат и винилацетат с ароматическими растворителями. На полимеризацию непредельных органических кислот, амидов, аминов и спиртов в воде и водноорганических средах существенное влияние оказывает образование водородной связи, которая, как правило, повышает константы скорости роста цепей. Комплексообразование солей



некоторых металлов с мономерами и радикалами роста также приводит к существенному возрастанию константы скорости роста.

Так, при полимеризации акрилонитрила в среде *N,N*-диметилформамида без добавок $k_p = 1,96 \cdot 10^3$ л/(моль · с), а в присутствии 0,294 моль/л LiCl (при концентрации мономера 2,53 моль/л) значение k_p повышается до $3,68 \cdot 10^3$ л/(моль · с). Как полагают, LiCl образует с акрилонитрильными макрорадикалами следующие два типа комплексов:



Активирующее действие солей металлов на полимеризацию виниловых мономеров не обязательно связано с диссоциацией солей на ионы. Так, заранее приготовленный комплекс акрилонитрила с ZnCl_2 состава $(\text{АН})_2\text{ZnCl}_2$ подвергается радикальной полимеризации со скоростью, в 300 раз большей скорости полимеризации чистого акрилонитрила.

Реакционная способность радикалов и возможности ее оценки являются одним из важных моментов в радикальной полимеризации. Существует несколько подходов для анализа активности радикалов. Т. Алфрей и К. Прайс предположили, что каждый участник — мономер или радикал — характеризуется двумя параметрами: общей активностью и полярностью. В случае радикалов и мономеров первый параметр представляется величинами P и Q соответственно, а второй — параметром e , одинаковым для исходного мономера и радикала на его основе. Константы скорости реакции радикала X^{\bullet} с мономерами X и Y в схеме Алфрея — Прайса описывают уравнениями

$$k_{\text{XX}} = P_{\text{X}} Q_{\text{X}} \exp(-e_{\text{X}}^2) \quad \text{и} \quad k_{\text{XY}} = P_{\text{X}} Q_{\text{Y}} \exp(-e_{\text{X}} e_{\text{Y}}). \quad (3.9)$$

Аналогичные уравнения могут быть записаны и для констант скорости реакции радикала Y^{\bullet} с мономерами Y и X .

Обычно параметры Q и e для мономеров находят из опытов по сополимеризации, используя данные для стандартного мономера — стирола, для которого произвольно выбраны $Q = 1,00$ и $e = -0,80$. При сополимеризации мономеров X и Y их относительную активность выражают как

$$r_{\text{X}} = \frac{k_{\text{XX}}}{k_{\text{XY}}} \quad \text{и} \quad r_{\text{Y}} = \frac{k_{\text{YY}}}{k_{\text{YX}}}, \quad (3.10)$$

где k_{XX} и k_{YY} — константы скорости взаимодействия соответствующего радикала со «своим» мономером, а k_{XY} и k_{YX} — с «чужим».

Из уравнений (3.9) и (3.10) следует:

$$r_X = \frac{Q_X}{Q_Y} \exp[-e_X(e_X - e_Y)]; \quad r_Y = \frac{Q_Y}{Q_X} \exp[-e_Y(e_Y - e_X)]. \quad (3.11)$$

Параметры Q и e (табл. 3.4) позволяют оценивать общую активность мономеров в радикальной полимеризации (параметр Q) и полярность (параметр e).

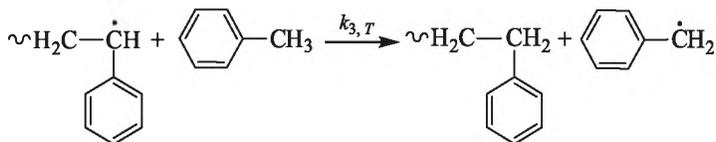
Таблица 3.4

Параметры Q и e некоторых мономеров

Мономер	Q	e
Винилацетат	0,026	-0,22
Винилхлорид	0,044	0,20
Метилакрилат	0,420	0,60
Метилметакрилат	0,740	0,40
Акрилонитрил	0,600	1,20
Стирол*	1,000	-0,80
Акриловая кислота	1,150	0,77
Метакриловая кислота	2,340	0,65
Бутадиен	2,390	-1,05

* Стандартные величины.

При оценке реакционной способности радикалов, предложенной Бэмфордом, использованы экспериментально определяемые параметры общей реакционной способности и полярности. В качестве стандартной взята реакция радикала с толуолом:



причем принято, что скорость этого превращения в большей степени определяется общей реакционной способностью радикала. За ее меру приняты десятичный логарифм константы скорости реакции $k_{3,T}$ и его зависимость от природы радикала R^\cdot , которую выражают индукционной константой заместителей — константой Гаммета σ . Константы Гаммета для различных органических групп можно найти в справочниках по органической химии или определить экспериментально.



В табл. 3.5 приведены константы Гаммета σ и $k_{3,T}$ для шести наиболее важных мономеров. Для сравнения даны константы реакций роста цепи тех же мономеров, хорошо коррелирующие со значениями σ .

Таблица 3.5

**Константы скорости роста цепи и реакции с толуолом
для стандартных радикалов при 60°С**

Мономер, из которого получен радикал	k_p , л/(моль·с)	$k_{3,T}$, л/(моль·с)	Константа Гаммета
Стирол	174	0,0021	-0,01
Метилметакрилат	734	0,0125	0,28
Метакрилонитрил	201	0,0200	0,49
Акрилонитрил	2458	0,7850	0,66
Метилакрилат	2090	0,5600	0,45
Винилацетат	3700	7,7300	0,31

Константы скорости реакции радикала k с данным субстратом (в том числе и реакции роста цепи, когда субстрат – собственный мономер) связаны с $k_{3,T}$ соотношением

$$\log k = \log k_{3,T} + \alpha\sigma + \beta, \quad (3.12)$$

в котором α и β – постоянные для данного субстрата, характеризующие его реакционную способность (константа β) и поляриность (параметр α).

Для определения относительной реакционной способности радикала роста уравнение (3.12) представляют в виде

$$\log k - \beta = \log k_{3,T} + \alpha\sigma \quad (3.12a)$$

или

$$\log k - \log k_{3,T} = \alpha\sigma + \beta. \quad (3.12b)$$

В соответствии с уравнением (3.12a) в системе координат « $\log k - \beta$; α » на оси ординат откладывают определенное экспериментально значение $k_{3,T}$ для изучаемого мономера, из полученной на оси ординат точки под углом, тангенс которого равен σ , проводят прямую линию. На рис. 3.1 приведены несколько прямых для радикалов, образующихся из известных мономеров. Относительную реакционную способность данного радикала с любым субстратом (включая собственный мономер) определяют проведением вертикальной линии от любого выбранного значения (выбор субстрата по величине α на оси абсцисс) до пересечения с наклонной линией.



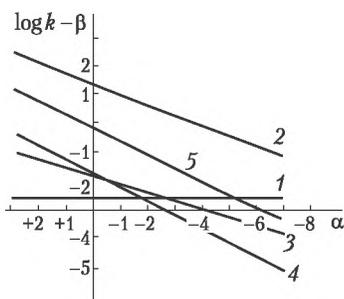


Рис. 3.1. Зависимость относительной реакционной способности радикалов от полярности субстрата:

1 — стирол; 2 — винилацетат;
3 — метилметакрилат; 4 — метакрилонитрил; 5 — метилакрилат

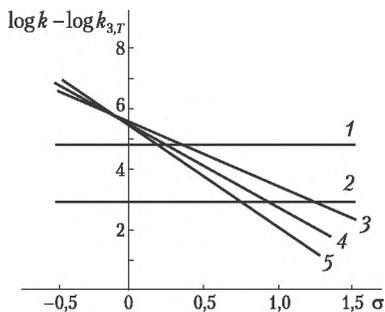


Рис. 3.2. Относительная реакционная способность субстрата как функция полярности радикала:

1 — стирол; 2 — винилацетат;
3 — метилметакрилат; 4 — метакрилонитрил; 5 — метилакрилат

Значения α и β определяют путем построения графика зависимости $(\log k - \log k_{3,T})$ от σ (рис. 3.2); для каждого субстрата получают прямую линию, тангенс угла наклона которой равен α , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует β . Вертикальная линия, проведенная от выбранного значения σ , при пересечении с наклонными прямыми дает точки, ординаты которых соответствуют относительной реакционной способности ряда субстратов при их взаимодействии с данным радикалом (выбор радикала по величине σ на оси абсцисс). В табл. 3.6 приведены константы α и β для некоторых мономеров и других веществ в их реакциях с радикалами.

Таблица 3.6

Константы α и β для некоторых мономеров и других веществ

Соединение	α	β
Бутадиен	0	5,03
Стирол	0	4,85
Винилацетат	0	3,00
Метилметакрилат	-1,5	4,90
Винилхлорид	-1,5	3,65
Акриловая кислота	-3,0	5,52
Акрилонитрил	-3,0	5,30
n-Бутилмеркаптан	-4,8	6,05
Тетрахлорид углерода	-4,3	5,25
Триэтиламин	+2,4	1,80



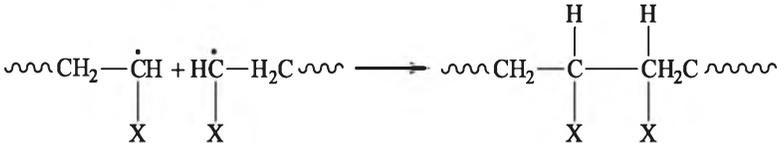
В литературе описаны и другие подходы, устанавливающие взаимосвязи между реакционной способностью радикалов в реакциях роста цепей и их полярностью. Однако наибольшее распространение получили схема Алфрея и Прайса и метод Бэмфорда.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации может происходить различными путями:

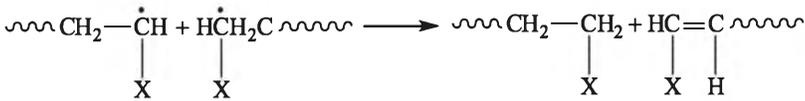
- взаимодействием между собой двух растущих макрорадикалов;
- реакциями макрорадикалов с уже образовавшимися макромолекулами, растворителем, инициатором, мономером, примесями или специально вводимыми веществами.

В большинстве случаев обрыв цепи при полимеризации в массе происходит в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования:

- рекомбинация



- диспропорционирование



Скорость реакции обрыва цепи w_0 равна скорости исчезновения макрорадикалов (обозначим их R^*):

$$-\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = w_0 = k_0[\text{R}^*]^2. \quad (3.13)$$

Прекращение роста цепи в результате взаимодействия двух макрорадикалов, скорость которого пропорциональна произведению их концентраций, называют *квадратичным обрывом*. Обычно энергия активации реакции обрыва составляет от 0 до 23 кДж/моль, а константы скорости обрыва имеют значения в пределах 10^6 – 10^8 л/(моль·с). Константы скорости обрыва на несколько порядков выше констант скоростей роста цепи [10^2 – 10^4 л/(моль·с)]. Однако, несмотря на это, рост цепей идет, что обусловлено низкой концентрацией радикальных частиц, диффузионными ограничениями для их сближения (особенно при осуществлении процесса в массе) и кинетическими факторами, которые будут рассмотрены ниже.



От характера обрыва — диспропорционирование или рекомбинация — зависит молекулярная масса образующегося полимера; в случае рекомбинации размер цепей будет в два раза больше. Например, при полимеризации стирола обрыв цепи происходит путем рекомбинации, метилметакрилата — преимущественно диспропорционированием, а в случае полимеризации винилацетата — по обоим направлениям с преобладанием диспропорционирования.

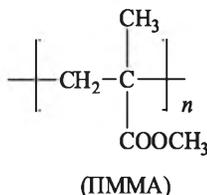
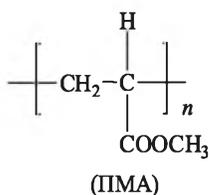
Как правило, стерически затрудненные дизамещенные третичные радикалы не способны рекомбинировать и чаще диспропорционируют, а при переходе к вторичным и первичным радикалам доля диспропорционирования постепенно уменьшается.

В связи с высокой химической активностью макрорадикалов вероятность их взаимодействия, приводящая к обрыву цепи, в основном лимитируется диффузией даже при проведении полимеризации в обычных подвижных растворителях. Для того чтобы активные концы двух макромолекул сблизились, необходимо взаимное перемещение их центров тяжести, т.е. осуществление поступательной диффузии. Однако в сблизившихся двух макрорадикалах активные концы могут быть разделены молекулами растворителя, мономера и инертными сегментами цепи. Для того чтобы радикальные концы сблизившихся макромолекул прореагировали, требуется ряд конформационных перестроек в результате вращения вокруг связей главной цепи, т.е. должна пройти сегментальная перегруппировка. Скорости поступательной диффузии и сегментальных перегруппировок (особенно второй процесс) зависят от химического строения и размеров цепи.

Перемещение жестких цепей обычно осуществляется как единое целое, в то время как перемещение центров тяжести гибких цепей может происходить по частям при движении отдельных сегментов или их групп. Было экспериментально установлено, что константа скорости бимолекулярного обрыва зависит от длины цепей только до степени полимеризации $\sim 10^3$ и при дальнейшем увеличении их длины не изменяется. Это дает основание считать, что лимитирующей стадией реакции обрыва является поступательная диффузия реагирующих макрорадикалов, определяемая размером активного сегмента цепи. Другими словами, определяющим диффузионным движением в обрыве цепи является миграция радикального сегмента, заторможенная диффузионной подвижностью цепи в целом.

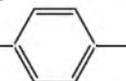
Превалирующую роль сегментальной подвижности в реакции обрыва цепи при радикальной полимеризации легко проследить на примере полиметилакрилата и полиметилметакрилата:

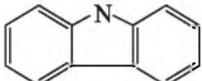




Вследствие несколько более высокой жесткости цепей ПММА, обусловленной дополнительным препятствием вращению присоединенных к главной цепи α -метильных групп, константа скорости обрыва для ПММА примерно в 16 раз меньше, чем в случае ПМА ($1,6 \cdot 10^7$ и $2,6 \cdot 10^8$ л/(моль \cdot с) при 30°C) при различающихся всего лишь в два раза коэффициентах поступательной диффузии для одинаковой длины цепей.

Приведем константы скорости обрыва цепи при образовании полимеров ряда $[-\text{CH}_2-\text{CHR}-]_n$, имеющих при молекулярной массе $\sim 10^5$ коэффициенты поступательной диффузии в пределах $2 \cdot 10^7$ и $3 \cdot 10^7$ см²/с (при температуре 30°C):

- для Cl $k_0 = 5 \cdot 10^8$ л/(моль \cdot с);
- для Br $k_0 = 2,5 \cdot 10^8$ л/(моль \cdot с);
- для Cl  $k_0 = 7,7 \cdot 10^7$ л/(моль \cdot с);

- для  $k_0 = 2,5 \cdot 10^5$ л/(моль \cdot с).

Отметим, что в случае образования наиболее жесткоцепного полимера — поли-N-винилкарбазола — константа скорости обрыва цепи на три порядка меньше, чем при полимеризации винилхлорида. Таким образом, увеличение размера заместителей у основной цепи макромолекулы, вызывающее повышение ее жесткости и уменьшение сегментальной подвижности, приводит и к уменьшению константы скорости обрыва цепи.

При понижении температуры кинетическая жесткость приведенных выше цепей еще более возрастает и происходит дальнейшее уменьшение констант скоростей обрыва — до 10^5 л/(моль \cdot с) для метилметакрилата и до 10^4 л/(моль \cdot с) для поли-N-винилкарбазола при -50°C .

3.1.3. Кинетика радикальной полимеризации в массе

Классическая химическая кинетика рассматривает реакции в идеализированных условиях, не осложненных процессами тепло- и массопередачи, диффузии и др. При радикальной полимериза-



ции в массе указанными процессами можно пренебречь лишь на начальной стадии реакции, когда вязкость реакционной массы увеличивается незначительно.

Из рассмотрения кинетической кривой (рис. 3.3) очевидно, что сначала происходит более быстрое образование активных центров — инициирующих радикалов, дающих начало полимерным цепям. По мере увеличения числа радикалов в системе возрастает доля реакций их обрыва: в результате через какой-то промежуток времени число образующихся радикалов сравняется с числом исчезающих макрорадикалов и система переходит из нестационарного состояния (участок I на кинетической кривой 1 на рис. 3.3) в стационарное (участок II), характеризующееся постоянной концентрацией радикалов в системе ($d[R^*]/dt = 0$), а также постоянной скоростью реакции роста цепи. Участок III кинетической кривой цепной полимеризации — затухание реакции; оно может быть обусловлено несколькими причинами — основными являются исчерпание мономера и инициатора.

Кривая 2 (см. рис. 3.3) также относится к цепному процессу, но на ней отсутствует область постоянной скорости. Однако ее отсутствие совсем не означает, что в этом случае не достигается стационарности по концентрации растущих радикалов. Может оказаться, что стационарность по растущим макрорадикалам существует в течение всего процесса, а наблюдаемая в эксперименте скорость изменяется вследствие изменения концентрации мономера: в этом можно убедиться, если для любого момента времени разделить скорость на концентрацию реагента, представив уравнение (3.8) в виде

$$\frac{w_p}{[M]} = k_p[R^*].$$

Если концентрация макрорадикалов R^* постоянна для различных промежутков времени, то процесс является стационарным.

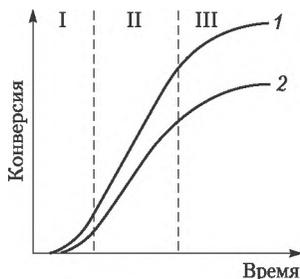


Рис. 3.3. Кинетические кривые цепных реакций:

1 — с участком стационарности; 2 — без участка стационарности



Для полимеризующейся по радикальному механизму системы возможно и так называемое квазистационарное состояние. Представим, что в какой-то момент времени t_1 в системе сравнялись скорости реакций образования и гибели радикалов, т.е. установилось стационарное состояние. В момент времени t_2 скорость образования инициирующих радикалов уменьшилась, что привело к нарушению стационарности, т.е. уменьшилась концентрация растущих радикалов. Однако скорость гибели радикалов, пропорциональная их концентрации, также понизится (см. уравнение (3.13)), и в системе снова может быть достигнуто стационарное состояние, но при более низкой концентрации радикалов. Если переход из первого стационарного состояния во второе происходит достаточно плавно, то реакционная система будет постоянно «подстраиваться» под изменение концентрации активных центров и практически можно считать, что стационарное состояние все время сохраняется.

Установление стационарного состояния в системе означает, что

$$w_n = w_p,$$

или, с учетом выражений (3.4) и (3.13),

$$k_n[\text{In}] = k_o[\text{R}^*]^2 \quad \text{и} \quad [\text{R}^*] = \frac{k_n^{0,5}[\text{In}]^{0,5}}{k_o^{0,5}}. \quad (3.14)$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи $w = w_p = k_p[\text{M}][\text{R}^*]$ (см. уравнение (3.8)); после подстановки в уравнение (3.8) концентрации растущих радикалов из соотношений (3.14) получим

$$w = \frac{k_p k_n^{0,5}}{k_o^{0,5}} [\text{M}][\text{In}]^{0,5}. \quad (3.15)$$

В стационарном состоянии отношение $k_p k_n^{0,5} / k_o^{0,5}$ является величиной постоянной, равной константе скорости реакции полимеризации k . Поэтому уравнение (3.15) можно представить в более простом виде:

$$w = k[\text{M}][\text{In}]^{0,5}, \quad (3.16)$$

из которого, так же как и из уравнения (3.15), следует, что скорость радикальной полимеризации в массе пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5.

С помощью данных, характеризующих процесс в стационарном состоянии, можно найти лишь константу k_n . Из приведенно-



го ниже уравнения (3.24), эквивалентного уравнениям (3.15) или (3.16), после определения общей скорости полимеризации $w = w_p$ и скорости инициирования вычисляют отношение $k_p/k_o^{0.5}$. Однако на основании данных только по кинетике стационарной полимеризации определить индивидуальные константы k_p и k_o не удастся, поэтому для их нахождения используют данные по кинетике полимеризации в нестационарном состоянии, необходимые для определения средней продолжительности жизни растущего радикала τ .

В случае стационарного течения полимеризации τ определяют по уравнению

$$\tau = \frac{[R^*]}{w_i} = \frac{[R^*]}{w_o} = \frac{[R^*]}{k_o[R^*]^2} = \frac{1}{k_o[R^*]}$$

Из уравнения (3.8) имеем $[R^*] = w/(k_p[M])$ и после подстановки данного соотношения в последнее выражение получим

$$\tau = \frac{k_p[M]}{k_o w}, \text{ или } \frac{k_p}{k_o} = \frac{\tau w}{[M]}$$

Необходимое для вычисления отношения k_p/k_o значение средней продолжительности жизни радикала τ определяют в условиях нестационарной полимеризации (фотоиницированной), используя метод вращающегося сектора или метод пост-эффекта (описание их можно найти в работе [10]). Обычно значения τ лежат в пределах 0,1–10 с. При известных отношениях $k_p/k_o^{0.5}$ и k_p/k_o можно вычислить значения индивидуальных констант k_p и k_o . Для некоторых мономеров эти значения приведены в табл. 3.7 вместе с вычисленными по уравнению Аррениуса энергиями активации.

Таблица 3.7

Кинетические параметры радикальной полимеризации некоторых мономеров

Мономер	$k_p \cdot 10^{-3}$, л/(моль·с) при 60°С	E_p^* , кДж/моль	$k_o \cdot 10^{-7}$, л/(моль·с) при 60°С	E_o^{**} , кДж/моль
Винилхлорид	12,30	15,5	2300	17,6
Винилацетат	2,30	26,3	2,9	13,4
Акрилонитрил	1,96	16,3	78,2	15,5
Метилметакрилат	0,70	19,7	2,5	5,0
Стирол	0,14	30,5	2,9	7,9
Бутадиен	0,10	38,9	—	—

* На 1 моль полимеризующегося мономера.

** На моль растущих радикалов.



Анализ уравнения (3.16) позволяет также оценить влияние некоторых параметров процесса радикальной полимеризации на ее скорость и размеры образующихся цепных молекул.

Скорость роста полимерной цепи w_p представляет собой число молекул мономера, присоединившихся к растущим полимерным радикалам в единицу времени. Скорость обрыва цепи w_o определяется числом макрорадикалов, прекращающих рост в результате обрыва в единицу времени. Следовательно, соотношение

$$\frac{w_p}{w_o} = v, \quad (3.17)$$

называемое **кинетической длиной цепи**, показывает, сколько молекул мономера присоединяется к растущему радикалу до момента прекращения его существования.

С учетом равенств (3.8) и (3.13) и после соответствующих преобразований уравнение (3.17) можно представить в виде

$$v = \frac{k_p[M][R^*]}{k_o[R^*]^2} = \frac{k_p[M]}{k_o[R^*]}, \quad (3.18)$$

а после подстановки $[R^*]$ из уравнения (3.14) получим

$$v = \frac{k_p[M]}{k_i^{0,5}k_o^{0,5}[In]^{0,5}}. \quad (3.19)$$

Для исключения из уравнения (3.19) частных констант процесса полимеризации умножим числитель и знаменатель на $k_i^{0,5}$:

$$v = \frac{k_p k_i^{0,5} [M]}{k_i k_o^{0,5} [In]^{0,5}},$$

но так как $k_p k_i^{0,5} / k_i = k$, выражение для длины кинетической цепи примет более простой вид:

$$v = \frac{k[M]}{k_i [In]^{0,5}}. \quad (3.20)$$

В выражении (3.20) $[M]$ и $[In]$ известны из условий эксперимента, а k и k_i находят опытным путем. Из уравнения (3.20) следует, что длина кинетической цепи прямо пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Для установления взаимосвязи между длиной кинетической цепи и скоростью полимеризации умножим числитель и знаменатель уравнения (3.19) на $k_p[M]$:

$$v = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_o k_p (k_i / k_o)^{0,5} [M] [In]^{0,5}}.$$



С учетом выражения (3.16) последнее уравнение можно переписать в следующем виде:

$$v = \frac{k_p^2[M]^2}{k_o w}. \quad (3.21)$$

Из уравнения (3.21) следует, что длина кинетической цепи обратно пропорциональна скорости полимеризации.

Длина кинетической цепи в отсутствие реакций передачи цепи (см. п. 3.1.4) непосредственно связана со средней степенью полимеризации образующихся макромолекул \bar{x} : в случае обрыва цепи диспропорционированием $v = \bar{x}$, а при рекомбинации $2v = \bar{x}$.

Тогда уравнения (3.20) и (3.21) можно записать следующим образом:

- для обрыва цепи диспропорционированием:

$$\bar{x} = \frac{k[M]}{k_n[\text{In}]^{0.5}} \quad \text{или} \quad \bar{x} = \frac{k_p^2[M]^2}{k_o w}; \quad (3.22)$$

- для рекомбинации:

$$\bar{x} = \frac{2k[M]}{k_n[\text{In}]^{0.5}} \quad \text{или} \quad \bar{x} = \frac{2k_p^2[M]^2}{k_o w}. \quad (3.23)$$

На начальной стадии процесса радикальной полимеризации в массе глубина превращения мономера в полимер невелика и концентрацию мономера можно принять постоянной; тогда из уравнений (3.22) и (3.23) следует, что молекулярная масса образующегося полимера обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Следовательно, изменением концентрации инициатора можно регулировать длину образующихся макромолекул.

Анализ кинетического уравнения радикальной полимеризации позволяет также оценить влияние температуры на общую скорость процесса и размер образующихся цепей. С повышением температуры скорости всех трех элементарных стадий полимеризации возрастают, но не в равной мере. В силу различий энергии активации каждой стадии (112–170 кДж/моль на стадии инициирования (см. табл. 3.3), 28–40 кДж/моль на стадии роста и 0–23 кДж/моль на стадии обрыва (см. п. 3.1.2)) температурные коэффициенты реакций инициирования, роста и обрыва цепи различны: с повышением температуры скорость инициирования возрастает в большей степени, чем скорости роста и обрыва цепи.

Заменив в уравнении (3.15) $k_n^{0.5}[\text{In}]^{0.5}$ на $w_n^{0.5}$ (уравнение (3.4)), получим

$$w = \frac{k_p}{k_o^{0.5}}[M]w_n^{0.5}. \quad (3.24)$$

Следовательно, увеличение скорости инициирования приводит к повышению общей скорости полимеризации. Вместе с тем рост скорости инициирования приводит также к повышению скоростей роста и обрыва цепей (см. уравнения (3.8) и (3.13)): скорость обрыва цепи с повышением температуры возрастает в большей степени — $[R^*]$ в уравнение скорости обрыва входит во второй степени. Но так как средняя степень полимеризации образующихся макромолекул равна

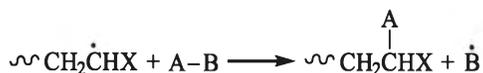
$$\bar{x} = av = \frac{w_p}{w_o} \quad (a = 1 \text{ или } 2), \quad (3.25)$$

то очевидно, что с ростом температуры средний коэффициент полимеризации уменьшается.

В случае фотохимической и радиационной полимеризации скорость процесса в меньшей степени зависит от температуры, чем при иницировании процесса вещественными инициаторами или нагреванием, а определяется в основном интенсивностью облучения.

3.1.4. Реакции передачи цепи при радикальной полимеризации

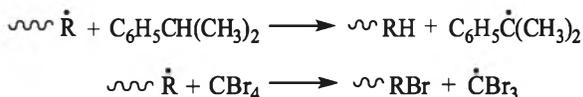
Радикальная полимеризация обычно осложняется процессами передачи цепи, которые происходят в результате реакции растущих макрорадикалов с соединениями, содержащими связи, способные к взаимодействию с радикалами. Молекула соединения А–В отдает макрорадикалу тот или иной атом и превращается в новый радикал. Последний иницирует возникновение новой полимерной цепи:



Если радикал V^* достаточно активен, то общая скорость полимеризации не изменяется, кинетическая цепь сохраняется, а материальная распадается на несколько более коротких цепей, т.е. образуются макромолекулы более низкой молекулярной массы, нежели в отсутствие указанной реакции передачи цепи через вещество А–В.

Передача цепи может происходить через растворитель, мономер, инициатор, образовавшийся полимер, специально вводимое вещество или через примеси.

Передача цепи через растворитель происходит чаще всего путем отрыва макрорадикалом от молекулы растворителя атомов водорода или галогена, например:



Образовавшиеся радикалы $C_6H_5C(CH_3)_2$ и $\dot{C}Br_3$ инициируют дальнейшую полимеризацию мономера.

Скорость реакции передачи цепи через растворитель равна

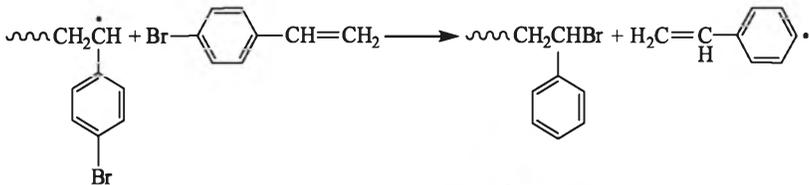
$$\omega_{пр} = k_{пр} [R^*][P], \quad (3.26)$$

где $k_{пр}$ — константа скорости реакции передачи цепи через растворитель; $[P]$ — концентрация растворителя, моль/л.

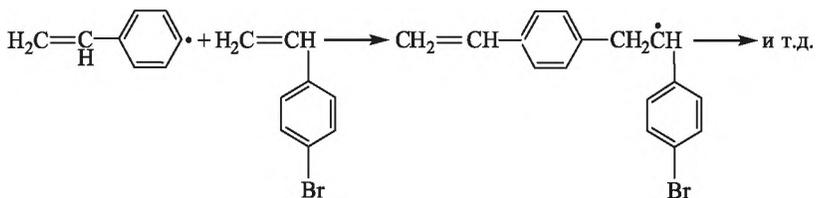
Средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся в результате передачи цепи через растворитель, будет равна

$$\bar{x}_{пр} = \frac{\omega_p}{\omega_{пр}}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{x}_{пр}} = \frac{\omega_{пр}}{\omega_p}. \quad (3.27)$$

Передача цепи через мономер возможна, если молекулы последнего содержат подвижные атомы водорода, галогена или другие атомы, способные к взаимодействию с растущими макрорадикалами. Так, при полимеризации *n*-бромстирола такой связью является C—Br:



Образовавшийся радикал $CH_2=CH-\text{C}_6\text{H}_4\cdot$ инициирует полимеризацию оставшегося мономера:



Скорость реакции передачи цепи через мономер можно представить в виде уравнения

$$\omega_{пм} = k_{пм} [R^*][M], \quad (3.28)$$

где $k_{пм}$ — константа скорости передачи цепи через мономер.

Средняя степень полимеризации макромолекул, образующихся при передаче цепи через мономер, и обратная ей величина будут равны соответственно

$$\bar{x}_{пм} = \frac{\omega_p}{\omega_{пм}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\bar{x}_{пм}} = \frac{\omega_{пм}}{\omega_p}. \quad (3.29)$$

Передача цепи через инициатор происходит только в том случае, если молекулы последнего содержат способные к взаимодействию с растущими радикалами активные связи (чаще те, которые при распаде и образуют иницирующие радикалы). Например, при использовании гидропероксида *трет*-бутила передача цепи через инициатор по схеме



происходит в значительной степени, в то время как через динитрил азодиизомасляной кислоты передача цепи не осуществляется. Скорость передачи цепи через инициатор может быть представлена уравнением

$$w_{\text{пи}} = k_{\text{пи}} [\text{R}^\bullet][\text{In}], \quad (3.30)$$

а степень полимеризации

$$\bar{x}_{\text{пи}} = \frac{w_{\text{р}}}{w_{\text{пи}}}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{x}_{\text{пи}}} = \frac{w_{\text{пи}}}{w_{\text{р}}}. \quad (3.31)$$

Передачу цепи через специально вводимые вещества (регуляторы, замедлители) используют чаще всего для регулирования молекулярной массы синтезируемых полимеров. Обозначив вводимое вещество буквой S, запишем уравнения для скорости реакции передачи цепи на регулятор S и степени полимеризации макромолекул:

$$w_{\text{нс}} = k_{\text{нс}} [\text{R}^\bullet][\text{S}]; \quad (3.32)$$

$$\bar{x}_{\text{нс}} = \frac{w_{\text{р}}}{w_{\text{нс}}}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{\bar{x}_{\text{нс}}} = \frac{w_{\text{нс}}}{w_{\text{р}}}, \quad (3.33)$$

где $k_{\text{нс}}$ — константа скорости передачи цепи на регулятор.

Суммарную величину обратной степени полимеризации, равную сумме частных значений $1/x$, включая стадию обрыва цепи в результате взаимодействия двух макрорадикалов, получают, сложив уравнения (3.25), (3.27), (3.29), (3.31) и (3.33):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{x}} &= \frac{w_{\text{о}}}{w_{\text{р}}} + \frac{1}{\bar{x}_{\text{пр}}} + \frac{1}{\bar{x}_{\text{пм}}} + \frac{1}{\bar{x}_{\text{пи}}} + \frac{1}{\bar{x}_{\text{нс}}} = \\ &= \frac{w_{\text{о}}}{w_{\text{р}}} + \frac{w_{\text{пр}}}{w_{\text{р}}} + \frac{w_{\text{пм}}}{w_{\text{р}}} + \frac{w_{\text{пи}}}{w_{\text{р}}} + \frac{w_{\text{нс}}}{w_{\text{р}}}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Подставив в последнее выражение величины $w_{\text{р}}$, $w_{\text{о}}$, $w_{\text{пр}}$, $w_{\text{пм}}$, $w_{\text{пи}}$ и $w_{\text{нс}}$ из уравнений (3.8), (3.13), (3.26), (3.28), (3.30), (3.32)



и обозначив $k_{пр}/k_p = C_p$, $k_{им}/k_p = C_m$, $k_{ин}/k_p = C_n$, $k_{ис}/k_p = C_s$, приведем уравнение (3.34) к виду

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_m + C_n \frac{[In]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_o[R^*]}{k_p[M]}. \quad (3.35)$$

В полученном уравнении (3.35) последний член умножим и разделим на $k_p[M]$ и заменим $k_p[M][R^*]$ на $w_p = w$ (в условиях стационарности):

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_m + C_n \frac{[In]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_o}{k_p^2[M]^2} w.$$

Обозначив $A = k_o/k_p^2[M]^2$, окончательно получим

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_p \frac{[P]}{[M]} + C_m + C_n \frac{[In]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + Aw. \quad (3.36)$$

Уравнение (3.36) позволяет экспериментально определить константы передачи цепи на растворитель (C_p), мономер (C_m), инициатор (C_n) и регулятор (C_s). Например, определяют C_m при полимеризации в массе ($C_p = 0$) без регулятора ($C_s = 0$) и с инициатором, не способным участвовать в реакции передачи цепи ($C_n = 0$; динитрил азодиизомасляной кислоты). В этом случае уравнение (3.36) принимает вид

$$\frac{1}{\bar{x}} = C_m + Aw.$$

Определив зависимость $1/\bar{x}$ от w , по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат (рис. 3.4), находят C_m , а по тангенсу угла наклона полученной прямой вычисляют A .

Аналогично, используя реагенты с другим нулевым набором констант передачи цепи, можно определить значения остальных констант (C_p , C_n и C_s).

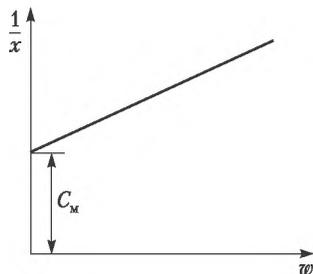


Рис. 3.4. Зависимость обратной степени полимеризации от скорости процесса при передаче цепи через мономер

В табл. 3.8—3.10 приведены некоторые константы передачи цепи.

Иногда удается так регулировать концентрацию инициатора в ходе полимеризации, что постоянным оказывается отношение $w/[M]^2$, т.е. параметр A . Тогда определение какой-либо константы передачи цепи (C_Y) проводят по уравнению

$$\frac{1}{\bar{x}} = B + C_Y \frac{[Y]}{[M]}$$

(Y — растворитель, инициатор, регулятор), вычисляя ее по тангенсу угла наклона прямых в указанной системе координат.

Для большинства мономеров константы передачи цепи на мономер невелики (см. табл. 3.10), находятся в пределах 10^{-5} — 10^{-4} , поэтому передача цепи на мономер практически не влияет на молекулярную массу образующихся из них полимеров. Наиболее высокими значениями C_M характеризуются винилацетат и винилхлорид. В случае винилацетата относительно высокое значение C_M обусловлено участием в реакции передачи цепи ацетоксильной группы; для винилхлорида удовлетворительного объяснения пока не предложено. Полагают, что большие значения констант C_M этих мономеров являются следствием высокой активности растущих радикалов.

Таблица 3.8

Константы передачи цепи на мономер (при 60°C)

Мономер	$C_M \cdot 10^4$	Мономер	$C_M \cdot 10^4$
Метилметакрилат	0,07—0,18	Стирол	0,60—1,10
Акрилонитрил	0,26—0,30	Винилацетат	1,75—2,80
Акриламид	0,60	Винилхлорид	6,25 (при 30°C)

Таблица 3.9

Константы передачи цепи на инициатор

Инициатор	C_i для полимеризации при 60°C	
	стирола	метилметакрилата
Динитрил азодиизомасляной кислоты	0	0
Пероксид <i>трет</i> -бутила	0,0003	—
Пероксид кумола	0,01 (при 50°C)	—
Пероксид бензоила	0,050	0,02
Гидропероксид <i>трет</i> -бутила	0,035	1,27
Гидропероксид кумола	0,063	0,33



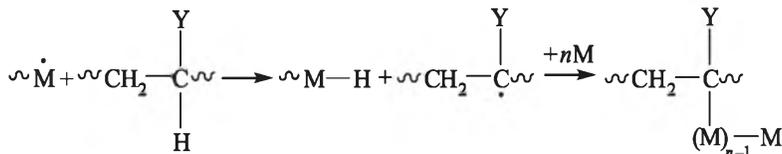
Таблица 3.10

Константы передачи цепи на некоторые растворители и регуляторы

Вещество	Константа передачи цепи $C \cdot 10^4$		
	стирола	ММА	винилацетата
Бензол	0,18	0,40	1,2
Толуол	0,12	0,70	21,6
Гептан	0,42	—	17,0 (50°C)
Изопропилбензол	0,82	—	89,9
Уксусная кислота	0,20 (80°C)	—	10,0
Хлороформ	0,50	0,45	150
<i>трет</i> -Бутилмеркаптан	37 000	—	—
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	210 000	—	480 000
<i>n</i> -Бутанол	0,40 (80°C)	—	20
Триэтиламин	7,10	—	370

Сопоставление констант передачи цепи через один и тот же растворитель при полимеризации различных мономеров позволяет оценить реакционную способность растущих полимерных радикалов (см. табл. 3.10). Чем активнее радикал, образуемый мономером, тем больше будет константа передачи цепи через растворитель — для любого из приведенных в табл. 3.10 растворителей — константа передачи цепи для винилацетата выше, чем для стирола, что подтверждает большую активность винилацетатного радикала (см. с. 177).

Передача цепи на полимер. Константы передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор или специально вводимое соединение обычно определяют при невысокой конверсии мономера, когда концентрация образующегося полимера в реакционной смеси мала и можно пренебречь реакцией передачи цепи на него. На практике же полимеризацию проводят до высоких конверсий, поэтому необходимо учитывать и передачу цепи на полимер, вследствие которой образуется разветвленный продукт:



Константу передачи цепи на полимер C_p нельзя определить введением еще одного члена в уравнение (3.36), так как степень полимеризации при этом не обязательно уменьшается, а может даже увеличиваться. Поэтому определение констант передачи це-



пи на полимер представляет некоторые трудности и требует для каждой системы индивидуального подхода.

Из экспериментальных данных, полученных с использованием модельных соединений, следует, что даже при высоких степенях завершенности полимеризации доля реакций передачи цепи на полимер не является достаточно большой (например, для полистирола и полиметилметакрилата C_{π} равна примерно 10^{-14}). Флори вывел уравнение

$$\rho = -C_{\pi} \left[1 + \left(\frac{1}{p} \right) \ln(1 - p) \right], \quad (3.37)$$

где ρ — плотность ветвления; C_{π} — константа передачи цепи на полимер; p — степень завершенности реакции.

Например, в полимеризации стирола (при $p = 80\%$) одно ветвление приходится на каждые $(4 \div 10) \cdot 10^3$ мономерных звеньев при средней молекулярной массе $10^5 - 10^6$. Следовательно, одно ветвление приходится на десять макромолекул полистирола.

Полимеры, характеризующиеся реакционноспособными макрорадикалами, имеют более высокую степень ветвления из-за реакций передачи цепи на полимер (например, поливинилацетат, поливинилхлорид и полиэтилен). Высокое значение C_{π} для поливинилацетата обусловлено участием в передаче цепи ацетатной группы. Полиэтилен содержит до 30 ветвлений на 500 мономерных звеньев, причем большая часть из них — короткие этильные и бутильные группы.

3.1.5. Энергетические и термодинамические характеристики радикальной полимеризации

Определение констант элементарных стадий радикальной полимеризации (k_n , k_p , k_o) позволяет связать каждую из них с температурой:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT}.$$

Последняя форма уравнения Аррениуса удобнее для графического определения энергии активации соответствующих элементарных стадий цепной радикальной полимеризации. Энергии активации роста E_p и обрыва цепи E_o при радикальной полимеризации виниловых мономеров относительно невелики (см. табл. 3.7).

Общую энергию активации процесса полимеризации вычисляют по уравнению

$$E = \frac{E_n}{2} + \left[E_p - \frac{E_o}{2} \right], \quad (3.38)$$



причем основной вклад в E вносит величина $E_{ин}$, составляющая для большинства вещественных инициаторов величину порядка 112–170 кДж/моль. Для наиболее распространенных мономеров (см. табл. 3.7–3.10) общая энергия активации полимеризации находится в пределах 83–90 кДж/моль.

В то же время полимеризация мономера возможна, если она происходит с уменьшением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Полимеризация большинства наиболее распространенных виниловых мономеров (табл. 3.11) сопровождается уменьшением энтропии системы: при 300 К произведение $T\Delta S$ составляет 31,4–41,8 кДж/моль. Следовательно, полимеризация виниловых мономеров возможна лишь в случае, если тепловой эффект реакции будет выше 31 кДж/моль.

При полимеризации двойная π -связь мономера (энергия 605,3 кДж/моль) превращается в две простые σ -связи (энергия каждой 349,5 кДж/моль); разность энергий между образовавшимися и исчезнувшей связями и определяет теоретический тепловой эффект процесса:

$$2 \cdot 349,5 - 605,3 = 93,7 \text{ кДж/моль.}$$

Однако в большинстве случаев теплота полимеризации меньше 93,7 кДж/моль (см. табл. 3.11), что может быть обусловлено тремя факторами: потерей энергии на сопряжение при переходе

Таблица 3.11

Теплота и энтропия полимеризации некоторых мономеров при 25°C

Мономер	ΔH , кДж/моль*	$T\Delta S$, кДж/моль**
Этилен	95,0	29,9
Пропилен	85,8	34,6
Бутадиен	72,8	25,6
Стирол	69,9	31,2
Винилхлорид	95,8	—
Тетрафторэтилен	115,7	33,4
Винилиденфторид	125,6	—
Акриловая кислота	66,9	—
Акрилонитрил	77,0	—
Винилацетат	87,9	33,5
Метилметакрилат	56,5	34,9

* Энтальпия отвечает превращению жидкого мономера в аморфный или слабобкристаллический полимер.

** Энтропия отвечает превращению в аморфный или слабобкристаллический полимер при концентрации 1 моль/л.

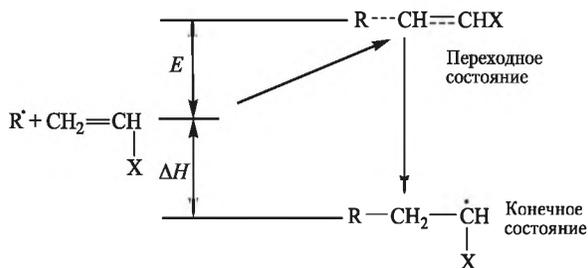


от мономера к полимеру; потерей энергии, связанной с напряжениями, возникающими при образовании полимерной цепи; наличием водородных связей или диполь-дипольных взаимодействий в мономере и полимере.

Так, в молекуле стирола π -электроны двойной связи находятся в сопряжении с π -электронами бензольного кольца, при полимеризации двойная связь исчезает и потеря энергии сопряжения составляет 13,3 кДж/моль. Потеря энергии на стерический эффект для этого мономера составляет около 12,5 кДж/моль. Для изобутилена указанные параметры равны соответственно 4,16 и 37,4 кДж/моль. В некоторых случаях потеря энергии на стерический эффект становится столь большой, что делает полимеризацию термодинамически невозможной: по-видимому, из-за этого не способны к полимеризации 1,1-дизамещенные производные этилена $\text{Vr}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{I}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$; в последнем случае также происходит и потеря энергии на сопряжение.

Высокие значения теплот полимеризации винилиденфторида и тетрафторэтилена (см. табл. 3.11) пока не получили строгого объяснения; полагают, что они обусловлены резонансной стабилизацией полимеров вследствие диполь-дипольного взаимодействия.

Существует определенная зависимость между энергией активации и тепловым эффектом реакции радикальной полимеризации. Ниже представлена схема взаимодействия радикала (макро-радикала) R^\bullet с мономером и для этой реакции схематически указаны E и ΔH :



Для однотипных реакций (присоединение радикала R^\bullet к мономеру $\text{CH}_2=\text{CHX}$ с различными значениями X) увеличение теплоты полимеризации вызывает уменьшение энергии активации в соответствии с уравнением

$$\Delta E = -\alpha\Delta(\Delta H). \quad (3.39)$$

Равенство (3.39) называют правилом Эванса — Поляни и обычно используют в интегральной форме:

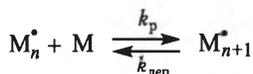
$$E = A - \alpha\Delta H,$$



где A — константа для каждого гомологического ряда; α — положительная величина от 0 до 1.

Правило Эванса — Поляни справедливо, если энергия сопряжения между электронами в переходном состоянии мала или постоянна в данном ряду одготипных реакций.

Предельная температура полимеризации. Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, определяющего термодинамическую возможность протекания полимеризации, следует, что при повышении температуры может быть достигнуто равенство энтальпии и энтропийного члена $\Delta H = T\Delta S$, ΔG станет равным нулю и процесс прекратится. Дальнейший рост температуры способствует повышению свободной энергии ($\Delta G > 0$) и вызывает обратный процесс образования мономера из полимера — деполимеризацию. Следовательно, процесс полимеризации является равновесным:



а температура, при которой скорости прямого и обратного процессов сравняются, называется предельной — $T_{\text{пр}}$. Поскольку при равновесии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, то

$$T_{\text{пр}} = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p}, \quad (3.40)$$

где ΔH_p и ΔS_p — изменения энтальпии и энтропии при росте цепи, считая на повторяющееся звено.

Из-за наличия равновесия роль температуры в полимеризации достаточно сложна. Сначала с повышением температуры скорость полимеризации увеличивается, так как возрастает k_p . При дальнейшем повышении температуры более быстро увеличивается скорость деполимеризации (рост $k_{\text{деп}}$ на рис. 3.5).

Наконец, при предельной температуре скорости полимеризации и деполимеризации становятся равными, а суммарная скорость образования полимера обращается в нуль. В связи с трудно-

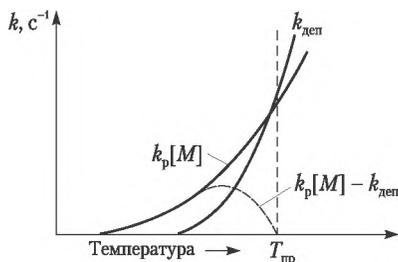


Рис. 3.5. Зависимость $k_p[M]$ и $k_{\text{деп}}$ от температуры

стями определения ΔH_p и ΔS_p (см. уравнение (3.40)) для нахождения $T_{пр}$ прибегают к уравнению изотермы обратимой реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (3.41)$$

где ΔG^0 — свободная энергия мономера и полимера в стандартном состоянии (для мономера — это жидкость или одномолярный раствор, для полимера — аморфный или слабокристаллический полимер или его одномолярный (в расчете на осново-моль) раствор). Константа равновесия равна $K = k_p/k_{деп}$, или

$$K = \frac{[M_{n+1}^*]}{[M_n^*][M]} = \frac{1}{[M]}. \quad (3.42)$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, и уравнение (3.41) примет вид

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K. \quad (3.43)$$

Из уравнений (3.42) и (3.43) следует:

$$T_{пр} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]}. \quad (3.44)$$

Выражение (3.44) может быть переписано относительно равновесной (критической) концентрации мономера:

$$\ln [M]_к = \frac{\Delta H^0}{RT_{пр}} - \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (3.45)$$

Поскольку ΔH^0 — величина отрицательная (полимеризация — процесс экзотермический), то графическая зависимость $1/T$ от $\ln [M]_к$ (уравнение (3.44)) представляет собой прямую линию с отрицательным наклоном (рис. 3.6). На этом рисунке точке *A* соответствует концентрация мономера 1 моль/л ($\ln 1 = 0$), а точка *C* на оси ординат отвечает предельной температуре для раствора концентрации 1 моль/л. Отрезок *AC* равен величине $\Delta S^0/\Delta H^0$, а угол наклона прямой к оси абсцисс соответствует $R/\Delta H^0$. Абсцисса точек *D* и *E* соответствует концентрации мономера в массе, а ордината точки *E* есть $1/T_{пр}$ для полимеризации мономера в массе. Пунктирная прямая на рис. 3.6, построенная по уравнению (3.44), несколько отличается от экспериментальной прямой; это обусловлено тем, что уравнения (3.44) или (3.45) не учитывают зависимости характеристик системы от концентрации и природы растворителя.

Как следует из изложенного, полимеризация раствора мономера определенной концентрации при заданной температуре идет только до установления равновесия, т.е. до тех пор, пока не будет



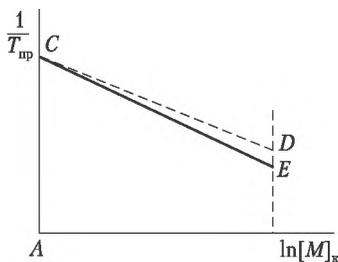


Рис. 3.6. Зависимость равновесной температуры от концентрации мономера

достигнута критическая (равновесная) концентрация мономера $[M]_к$, отвечающая его $T_{пр}$ (в случае полимеризации в растворе ее также называют равновесной). Следовательно, каждой концентрации мономера соответствует своя $T_{пр}$, выше которой его полимеризация не идет. Встречающиеся в литературе величины $T_{пр}$ чаще относятся к чистым мономерам (табл. 3.12), хотя для сравнения в табл. 3.12 приведены два примера и для растворов.

Таблица 3.12

**Равновесие «полимеризация — деполимеризация»
для некоторых мономеров**

Мономер	$[M]_к$ при 25°C, моль/л	$T_{пр}$, °C (для чистого мономера)
Винилацетат	$1 \cdot 10^{-9}$	—
Этилен	—	351
Стирол	$1 \cdot 10^{-6}$	310
Стирол	—	110*
Метилметакрилат	$1 \cdot 10^{-3}$	220
Изобутилен	—	175
α -Метилстирол	2,2	61
Формальдегид	—	30**
Ацетальдегид	—	-31

* Для раствора концентрации 0,12 моль/л.

** Для раствора концентрации 0,06 моль/л.

Для большинства алкенов равновесие «полимеризация — деполимеризация» в обычных условиях полимеризации сильно сдвинуто вправо. Как следует из табл. 3.12, в полимерах на основе винилацетата, этилена, стирола присутствует небольшое количество остаточного мономера. Однако раствор α -метилстирола концентрации 2,2 моль/л не полимеризуется уже при 26°C, а этот же мо-



номер в чистом виде — при 61°C. Промежуточное положение занимает метилметакрилат: хотя в чистом виде он полимеризуется вплоть до 220°C, но с количественным выходом полимер получить не удастся: так, при 110°C для метилметакрилата $[M]_к = 0,139$ моль/л.

Влияние давления на радикальную полимеризацию. Повышение давления до нескольких атмосфер или даже десятков атмосфер мало влияет на скорость процесса или молекулярную массу полимеров. Однако высокие давления существенно ускоряют радикальную полимеризацию и повышают молекулярную массу образующихся полимеров (рис. 3.7).

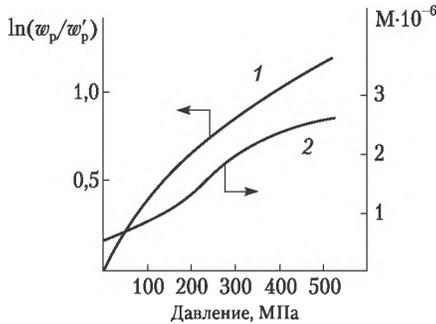


Рис. 3.7. Влияние давления на скорость процесса (1) и молекулярную массу полимера (2) при полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила при 60°C

Зависимости скорости w и средней степени полимеризации \bar{x} от давления определяются изменениями констант скоростей элементарных реакций; эти изменения происходят вследствие того, что объем активированного комплекса в каждой реакции отличается от объемов исходных реагирующих частиц. В соответствии с уравнением скорости полимеризации (3.15) и с уравнением Вант-Гоффа влияние давления P на скорость полимеризации можно представить в виде следующего выражения:

$$\frac{d \ln [k_p (k_{расп}/k_o)^{0,5}]}{dP} = \frac{\Delta V_{II}^{\ddagger}}{RT}, \quad (3.46)$$

где ΔV_{II}^{\ddagger} — изменение объема активации (разность объемов исходных веществ и активированного комплекса) на стадии роста:

$$\Delta V_{II}^{\ddagger} = \frac{\Delta V_{расп}^{\ddagger}}{2} + \Delta V_p^{\ddagger} - \frac{\Delta V_o^{\ddagger}}{RT}.$$

Отрицательное значение ΔV_{II}^{\ddagger} обусловлено тем, что объем активированного комплекса меньше объема исходных веществ, а из этого следует, что константа скорости полимеризации растет



с увеличением давления. Для большинства мономеров $\Delta V_{\text{п}}^{\ddagger}$ находится в пределах от -15 до -20 см³/моль. Однако ее составляющие изменяются с давлением по-разному. При полимеризации в присутствии инициаторов $\Delta V_{\text{расп}}^{\ddagger}$ — величина положительная, так как их распад — реакция мономолекулярная, сопровождающаяся увеличением объема при переходе в активированный комплекс. Так, при повышении давления от 0,1 до 150 мПа константа скорости распада динитрила азодиизомаэляной кислоты уменьшается примерно на 30%. Соответствующая стадии роста $\Delta V_{\text{р}}^{\ddagger}$ — величина отрицательная, так как относится к бимолекулярным реакциям, сопровождаемым уменьшением объема при переходе к активированному комплексу. Например, при полимеризации стирола $\Delta V_{\text{р}}^{\ddagger} = -13,4$ см³/моль.

Несмотря на бимолекулярный характер обрыва цепи, идущего с уменьшением объема в переходном состоянии, $\Delta V_{\text{о}}^{\ddagger} > 0$; это связано с тем, что обрыв цепи лимитируется диффузией и уменьшение $k_{\text{о}}$ с ростом давления обусловлено повышением вязкости реакционной системы.

Более сложным образом влияет давление на молекулярную массу; анализ этого влияния обычно проводят в рамках уравнений (3.36) и Вант-Гоффа, рассматривая изменение с давлением каждой из констант.

3.1.6. Радикальная полимеризация на глубоких степенях превращения

Рассмотренные в п. 3.1.3 кинетические закономерности радикальной полимеризации характерны для неглубоких степеней превращения мономера в полимер (10–15%), в то время как в промышленности стремятся проводить синтез полимеров с максимальной конверсией. При увеличении конверсии в полимеризационной системе происходят значительные изменения состава и физических свойств, которые существенно отражаются на кинетике процесса и на характеристиках образующегося полимера.

Прежде всего возрастает вязкость реакционной смеси, что ограничивает диффузионную подвижность реагирующих частиц. Если образующийся полимер растворим в собственном мономере (гомофазная полимеризация в массе), то обычно выделяют четыре стадии полимеризационного процесса. При низких значениях конверсии (рис. 3.8, а, стадия I) скорость процесса описывается уравнениями кинетики идеальной полимеризации, при этом молекулярная масса полимера практически не изменяется. Несмотря на постоянство скорости иницирования (стадия II), наблюда-



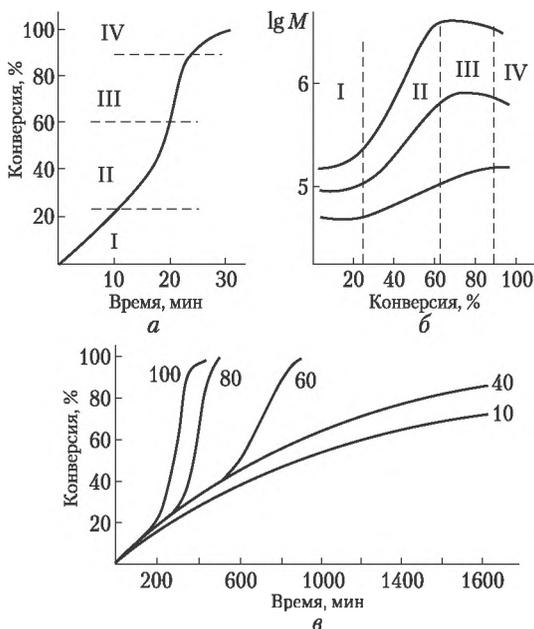


Рис. 3.8. Полимеризация метилметакрилата в массе при 80°C (а, б) и в растворе в бензоле при 50°C и различных концентрациях мономера (в):

а, в — изменение конверсии во времени (на *в* цифры у кривых обозначают концентрацию мономера в бензоле, %); *б* — изменение молекулярной массы различного усреднения с конверсией. Инициатор — пероксид бензоила

ются ускорение процесса и существенное увеличение молекулярной массы полимера. Затем ускорение прекращается, но скорость продолжает оставаться высокой, так же как и молекулярная масса (стадия III). Замедление процесса (стадия IV) вызвано как истощением мономера, так и причинами физико-химического характера (приближение к $[M]_к$, твердение системы).

Исходя из общих положений, следовало ожидать уменьшения скорости полимеризации с увеличением продолжительности процесса, так как при этом происходит постоянное понижение концентрации мономера и инициатора. Однако многие реакции полимеризации (как и приведенный на рис. 3.8 пример полимеризации метилметакрилата) характеризуются увеличением скорости полимеризации по мере образования полимера. Это явление получило название **гель-эффекта**.

Причина гель-эффекта заключается в резком увеличении вязкости реакционной смеси при углублении полимеризации. С повышением вязкости уменьшаются скорости как роста, так и обры-



ва цепи, но уменьшение скорости обрыва происходит в существенно большей степени. Для обрыва цепи необходимо сближение и взаимодействие двух макрорадикалов, тогда как при росте цепи взаимодействуют один макрорадикал и одна маленькая подвижная молекула мономера. Поэтому высокая вязкость системы прежде всего сказывается на обрыве цепи. Это иллюстрируют приведенные в табл. 3.13 данные по фотохимической полимеризации метилметакрилата в массе при 22,5°C.

Таблица 3.13

Данные по фотохимической полимеризации метилметакрилата в массе при 22,5°C

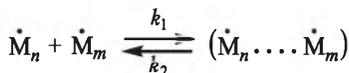
Конверсия, %	k_p , л/(моль·с)	$k_o \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	$k_p/k_o^{0,5} \cdot 10^2$
1	384	442	5,78
10	234	273	4,58
20	367	72	8,81
30	303	14	25,50
40	368	9	38,90
50	258	4	40,60
60	74	0,5	33,20

Из данных табл. 3.13 следует, что k_p изменяется несущественно, до степени превращения примерно 50%, в то время как k_o уменьшается почти на два порядка. Было замечено, что на заключительных этапах полимеризации возрастает и время жизни радикалов с 0,1–10 до 200 с.

То, что причиной гель-эффекта является повышение вязкости полимеризующейся системы, подтверждает рис. 3.8, в, где приведены кинетические кривые полимеризации раствора метилметакрилата в бензоле различной концентрации: в 10–40%-ных растворах автоускорения на глубоких степенях превращения (т.е. гель-эффекта) не наблюдается. Повышение температуры или увеличение концентрации инициатора смещает начало автоускорения в сторону более высоких значений конверсии.

Строго говоря, обрыв цепи лимитируется диффузией на всех стадиях полимеризации, в том числе и начальных (см. п. 3.1.2). Выделяют три основные стадии реакции обрыва:

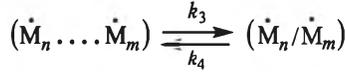
1) поступательная диффузия двух растущих макрорадикалов навстречу друг другу:



А



2) перегруппировка сегментов сблизившихся макрорадикалов, обеспечивающая возможность взаимного контакта активных центров:



Б

3) химическое взаимодействие двух концевых радикалов:



Б

Так как последняя реакция протекает очень быстро, то $k \gg k_4$ и при стационарных концентрациях промежуточных продуктов А и Б скорость реакции обрыва может быть представлена уравнением

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 [M^*]^2}{k_2 + k_3}. \quad (3.47)$$

При медленной поступательной диффузии $k_3 \gg k_2$ (или k_1) и выражение (3.47) можно упростить:

$$w_0 = k_1 [M^*]^2 w. \quad (3.48)$$

В случае медленного сегментального движения $k_2 \gg k_3$ (или $k_1 \gg k_3$) уравнение (3.47) преобразуется к виду

$$w_0 = \frac{k_1 k_3 [M^*]^2}{k_2}. \quad (3.49)$$

Экспериментально установлено, что при полимеризации метилметакрилата скорость реакции обрыва цепи лимитируется сегментальной диффузией, т.е. может быть описана уравнением (3.49).

В настоящее время не существует строгих соотношений, показывающих зависимость кинетических параметров процесса полимеризации при глубоких степенях превращения от вязкости системы. Для полимеризации некоторых мономеров (винилацетат, метилметакрилат) получены эмпирические зависимости вида

$$k_p^0/k_p = A + B(\eta/\eta_0) \quad \text{или} \quad k_o^0/k_o = A' + B'(\eta/\eta_0),$$

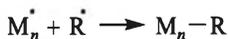
где η — вязкость; A, B, A', B' — константы для каждого полимера (индекс «0» в обозначении констант или вязкости реакционной массы относится к конверсии, близкой к нулю).

Вследствие гелевого эффекта в реакциях гомогенной полимеризации часто наблюдаются отклонения от обычной зависимости $w \sim [In]^{0.5}$



(см. уравнение (3.16)) и показатель степени при концентрации инициатора колеблется между 0,5 и 1.

Экспериментально было установлено, что в процессе полимеризации стирола в присутствии полимера, увеличивающего вязкость реакционной смеси, при высоких конверсиях скорость полимеризации зависит от $[M]^2$ и $[In]^{0,3}$. Это подтверждает то, что обрыв цепи в высоковязких средах осуществляется также и в результате взаимодействия растущих макрорадикалов с первичными (инициирующими) радикалами:



На глубоких степенях превращения практически все кинетические параметры оказываются переменными, что в какой-то степени и учитывает теория гель-эффекта. Однако она совершенно не учитывает возрастающих на завершающих этапах процесса реакций передачи цепи на мономер и особенно на полимер.

Структурные изменения в полимеризующейся системе при глубоких степенях превращения могут быть связаны с взаимным проникновением сжатых до Θ -размеров клубков макромолекул, их перепутыванием, образованием сетки физических узлов (зацеплений) — все это также может быть причиной повышения вязкости и явления автоускорения.

Некоторые полимеры, синтезируемые радикальной полимеризацией в массе (без растворителя), при определенной конверсии выделяются из раствора в мономере — такие полимеризационные системы получили название *гетерофазных*. Например, полимеризация винилхлорида, тетрафторэтилена, этилена и других мономеров является гетерофазной. Возможна она и при осуществлении процесса в растворителе или его смеси с осадителем. Характерной особенностью гетерофазной полимеризации также является автоускорение; конверсия, при которой оно проявляется, зависит от физических и химических свойств среды (для акриловой кислоты данная конверсия составляет 2–3%, для акрилонитрила — 20%, для винилхлорида — 40%).

Так же как и в случае гель-эффекта при гомофазной полимеризации, в период автоускорения в гетерофазной полимеризации с конверсией возрастает степень полимеризации образующегося полимера, а молекулярно-массовое распределение имеет, как правило, мультимодальный характер, обусловленный формированием макромолекул в двух фазах: в выпавшем в осадок и набухшем в мономере полимере и в фазе разбавленного раствора полимера в собственном мономере.

Согласно *окклюзионной теории гетерофазной полимеризации* по мере образования полимера и выпадения его в осадок происхо-



дит захват (окклюзия) макрорадикалов твердой полимерной фазой, что и обуславливает понижение константы скорости обрыва цепи и в итоге — увеличение общей скорости процесса. Из этой теории вытекает, что автоускорение определяется объемом выпавшего полимера.

В теории иммобилизованной поверхности полагают, что определяющим в ускорении гетерофазной полимеризации является возрастание поверхности образующейся полимерной фазы. Легкость передачи цепи на полимер приводит к образованию закрепленных на полимерной фазе макрорадикалов, практически не способных к бимолекулярному обрыву, но участвующих в реакции роста. В рамках этой теории общая скорость полимеризации может быть представлена уравнением

$$w = k[\text{In}]^{0.5}[\text{M}](1 + k'[\text{P}]^{2/3}[\text{M}]), \quad (3.50)$$

где k и k' — постоянные, зависящие от констант скоростей элементарных реакций; $[\text{P}]$ — количество полимера в единице объема.

Теория иммобилизованной поверхности хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными при полимеризации винилхлорида, акрилонитрила и этилена.

3.1.7. Регулирование и ингибирование радикальной полимеризации

При введении в мономер, который полимеризуется по радикальному механизму, веществ, способных реагировать с иницирующими или растущими радикалами, может наблюдаться или замедление, или полное прекращение полимеризации. В соответствии с этим вводимые вещества могут быть или замедлителями, или ингибиторами полимеризации.

Если вводимое в полимеризующуюся систему вещество АВ реагирует с иницирующими радикалами (R^*)

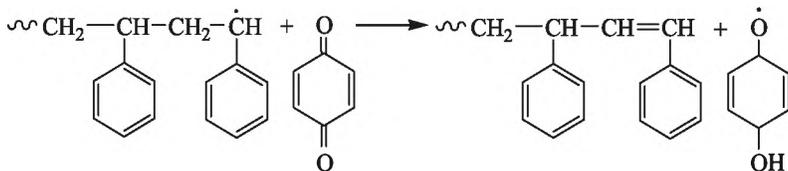


или с растущими радикалами ($\sim\text{R}^*$) с образованием радикалов B^* , не способных иницировать полимеризацию исходного мономера, то вещество АВ является **ингибитором**. При этом радикалы B^* могут взаимодействовать с иницирующими и растущими радикалами с обрывом цепи.

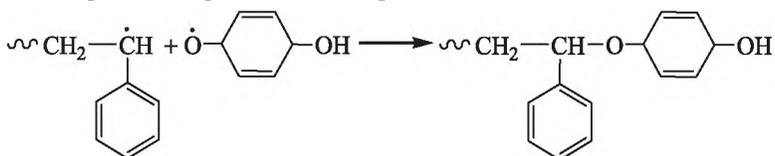
В качестве примера можно привести ингибирование полимеризации стирола гидрохиноном. Истинным ингибитором в этом случае является продукт окисления гидрохинона — бензохинон,



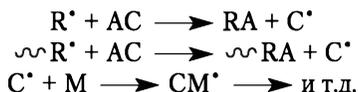
реагирующий с иницирующим и растущим радикалами с образованием радикала семихинона:



Из-за сопряжения неспаренного электрона с π -электронами бензольного кольца радикал семихинона малоактивен и не иницирует полимеризацию стирола, хотя и реагирует с растущим полистирольным радикалом, обрывая цепь:



Наибольшим ингибирующим эффектом обладают соединения, реагирующие с иницирующими радикалами; это прежде всего свободные радикалы, активность которых мала, чтобы иницировать полимеризацию, но достаточна, чтобы реагировать с иницирующими радикалами. Примером такого свободного радикала является трифенилметильный радикал $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$. *Замедлителем* является вещество, реагирующее с иницирующими и растущими радикалами с образованием новых радикалов, отличающихся пониженной активностью, но все же способных в какой-то мере иницировать полимеризацию исходного мономера:



Однако такие радикалы легче реагируют с растущими макро-радикалами, что приводит к понижению средней степени полимеризации образующегося полимера.

Вещество может быть или ингибитором, или замедлителем в зависимости от природы полимеризующегося мономера. Так, бензохинон, ингибирующий полимеризацию стирола, является замедлителем для метилметакрилата.

Если при добавлении какого-либо вещества к полимеризуемому мономеру скорость образования неактивных радикалов или скорость обрыва кинетической цепи значительно больше скорости роста цепи, то добавленное вещество является ингибитором. До тех пор пока ингибитор не израсходуется, полимеризация не



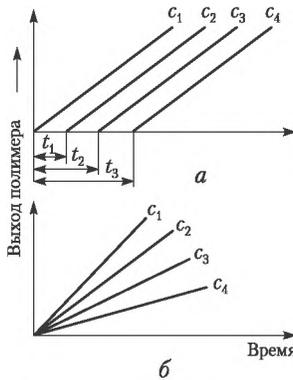


Рис. 3.9. Изменение выхода полимера во времени с добавками ингибитора (а) и замедлителя (б). Концентрация добавок: $c_1 = 0, c_2 < c_3 < c_4$

происходит, но после исчерпания ингибитора она начнет протекать с такой же скоростью, как и без него (рис. 3.9, а). Время от момента внесения ингибитора в мономер до начала полимеризации называют индукционным периодом $t_{\text{инд}}$, который прямо пропорционален концентрации ингибитора.

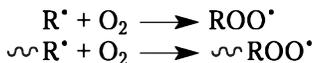
Так как одна молекула ингибитора реагирует с одним радикалом, то, зная концентрацию ингибитора и продолжительность индукционного периода, можно определить среднюю скорость образования инициирующих радикалов:

$$w_{\text{и}} t_{\text{инд}} = [\text{Инг}], \quad \text{или} \quad w_{\text{и}} = \frac{[\text{Инг}]}{t_{\text{инд}}}, \quad (3.51)$$

где $[\text{Инг}]$ — концентрация ингибитора.

При добавлении замедлителя полимеризации индукционный период отсутствует, но скорость процесса тем меньше, чем выше концентрация замедлителя (рис. 3.9, б).

В некоторых случаях наблюдаются одновременно и ингибирующий, и замедляющий эффекты добавленного вещества: это становится очевидным, если после индукционного периода скорость полимеризации оказывается ниже, чем при полимеризации чистого мономера в тех же условиях. Кислород может быть ингибитором (полимеризация стирола в эмульсии в присутствии персульфата калия) или инициатором (полимеризация этилена под высоким давлением, фотополимеризация стирола) — все определяется активностью образующихся при взаимодействии кислорода с инициирующими или растущими радикалами пероксидных радикалов:



Пероксидные радикалы типа ROO^{\cdot} в зависимости от их активности и природы исходного мономера могут ингибировать полимеризацию или замедлять ее.

Замедлителями полимеризации могут быть и растворители, в которых осуществляют процесс. В промышленности широко используют такие регуляторы полимеризации, как первичные и третичные меркаптаны, дисульфиды и галогенуглеводороды. Эти вещества при взаимодействии с растущими радикалами образуют вторичные радикалы с высокой активностью, участвующие в продолжении кинетической цепи (см. п. 3.1.4); их роль сводится к регулированию молекулярной массы образующихся полимеров.

3.1.8. Молекулярно-массовое распределение при радикальной полимеризации

Изменение молекулярной массы в процессе полимеризации имеет сложный характер (см. рис. 3.8, б); это же в полной мере относится и к молекулярно-массовому распределению (ММР). Сравнительно просто можно оценить ММР на начальной стадии радикальной полимеризации, когда размер образующихся цепей не зависит от степени превращения мономера, а основные кинетические параметры практически постоянны.

Все элементарные стадии радикальной полимеризации (иницирование, рост, обрыв и передача цепи) являются вероятностными. Действительно, образующийся при иницировании радикал может либо с определенной вероятностью q присоединить к себе молекулу мономера, либо с вероятностью $(1 - q)$ прекратить рост с помощью обрыва или передачи цепи. Тогда вероятность f_x появления кинетической цепи длиной (степенью полимеризации) x равна

$$f_x = q^{x-1}(1 - q), \quad (3.52)$$

при этом параметр q связан со скоростями реакций роста w_p , обрыва w_o и передачи цепи $w_{\text{пер}}$ соотношением

$$q = \frac{w_p}{w_o + w_{\text{пер}} + w_p}. \quad (3.53)$$

Если обрыв цепи в системе протекает только диспропорционированием, то f_x выражает числовую долю «мертвых» макромолекул. Следовательно, среднечисловая x_n и среднемассовая x_w степени полимеризации равны следующему:

$$x_n = \sum_0^x (f_x x) = \frac{1}{1 - q}; \quad (3.54)$$

$$x_w = \frac{\sum_0^x (x^2 f_x)}{\sum_0^x (x f_x)} = \frac{1+q}{1-q}. \quad (3.55)$$

В случае высоких степеней полимеризации ($x_n \gg 1$ и $q \rightarrow 1$) f_x имеет вид

$$f_x = (1-q)e^{-(1-q)x}, \quad (3.56)$$

а отношение $x_w/x_n = 1+q$ при $q \rightarrow 1$ равно 2.

Уравнение (3.56) отражает наиболее вероятное распределение ММР, называемое также *распределением Флори*.

В случае рекомбинации макрорадикалов аналогичным образом можно получить числовую функцию распределения «мертвых» макромолекул f'_x :

$$f'_x = x(1-q)^2 e^{-(1-q)x}; \quad (3.57)$$

$$x_n = \frac{2}{1-q}; \quad (3.58)$$

$$x_w = \frac{2+q}{1-q}. \quad (3.59)$$

Тогда из уравнений (3.58) и (3.59) следует, что при рекомбинационном обрыве цепи и $q \rightarrow 1$ отношение $x_w/x_n = 1,5$. Если полимерные молекулы образуются в результате различных реакций обрыва (т.е. и диспропорционирования, и рекомбинации), то распределение по размерам находят соответствующим суммированием обеих функций распределения.

Приведенные выше уравнения характеризуют мгновенное распределение, которое формируется в данный момент, соответствующий данной конверсии. Через какой-то промежуток времени изменяются концентрации реагентов, константы элементарных реакций, и формирующееся в этот момент времени ММР будет уже другим. В общем случае ММР полимера является суммой «мгновенных» распределений фракций, образованных в различные моменты времени (интервалы концентраций). Формально ММР может быть описано с помощью некоторых аналитических функций: γ -распределения (распределение Шульца), логарифмически нормального распределения (распределение Лансинга — Крамера) или с помощью моментов Q_k -функции распределения по молекулярным массам:

$$Q_k = \sum_{x=1}^{\infty} M_0^k x^k f_n(x); \quad (3.60)$$



$$f_n = \int_0^p f_n^* dp, \quad (3.61)$$

где $k = 0, 1, 2, 3$ и т.д.; x — степень полимеризации; f_n — накопленная функция распределения; f_n^* — мгновенная функция распределения, характеризующая полимер, который образуется в интервале конверсий от p до $p + \Delta p$; p — конверсия.

Первые четыре момента ($k = 0, 1, 2$ и 3) имеют простой физический смысл и связаны с экспериментально измеряемыми величинами среднечисловой M_n , среднемассовой M_w и z -средней M_z молекулярных масс соотношениями

$$Q_0 = p/M_n; \quad Q_1 = pM_0; \quad Q_2 = p/M_w; \quad Q_3 = pM_w M_z, \quad (3.62)$$

где M_0 — молекулярная масса мономера.

В простейших случаях полимеризации для распределения Шульца и логарифмически нормального распределения получено соответственно

$$M_z/M_n = 2 - M_n/M_w; \quad (3.63)$$

$$M_w/M_n = M_z/M_w. \quad (3.64)$$

Для квазистационарной схемы радикальной полимеризации в аппарате идеального смешения, когда концентрации всех веществ реакционной смеси по объему одинаковы, выведена система дифференциальных уравнений материального баланса [9]. Эта система была преобразована в систему уравнений для моментов, которая имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_0}{dp} &= \frac{M_0}{v} \left[1 - \gamma \frac{k_0 Y_0}{\lambda} \right]; \quad \frac{dQ_1}{dp} = M_0; \\ \frac{dQ_2}{dp} &= 2vM_0 \left[1 + \gamma \frac{k_0 Y_0}{\lambda} \right]; \quad \frac{dQ_3}{dp} = 6v^2 M_0 \left[1 + 2\gamma \frac{k_0 Y_0}{\lambda} \right], \end{aligned} \quad (3.65)$$

где $v = k_p[M]/\lambda$ — длина кинетической цепи ($v \gg 1$; $\lambda = k_m[M] + k_s[S] + k_n[In] + k_0 Y_0$; $k_0 = k_{0,d} + k_{0,p}$; Y_0 — средняя концентрация радикалов; $k_{0,d}$ и $k_{0,p}$ — константы скорости обрыва цепи диспропорционированием и рекомбинацией; $\gamma = k_{0,p}/(k_{0,p} + k_{0,d})$; k_m, k_s, k_n — константы скорости передачи цепи на мономер, агент передачи и инициатор соответственно.

Система дифференциальных уравнений (3.65) для моментов позволяет рассчитать значения M_n, M_w и M_z , если известны константы скоростей элементарных реакций и концентраций реагентов. Эта система связывает изменение моментов ММР разной степени усреднения с глубиной превращения мономера при ради-

кальной полимеризации. Как следует из соотношений (3.65), характер и скорость изменения моментов распределения определяются соотношением констант скоростей элементарных реакций и доли реакции рекомбинационного бирадикального обрыва.

В случае обрыва цепи путем диспропорционирования ($\gamma = 0$) система уравнений (3.65) приобретает более простой вид¹:

$$\frac{dQ_0}{dp} = \frac{M_0}{v}; \quad \frac{dQ_2}{dp} = 2vM_0; \quad \frac{dQ_3}{dp} = 6v^2M_0. \quad (3.66)$$

При обрыве цепи рекомбинацией двух радикалов ($\gamma = 0,5$) уравнения (3.65) могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_0}{dp} &= \frac{M_0}{v} \left[1 - \frac{k_{o,p}Y_0}{\lambda} \right]; & \frac{dQ_2}{dp} &= 2vM_0 \left[\frac{k_{o,p}Y_0}{\lambda} \right]; \\ \frac{dQ_3}{dp} &= 6v^2M_0 \left[1 + 2 \frac{k_{o,p}Y_0}{\lambda} \right]. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Системы уравнений (3.66) и (3.67) позволяют, если известны конверсия и изменение с ней моментов ММР (все эти параметры могут быть определены экспериментально), рассчитать константы элементарных химических реакций в процессе радикальной полимеризации и проследить их изменение с конверсией, что бы-

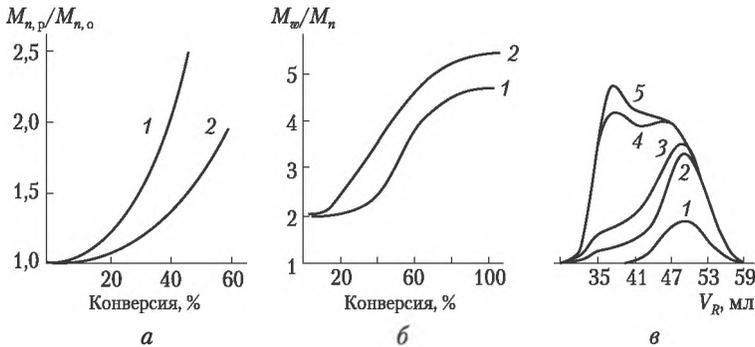


Рис. 3.10. Зависимость $M_{n,p}/M_{n,0}$ (а) и M_w/M_n (б) от конверсии, а также изменение кривых ГПХ (в) в процессе полимеризации метилметакрилата в массе при 70°C (1а, 1б, 1в) и 90°C (2а, 2б). Инициатор — динитрил азодизомасляной кислоты; $M_{n,p}$ и $M_{n,0}$ — среднечисловые молекулярные массы при конверсии p и $p \rightarrow 0$ (в начале полимеризации); значения конверсии на в, %:

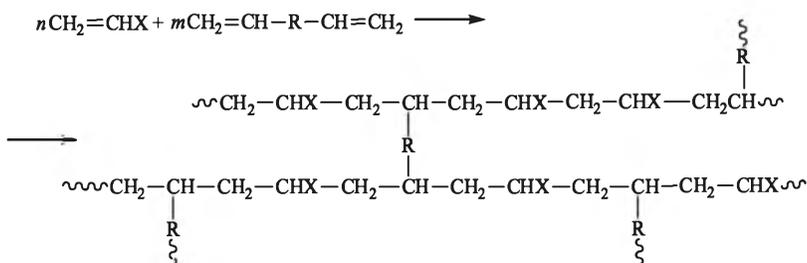
1 — 12; 2 — 38; 3 — 48; 4 — 83; 5 — 90

¹ Производная первого момента dQ_1/dp исключена из систем (3.66) и (3.67), так как она не зависит от v и λ .

вадет трудно осуществить при обычном кинетическом анализе. Приведенные в качестве примера на рис. 3.10 изменения молекулярных масс и ММР полиметилметакрилата свидетельствуют как об увеличении молекулярной массы с ростом степени превращения, так и о значительном повышении коэффициента полидисперсности M_w/M_n . С ростом конверсии часто наблюдается и переход от унимодального ММР к бимодальному (см. рис. 3.10, в), причем второй максимум к концу процесса полимеризации метилметакрилата становится основным, определяющим общее ММР.

3.1.9. Полимеризация мономеров с двумя и более ненасыщенными связями

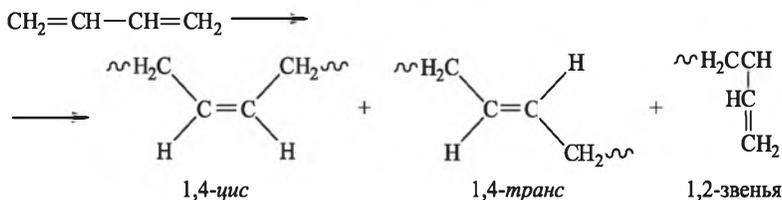
При полимеризации мономеров с одной ненасыщенной связью или сопряженных диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен) образуются линейные полимеры (в случае отсутствия реакций передачи цепи на полимер). Если же исходный мономер содержит две двойные связи или более, способные реагировать независимо друг от друга, то при полимеризации такого мономера или его совместной полимеризации с мономером, содержащим одну двойную связь, будут образовываться полимеры пространственного или сетчатого строения (их называют также трехмерными или сшитыми). В общем случае схему образования трехмерного полимера можно представить в следующем виде:



Ненасыщенных соединений с двумя и более изолированными двойными связями известно много. К ним относятся ди- и поливинильные соединения ароматических углеводородов (*o*-, *m*- и *p*-дивинилбензолы, 4,4'-дивинилдифенил, 1,3,5-тривинилбензол), эфиры многоатомных спиртов и ненасыщенных карбоновых кислот (диметакриловые эфиры этиленгликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля, тетраметакриловый эфир пентаэритрита), эфиры ненасыщенных спиртов и поликарбоновых кислот (дивиниловый эфир себациновой кислоты, диаллиловый эфир адипиновой кислоты) и другие соединения аналогичного типа.



Полимеры трехмерного строения образуются также на основе линейных полимеров, содержащих ненасыщенные связи в основной цепи или в составе боковых радикалов. Указанные двойные связи могут полимеризоваться в более жестких условиях, чем те, в которых происходило образование основного линейного полимера. Так, радикальная полимеризация бутадиена-1,3 может происходить в интервале температур от -20 до 233°C с образованием в составе основной цепи трех типов основных звеньев:



Относительное содержание этих звеньев зависит от температуры полимеризации, особенно соотношение 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев:

- при $T = -20^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 6%; 1,4-транс-звеньев — 77%; 1,2-звеньев — 17%;
- при $T = -10^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 9%; 1,4-транс-звеньев — 74%; 1,2-звеньев — 17%;
- при $T = 20^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 22%; 1,4-транс-звеньев — 58%; 1,2-звеньев — 20%;
- при $T = 100^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 28%; 1,4-транс-звеньев — 51%; 1,2-звеньев — 21%;
- при $T = 175^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 37%; 1,4-транс-звеньев — 43%; 1,2-звеньев — 20%;
- при $T = 233^{\circ}\text{C}$ содержание 1,4-цис-звеньев составляет 43%; 1,4-транс-звеньев — 39%; 1,2-звеньев — 18%.

Двойные связи в основной или боковых цепях полибутадиена примерно в 100–150 раз менее активны в радикальной полимеризации, и образование полимеров трехмерного строения на основе полибутадиена (сшивание, вулканизация) происходит в более жестких условиях при температуре выше 150°C в присутствии специальных вулканизирующих веществ (чаще всего серы и ее соединений).

Реакционноспособные двойные связи могут входить и в состав гетероцепных полимеров, например как в случае полиэфиров fumarовой или малеиновой кислот. Образование трехмерных полимеров в результате реакций линейных полимеров с участием двойных связей в основных или боковых цепях подчиняется закону случая.



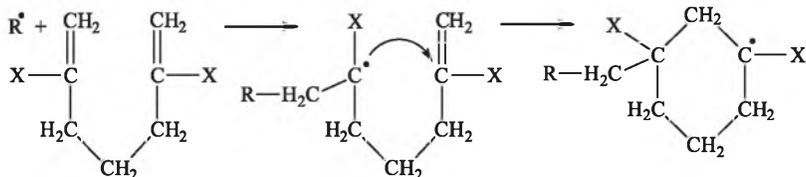
Введем следующие обозначения: α — доля основных звеньев, которые могут принимать участие в образовании поперечных связей между линейными цепями; \bar{x} — средняя степень полимеризации; p — степень завершенности реакции. Функциональность макромолекулы тогда будет равна αp ; степень завершенности реакции p представляет собой долю реакционноспособных групп, прореагировавших с образованием поперечных связей, от общего числа групп.

Образование полимера трехмерного строения с минимальным числом поперечных связей приводит к потере полимером растворимости — полимер переходит в так называемое гелеобразное состояние, в гель. Образование геля происходит тогда, когда на каждую линейную макромолекулу исходного полимера сформируется одна поперечная связь. Степень завершенности реакции, при которой в системе появляется гель трехмерного полимера (независимо от того, происходит ли полимеризация мономера с двумя или более ненасыщенными связями или образование поперечных связей в линейном полимере), называют критической степенью завершенности $p_{кр}$ или точкой гелеобразования. Следовательно, гель образуется при достижении условия

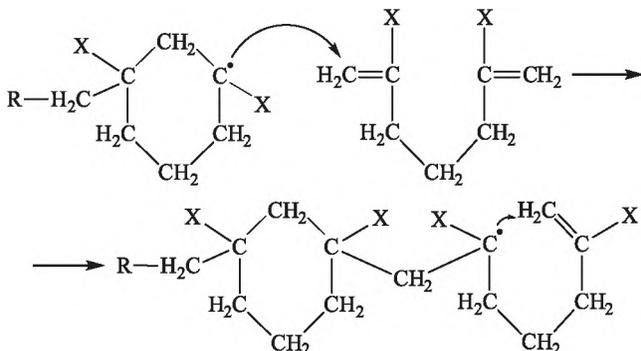
$$\alpha p_{кр} \bar{x} = 1. \quad (3.68)$$

Параметры, характеризующие строение полимерных сеток, рассмотрены в п. 1.1.2. Следует отметить, что степень завершенности реакции при структурировании линейного полимера никогда не достигает единицы, так как часть реакционноспособных групп оказывается внутри «ячеек» образовавшейся сетчатой структуры и не может взаимодействовать с другими группами вследствие диффузионных ограничений, накладываемых трехмерной сеткой.

Циклическая полимеризация. Образование нерастворимых и неплавких полимеров при радикальной полимеризации ненасыщенных соединений, содержащих две изолированные двойные связи или более, происходит не всегда. В случае некоторых мономеров с двумя изолированными двойными связями, особенно при полимеризации в растворе, практически при полной завершенности реакции по ненасыщенным связям удается получить растворимые в органических растворителях полимеры. Например, при полимеризации α, α' -дизамещенных производных гептадиена-1,6 процесс протекает по схеме циклополимеризации:

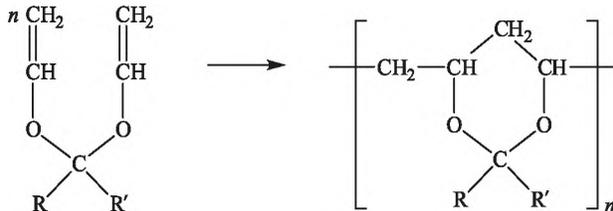


Циклический радикал реагирует со следующей молекулой диена:

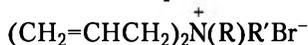


В результате последовательного внутримолекулярного замыкания цикла при взаимодействии радикала с новыми молекулами мономера образуется линейный полимер, макромолекулы которого построены из соединенных метиленовыми мостиками алифатических циклов, причем этих циклов в составе исходного мономера не было.

К полимеризации с образованием циклов в структуре макромолекул способны также дивинилацетали ($R = H$, R – органический радикал), дивинилкетали (R и R – органические радикалы):



Полимеры с циклами в цепи можно синтезировать на основе диаллильных производных четвертичного аммония



а также элементоорганических диаллильных соединений



где M – фосфор, кремний, германий, олово.

Как следует из приведенных примеров, образование циклоцепных полимеров на основе диенов происходит, если при этом формируются ненапряженные 6-членные циклы.

Образование циклических структур возможно и в составе трехмерных полимеров: следствием этого будет являться превы-



шение экспериментально определенных значений $p_{кр}$ над вычисленными по уравнению (3.68). Следует также отметить, что в большинстве случаев циклополимеризации всегда образуется некоторая доля трехмерного сетчатого полимера.

3.1.10. Радикальная полимеризация в массе и в растворе

По фазовому состоянию реакционных систем, в которых осуществляют полимеризацию мономера по радикальному механизму, процессы разделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная полимеризация может протекать в массе мономера (без растворителя) или в растворителе, при этом выделения полимера из реакционной системы не происходит — на всех стадиях она остается гомогенной. Рассмотренные выше кинетические, термодинамические и другие закономерности относились к гомогенной радикальной полимеризации. В ряде случаев при гомогенной полимеризации некоторых мономеров по мере протекания процесса наблюдается постепенное выпадение полимера в отдельную фазу из раствора в мономере или в растворителе и система формально становится гетерогенной; однако, учитывая характер начальных стадий, такие процессы относят к гомогенным.

Гетерогенную полимеризацию осуществляют двумя основными способами — в суспензии и в эмульсии, причем эмульсионная полимеризация является одним из основных способов получения крупнотоннажных промышленных полимеров (каучуки, поливинилхлорид, полистирол, акриловые полимеры и др.). Основные закономерности эмульсионной полимеризации будут рассмотрены в п. 3.1.11.

Полимеризация в массе (в блоке) — простейший способ полимеризации чистого мономера, при котором не происходит загрязнения образующегося полимера побочными продуктами. Однако вследствие сильного повышения вязкости реакционной системы на ранних стадиях процесса и его экзотермичности, а также из-за автоускорения (гель-эффект) сильно затруднен отвод теплоты из зоны реакции. В результате даже при незначительном объеме полимеризуемого мономера могут возникать локальные перегревы, которые приводят к деструкции полимера, его потемнению и изменению других свойств. Кроме того, возрастает роль реакций передачи цепи на полимер, что вместе с деструктивными процессами способствует формированию более широкого молекулярно-массового распределения.

Поэтому полимеризацию в массе применяют ограниченно при полимеризации этилена, стирола и метилметакрилата. Так, поли-



меризацию этилена под давлением 100–300 МПа и температуре 190–250°C проводят в реакторах трубчатого типа с конверсией мономера за один цикл 18–20%.

При полимеризации стирола и метилметакрилата отвод теплоты осуществляют в две стадии: сначала при обычных условиях (80°C) проводят полимеризацию мономеров в массе до степени превращения в полимер 20–40%, получая форполимер – раствор полимера в мономере. В случае полистирола вторую стадию проводят в колоннах непрерывного действия с постепенным повышением температуры сверху вниз и выгрузкой готового полимера снизу; конверсия при этом достигает 98–100%. Частично заполимеризованный метилметакрилат заливают в формы и полимеризуют с постепенным повышением температуры, получая изделия заданной формы.

Полимеризация в растворе позволяет устранить главный недостаток блочной полимеризации – местные перегревы, поскольку выделяющаяся теплота идет на нагревание и частичное испарение растворителя, а также легче отводится вследствие лучшего перемешивания менее вязкой реакционной массы.

Так как средняя степень полимеризации образующегося полимера пропорциональна концентрации мономера (см. уравнения (3.22) и (3.23)):

$$\bar{x} = \frac{k}{k_t} = \frac{[M]}{[In]^{0,5}},$$

а при разбавлении растворителем величина $[M]$ уменьшается, то при полимеризации в растворе следует ожидать образования полимера с меньшей молекулярной массой, чем при осуществлении процесса в массе. Одновременно падает и скорость полимеризации (см. уравнение (3.16)).

При полимеризации в растворе средняя степень полимеризации может уменьшаться вследствие передачи цепи через растворитель (см. п. 3.1.4).

Полимеризацию в растворе по радикальному механизму в промышленности используют для синтеза поливинилацетата, для полимеризации акрилонитрила в N,N-диметилформамиде или водных растворах некоторых солей (роданидов). Основной причиной, сдерживающей применение полимеризации в растворе (кроме отмеченных выше), является необходимость использования растворителей (часто высокой чистоты) и их регенерации, а также затруднения, возникающие при выделении полимера из раствора.



3.1.11. Радикальная гетерофазная полимеризация¹

По фазовому состоянию исходной системы гетерофазные процессы радикальной полимеризации можно разделить на два типа:

- 1) исходная система однофазная;
- 2) исходная система состоит не менее чем из двух фаз.

В первом типе процесса подвергают полимеризации мономер или его раствор, а образующийся полимер выпадает в гетерофазу вследствие нерастворимости в собственном мономере или использованном растворителе. Этот случай относят к так называемой осадительной полимеризации.

Если в исходной однофазной системе присутствует поверхностно-активное вещество (ПАВ), то образующиеся на первой стадии микрочастицы полимера, сорбируя молекулы ПАВ, стабилизируются.

Дальнейшая полимеризация, получившая название *дисперсионной*, протекает в наружном слое частиц дисперсии, куда диффундирует из раствора мономер.

Во втором типе гетерофазных процессов исходная система обычно состоит из двух фаз — мономера (дисперсионная фаза) и несмешивающейся с ним жидкости (дисперсионная среда). В одной из фаз должны находиться инициатор и ПАВ. Этот тип гетерофазной полимеризации включает в себя три варианта осуществления процесса: суспензионный, затравочный и эмульсионный.

Суспензионная полимеризация (гранульная, бисерная) — разновидность гетерофазной полимеризации. В этом случае мономер с растворенным в нем инициатором диспергируют в воде в виде мелких капель диаметром 0,01–0,5 см, стабилизируя их введением в воду стабилизатора (поливиниловый спирт, желатин, метилцеллюлоза, каолин, силикат магния, гидроксид алюминия и т.п.).

При полимеризации в суспензии каждую каплю мономера можно рассматривать как изолированный микроблок, из которого теплота полимеризации легко отводится к дисперсионной среде. Это позволяет проводить полимеризацию больших объемов мономера в одном реакционном аппарате. Основные кинетические и термодинамические закономерности суспензионной полимеризации те же, что и при полимеризации в массе.

К недостаткам суспензионной полимеризации относятся загрязнение полимера остатками стабилизатора и необходимость промывки и сушки гранул образовавшегося полимера.

¹ Раздел написан при участии проф. И. А. Грицковой.



Затравочная полимеризация — проведение процесса с использованием добавок заранее полученной эмульсии какого-то полимера, который нерастворим в полимеризуемом мономере. Этот вид гетерофазной полимеризации не получил широкого распространения и его чаще применяют в научных исследованиях.

Эмульсионная полимеризация — один из основных промышленных процессов получения многих крупнотоннажных полимеров. Некоторые закономерности этого процесса рассмотрены ниже. Основные же различия всех вышеперечисленных процессов гетерофазной полимеризации заключаются в механизмах формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), которые могут образовываться из мицелл ПАВ, капель микроэмульгированного мономера, а также из выделяющихся в отдельную фазу частиц полимера.

В наиболее простом случае реакционная система в эмульсионной полимеризации содержит дисперсионную среду (обычно вода), мономер (30–60% от массы дисперсионной среды), эмульгатор (поверхностно-активное вещество) и инициатор радикальной полимеризации. В эмульсионной полимеризации кроме указанных основных компонентов могут быть также использованы регуляторы и буферные вещества для поддержания постоянным значения pH среды.

Наиболее часто в качестве эмульгаторов используют соли щелочных металлов и жирных кислот (мыла), а также соли ароматических и алифатических сульфокислот. Кроме указанных ионогенных ПАВ в эмульсионной полимеризации применяют также неионогенные эмульгаторы — высшие спирты, оксиэтилированные спирты или алкилфенолы. Эмульгаторы частично растворимы в воде, но выше некоторой критической концентрации (критическая концентрация мицеллообразования — ККМ) они образуют мицеллы — агрегаты молекул эмульгатора сферической или чаще стержнеобразной формы (рис. 3.11).

Внутренняя часть мицелл образована гидрофобными углеводородными фрагментами молекул эмульгатора, а наружная — гидрофильными. Обычно количество эмульгатора составляет 1–5% от массы мономера.

При использовании нерастворимого в воде или малорастворимого в ней мономера последний находится в реакционной среде в виде капель размером 1–10 мкм, в то время как средний размер исходных мицелл эмульгатора находится в пределах 0,01–0,10 мкм, причем он зависит от количества ПАВ: с увеличением доли эмульгатора в системе увеличивается число мицелл меньшего размера, т.е. возрастает их удельная поверхность.



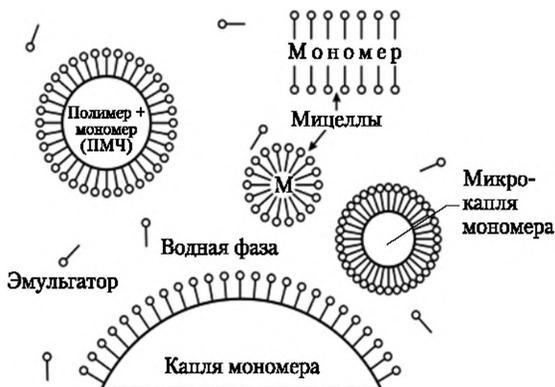


Рис. 3.11. Схематическое изображение эмульсионной полимеризующей системы

После введения в систему «вода — эмульгатор» водонерастворимого мономера некоторая часть его проникает во внутреннюю, гидрофобную область мицелл; это было доказано экспериментально — размер мицелл после введения мономера увеличивался. Тем не менее большая часть мономера в реакционной системе остается в виде капель.

В обычной эмульсионной полимеризационной системе концентрация мицелл составляет порядка 10^{18} частиц в 1 мл, в то время как число капель мономера — 10^{10} – 10^{11} в 1 мл. Приведенные цифры подтверждают тот факт, что мицеллы имеют значительно большую удельную поверхность, нежели капли диспергированного мономера.

Чаще для эмульсионной полимеризации применяют инициаторы, растворимые в воде (пероксид водорода, персульфаты натрия, калия, аммония и др.). Так как концентрация мономера в воде мала, то можно исключить вероятность протекания полимеризации в водной фазе, где преимущественно образуются иницирующие радикалы. Невозможна полимеризация и в каплях мономера, в котором нерастворим инициатор (если выделить из эмульсионной системы на какой-то промежуточной стадии капельки мономера, то полимера в них практически не обнаруживается).

В эмульсионных системах полимеризация идет практически только в мицеллах, содержащих мономер: иницирующие радикалы из водной фазы проникают в мицеллы, где и начинается рост цепи. По мере протекания полимеризации высокая концентрация мономера в мицеллах поддерживается за счет его диффузии из капель, при этом размер мицелл постоянно увеличивается.



Схема эмульсионной полимеризующейся системы, изображенная на рис. 3.11, содержит четыре вида частиц:

- исходные мицеллы, содержащие мономер в гидрофобной части, но не полимеризующиеся по тем или иным причинам (неактивные мицеллы);
- мицеллы, в которых происходит полимеризация и которые растут, представляя собой стабилизированные эмульгатором набухшие в мономере частицы полимера;
- капли мономера (1–10 мкм);
- микрокапли мономера размером 0,1–0,2 мкм.

Образование микрокапель (микроэмульсии) обусловлено двумя причинами: понижением межфазного натяжения из-за превращения теплоты полимеризации в поверхностную энергию и микроэмульгированием мономера за счет массопереноса из водной фазы в мономерную как ПАВ, так и олигомерных радикалов, образованных при полимеризации растворенного в воде мономера.

Полимеризующаяся эмульсионная система в ходе процесса претерпевает существенные изменения. Как правило, полимеризация инициируется лишь в малой части мицелл, присутствующих в реакционной смеси (~0,1%). По мере полимеризации активные мицеллы растут и, увеличиваясь в размере, «захватывают» на свою поверхность все больше и больше молекул эмульгатора из раствора, понижают его концентрацию ниже ККМ и способствуют растворению неактивных мицелл. При степени превращения 2–15% (в зависимости от природы мономера, эмульгатора, инициатора) размер активных мицелл становится существенно больше размера исходных мицелл; поэтому первые обычно называют не мицеллами, а полимерно-мономерными частицами; причем число ПМЧ в процессе не изменяется. При конверсии 50–80% капельки мономера полностью исчезают, а еще не прореагировавший мономер содержится в ПМЧ. Обычно размер ПМЧ на завершающих стадиях эмульсионной полимеризации составляет 0,05–0,20 мкм, т.е. по размеру они занимают промежуточное положение между исходными мицеллами и капельками мономера, но близки по этому параметру к размеру ПМЧ, образованных из микроэмульсии.

Кинетика эмульсионной полимеризации. После исчезновения мицеллярного эмульгатора, т.е. после практически полной его адсорбции поверхностью ПМЧ, образование новых частиц в системе прекращается. Начиная с этого момента скорость эмульсионной полимеризации становится постоянной, поскольку скорость диффузии мономера из капель в ПМЧ значительно превышает скорость его полимеризации в тех же частицах. В стационарном



периоде эмульсионной полимеризации число ПМЧ составляет 10^{13} — 10^{15} частиц в 1 мл. Постоянство числа частиц в системе — *первая предпосылка*, которая была положена В. Смитом и Р. Эвартом в основу предложенной ими количественной теории эмульсионной полимеризации.

Вторая предпосылка — нахождение в каждой ПМЧ не более одного радикала. Действительно, если в ПМЧ, где уже имеется один растущий радикал, попадает новый иницирующий радикал, то немедленно (вследствие их высокой активности) происходит бимолекулярный обрыв и данная ПМЧ оказывается неактивной до попадания в нее из водной фазы нового иницирующего радикала. Приняв среднюю концентрацию ПМЧ 10^{14} частиц в 1 мл, а скорость иницирования $w_i \sim 10^{13}$ радикалов/(мл·с), можно вычислить, что радикал диффундирует в ПМЧ в среднем один раз в каждые 10 с. При попадании иницирующего радикала в ПМЧ идет рост цепи (если в ней не было растущего макрорадикала) или ее обрыв (если в ПМЧ уже был растущий радикал). Такие циклы — активация и дезактивация ПМЧ — проходят в течение всего процесса эмульсионной полимеризации до исчерпания мономера.

Из изложенного следует, что в любой произвольный момент времени половина частиц активна (в них идет полимеризация), а вторая половина — неактивна. Следовательно, уравнение для скорости полимеризации (скорости роста цепи) в частице можно в соответствии с уравнением (3.8) записать следующим образом:

$$w'_p = k_p[M], \quad (3.69)$$

где $[M]$ — концентрация мономера в частице.

С учетом того, что рост идет только в половине имеющихся в системе частиц N и $w = w'_p$, общую скорость эмульсионной полимеризации w можно представить в виде следующего уравнения:

$$w = \frac{k_p N [M]}{2}. \quad (3.70)$$

Таким образом, скорость полимеризации непосредственно зависит от числа ПМЧ в системе, но не зависит от скорости иницирования: повышение w_i просто приводит к увеличению скорости чередования в каждой частице активных и неактивных периодов. Уравнение (3.70) показывает, что скорость полимеризации постоянна при постоянной концентрации эмульгатора, однако она изменяется при варьировании его количества (рис. 3.12). С увеличением концентрации эмульгатора скорость полимеризации повышается, что обусловлено повышением числа частиц в системе; после достижения постоянства N скорость полимеризации также остается постоянной. Увеличение скорости полимери-



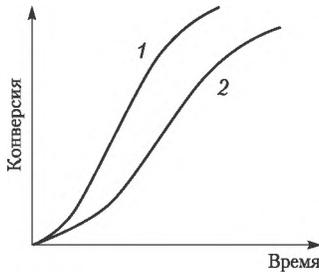


Рис. 3.12. Зависимость степени превращения мономера в полимер в процессе эмульсионной полимеризации.

Концентрация эмульгатора для кривой 2 ниже, чем для кривой 1. Зависимость конверсии на начальной стадии связано с ростом числа частиц, а понижение на конечной — с уменьшением концентрации мономера.

Среднечисловую степень полимеризации в эмульсионном процессе можно вычислить при анализе реакции в изолированной ПМЧ. Скорость ρ , с которой первичный радикал проникает в частицу, равна

$$\rho = \frac{w_n}{N}. \quad (3.71)$$

Тогда степень полимеризации \bar{x}_n представляет отношение скорости роста полимерной цепи в частице (см. уравнение (3.70)) к скорости проникновения первичных радикалов в полимерную частицу (см. уравнение (3.71)). Следовательно,

$$\bar{x}_n = \frac{w'_p}{\rho}, \quad \text{или} \quad \bar{x}_n = \frac{k_p[M]N}{w_n}. \quad (3.72)$$

Как следует из уравнения (3.72), с ростом концентрации эмульгатора \bar{x}_n повышается, так как возрастает число частиц N . Одновременно наблюдается тенденция к повышению молекулярной массы с ростом конверсии, особенно при высоких концентрациях эмульгатора.

Степень полимеризации в эмульсионном процессе совпадает с длиной кинетической цепи, так как обрыв хотя и является бимолекулярным, но существенно не влияет на длину образующейся цепи вследствие низкомолекулярной природы диффундирующего в частицу первичного радикала. Как и скорость полимеризации, степень полимеризации пропорциональна числу частиц, но в отличие от нее \bar{x}_n зависит еще и от скорости инициирования. При сопоставлении уравнений (3.70) и (3.72) с соответствующими зависимостями для гомогенной радикальной полимеризации (уравнения (3.16) и (3.22) или (3.23)) можно отметить следующие

существенные различия этих процессов. При гомогенной полимеризации общую скорость процесса можно повысить путем увеличения скорости инициирования, правда, при этом будет образовываться полимер меньшей молекулярной массы. В эмульсионной полимеризации скорость процесса и длину образующихся макромолекул можно увеличивать при постоянной скорости инициирования повышением числа частиц в системе. Смит и Эварт вывели соотношение, связывающее число частиц с концентрацией эмульгатора в мицеллах $[\Theta]$ и скоростью образования радикалов:

$$N = k \left(\frac{\omega_n}{\mu} \right)^{2/5} \cdot (a_n[\Theta])^{3/5}, \quad (3.73)$$

где k — константа, изменяющаяся в пределах 0,37–0,53; μ — скорость увеличения объема полимерной частицы (рассчитывается из скорости роста и геометрии частицы); a_n — пограничная поверхность, занятая молекулами эмульгатора в мицеллах.

Из сопоставления уравнений (3.73) и (3.70), (3.72) следует, что скорость полимеризации зависит от скорости образования радикалов в степени $2/5$ и от концентрации эмульгатора в степени $3/5$. Однако зависимость общей скорости эмульсионной полимеризации от скорости инициирования является косвенной и не противоречит сделанному выше выводу о независимости ω от ω_n . Просто повышение скорости инициирования приводит к увеличению числа ПМЧ (в большем числе мицелл начинается рост цепей) и как следствие — росту общей скорости процесса. Но как только в системе установилась постоянная концентрация частиц ($N = \text{const}$), скорость полимеризации также становится постоянной, хотя скорость образования радикалов при этом может меняться в значительных пределах.

Если в эмульсионной системе присутствует передатчик цепи S , то среднечисловую степень полимеризации определяют по модифицированному уравнению (3.72):

$$\bar{x}_n = k_p[M] \left[\frac{\omega_n}{N} + k_s[S] \right]^{-1}, \quad (3.74)$$

где k_s — константа скорости передачи цепи; $[S]$ — концентрация агента передачи цепи.

Некоторые особенности эмульсионной полимеризации. При полимеризации в водных эмульсиях гидрофобных мономеров используют водорастворимые инициаторы; кроме указанных выше персульфатов и H_2O_2 применяют также частично растворимые в воде пероксиды, гидропероксиды и азодинитрилы (пероксид янтарной кислоты, гидропероксид *трет*-бутила, *изо*-ди-2-метил-



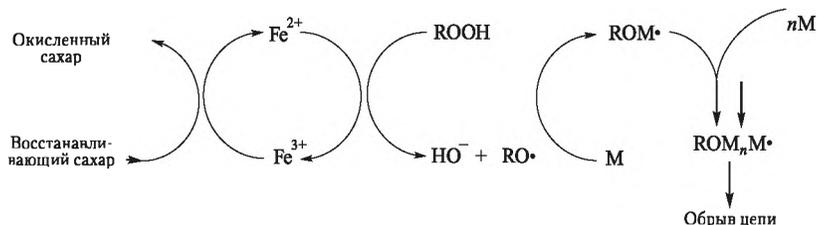
4-карбоксibuтиронитрил). Часто эмульсионную полимеризацию осуществляют в присутствии окислительно-восстановительных систем, состоящих из персульфата и соли двухвалентного железа:



или гидропероксида и той же соли:



Для предотвращения загрязнения полимера солями железа их используют в небольших количествах, вводя в систему восстановитель (обычно сахара — глюкозу или фруктозу), роль которого сводится к обратному переводу трехвалентного железа в двухвалентное. Схему инициирования в этом случае можно представить следующим образом:



Иницирование за счет использования окислительно-восстановительных систем позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах, что особенно важно для термически лабильных мономеров. Иногда для иницирования эмульсионной полимеризации используют инициаторы, растворимые в мономере (так называемые маслорастворимые), — обычно гидропероксиды. Хотя при разложении таких инициаторов внутри частицы образуются два радикала, закономерности оказываются близкими к таковым для водорастворимых инициаторов, когда предполагается наличие в ПМЧ только одного радикала. Причина наличия одного радикала в частице при иницировании маслорастворимыми инициаторами пока не ясна. Полагают, что это обусловлено диффузией одного из них из частицы; это наиболее вероятно, когда один из этих радикалов является гидроксильным. Возможно, этот процесс облегчается разложением инициатора на границе раздела «ПМЧ — вода».

В некоторых случаях возможна эмульсионная полимеризация без эмульгатора: образующиеся в водной фазе иницирующие радикалы реагируют с содержащимся в воде мономером с образованием выполняющих роль ПАВ олигомерных макрорадикалов (так протекает безэмульгаторная гетерофазная полимеризация стирола, винилацетата, метилакрилата и др.).



В связи с высокой концентрацией мономера в ПМЧ на стационарном участке процесса значения констант роста цепи при полимеризации в эмульсии и в блоке близки между собой. Это неудивительно, так как на средних степенях превращения в блочной полимеризации k_p с конверсией меняется мало (см. п. 3.1.6), а процесс образования макромолекул в ПМЧ, представляющей собой стабилизированную ПАВ частицу набухшего в мономере полимера, аналогичен процессу гомогенной полимеризации в массе. В случае эмульсионной полимеризации стирола было экспериментально установлено, что массовое соотношение «мономер – полимер» в ПМЧ на стационарном участке колеблется в пределах 2–3.

Что касается скорости реакции обрыва, то при эмульсионной полимеризации она существенно ниже, чем при блочной (k_o меньше примерно в 1000 раз), что обусловлено как высокой вязкостью среды в ПМЧ, так и диффузией в них необходимых для обрыва первичных радикалов. Энергетические характеристики эмульсионной полимеризации (теплота и энергия активации) примерно соответствуют таковым для полимеризации в массе. С повышением температуры суммарная скорость процесса повышается вследствие увеличения k_p и N . Последний параметр растет из-за понижения ККМ эмульгатора и увеличения его растворимости, а также из-за увеличения скорости образования радикалов и числа активных мицелл. Однако при повышении температуры понижается содержание мономера в ПМЧ: так, при полимеризации стирола в эмульсии с ростом температуры от 30 до 90° содержание мономера в растущих частицах уменьшается в несколько раз.

В случае эмульсионной полимеризации неполярных мономеров равновесную концентрацию мономера в набухших частицах можно вычислить по уравнению Мортонна

$$\frac{2\sigma\Phi_m}{rRT} = - \left[\ln(1 - \Phi_n) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n} \right) \Phi_n + \chi\Phi_n^2 \right], \quad (3.75)$$

где Φ_m и Φ_n – объемные доли мономера и полимера в набухшей частице; σ – межфазное натяжение; r – радиус частицы; T – абсолютная температура; R – молярная газовая постоянная; \bar{x}_n – среднечисловая степень полимеризации; χ – параметр взаимодействия «мономер – полимер» (константа Хаггинса).

В соответствии с уравнением (3.75) концентрация мономера в набухших ПМЧ существенно зависит от межфазного натяжения на границе раздела «вода – мономер», которое понижается с увеличением полярности мономера. Поэтому концентрация мономера в ПМЧ при полимеризации полярных мономеров существенно выше, чем в случаях таких мономеров, как стирол.



Инверсионные эмульсионные системы. В обычном варианте эмульсионной полимеризации гидрофобный мономер диспергируется в воде в присутствии эмульгатора и водорастворимого инициатора. В обратном варианте водный раствор гидрофильного мономера эмульгируют в гидрофобной органической жидкости в присутствии эмульгатора, обычно полимерного типа. Возможно использование просто раствора мономера в органической жидкости, в которой нерастворим образующийся полимер, а выделяющиеся на ранней стадии его частицы стабилизируются ПАВ и служат центрами последующей полимеризации.

Инициаторами в этом случае могут быть вещества, растворимые как в воде, так и в органических растворителях.

Разновидностью эмульсионной является упомянутая выше дисперсионная полимеризация, которая подобна осадительной полимеризации в растворе (мономер растворим в растворителе, а полимер — нет), с тем отличием, что образующиеся частицы полимера стабилизированы полимерным ПАВ и образуют дисперсию. Основными особенностями дисперсионной полимеризации в органических средах являются:

- образование дисперсии полимера на ранних стадиях;
- автоускорение на средних степенях превращения;
- более высокая скорость полимеризации в сравнении с полимеризацией в растворе при тех же концентрациях реагентов.

По указанным закономерностям дисперсионная полимеризация в органических средах подобна обычной эмульсионной полимеризации, хотя скорость процесса и не зависит ни от размера частиц, ни от их числа. Это вызвано тем, что уже при малых конверсиях полимеризация смещается в объем частиц, где вследствие высокой вязкости среды возможно существование более чем одного радикала. Следовательно, скорость обрыва уменьшается не за счет изоляции радикала в частице (как в обычной эмульсионной полимеризации), а вследствие обычного гель-эффекта, характерного для полимеризации в массе.

Теория эмульсионной полимеризации Медведева. Основные предпосылки теории Смита — Эварта (постоянство числа частиц и наличие не более чем одного радикала в каждой частице) соблюдаются далеко не всегда, поэтому для многих реакций эмульсионной полимеризации наблюдаются отклонения от предсказанной указанной теорией зависимости скорости полимеризации от числа частиц и концентраций эмульгатора и инициатора (уравнения (3.70) и (3.73)).

Для многих мономеров, особенно полярных, число частиц при их эмульсионной полимеризации оказывается пропорционально



концентрации эмульгатора $[\text{Э}]$ в третьей степени ($N \sim [\text{Э}]^3$), а скорость полимеризации пропорциональна концентрациям эмульгатора и инициатора в указанных ниже степенях:

$$w \sim [\text{Э}]^{0,5}[\text{In}]^{0,5}. \quad (3.76)$$

Приведенные экспериментальные соотношения показывают, что в случае полярных мономеров, отличающихся более высокой растворимостью в воде и более высокой активностью образуемых ими радикалов, механизм эмульсионной полимеризации должен быть иным. Академик С. С. Медведев предположил следующую схему эмульсионной полимеризации.

1. Вследствие высокой вязкости частицы радикалы не могут проникнуть в ее объем, а поэтому полимеризация идет в основном на поверхности. Это заключение подтверждается независимостью скорости полимеризации от числа частиц и ее линейной зависимостью от суммарной поверхности (приведенная выше кубическая зависимость N от концентрации эмульгатора как раз и является следствием этого).

2. После исчезновения в реакционной системе капель мономера скорость процесса остается постоянной; постоянная концентрация мономера в этом случае поддерживается не во всем объеме ПМЧ, а только в ее наружной оболочке. Примером этого является полимеризация винилацетата и акрилатов: свободные капли мономера исчезают при конверсии 20–30%, а постоянство скорости наблюдается до 70–80%-ной степени превращения.

3. Невозможность диффузии радикала в объем частицы может быть обусловлена высокой реакционной способностью радикала: он реагирует прежде, чем успевает проникнуть внутрь частицы. Аналогичное явление наблюдается в случае нерастворимости полимера в собственном мономере (эмульсионная полимеризация винилхлорида), а также при затравочной полимеризации мономера на заранее полученном латексе какого-то полимера, который нерастворим в полимеризуемом мономере. Частным случаем полимеризации в наружной оболочке слоя ПМЧ является протекание основной стадии роста цепи лишь в адсорбционном слое эмульгатора.

Теории эмульсионной полимеризации Смита — Эварта и Медведева не исключают, а скорее дополняют друг друга. Теория Смита — Эварта лучше согласуется с экспериментальными данными при полимеризации в эмульсии малополярных, слабо растворимых в воде мономеров, которые растворяют образующиеся из них полимеры, — в этом случае рост цепи идет во всем объеме частицы, включая ее поверхностные слои. При полимеризации



полярных мономеров при плохой растворимости или нерастворимости образующегося полимера в собственном мономере наблюдаемые закономерности более точно могут быть представлены в рамках теории Медведева.

В общем случае эмульсионная полимеризация может протекать по промежуточному механизму с той или иной долей реакции роста цепи в объеме или на поверхности ПМЧ при наличии в них (в зависимости от размера ПМЧ и других факторов) различного количества радикалов. Преобладание того или иного механизма в реальном процессе определяется природой и концентрацией мономера, эмульгатора, инициатора, а также условиями осуществления полимеризации.

В настоящее время установлено, что зарождение полимерно-мономерных частиц, в которых протекает рост цепей, может происходить тремя возможными способами: мицеллярным, гомогенным или в результате квазиспонтанного эмульгирования.

Образование ПМЧ из мицелл эмульгатора рассмотрено выше. Однако при значительной растворимости мономера в воде инициирование и начало роста цепи могут начинаться в растворе; лишь при достижении некоторой степени полимеризации растущие макрорадикалы выпадают из раствора, образуя ПМЧ, в которых далее и протекает полимеризация. Такой тип нуклеации (образования ПМЧ) называют *гомогенным*.

При полимеризации в присутствии эмульгатора, относительно хорошо растворимого в водной и мономерной фазах, диспергирование мономера возможно до размера частиц, соизмеримых с размером ПМЧ, образующихся обычным путем. Полимеризация в таких стабилизированных микрокаплях (в микроэмульсии) идет без подпитки мономером во внешнем адсорбционном слое, толщина которого постепенно возрастает по мере расходования мономера из внутреннего объема микрокапли. Образование микроэмульсий и протекание процесса в ее частицах как в дискретном объеме только за счет содержащегося в микрокаплях мономера было впервые обнаружено С. С. Медведевым для эмульсионной полимеризации в присутствии неионогенных эмульгаторов. Этот тип формирования ПМЧ называют *квазиспонтанным эмульгированием*.

Как следует из рассмотрения возможных вариантов образования ПМЧ, по-разному может осуществляться и поступление мономера в зону роста цепи — вследствие диффузии из капель в активные мицеллы (мицеллярная нуклеация), диффузией из водного раствора (гомогенная нуклеация) или поступления мономера в ПМЧ вообще может не быть (квазиспонтанное эмульги-



рование при полимеризации в микроэмульсии). В реальных системах указанные механизмы формирования ПМЧ могут реализовываться одновременно с большей или меньшей относительной долей. Преобладание того или иного механизма формирования ПМЧ зависит от природы мономера и его растворимости в воде, природы эмульгатора и инициатора и температуры.

Иницирование эмульсионной полимеризации при использовании водорастворимых инициаторов начинается с их распада в водной фазе и первичного взаимодействия иницирующих радикалов с мономером в этой же фазе: после нескольких актов присоединения растущий радикал становится более гидрофобным и проникает в мицеллу, где и продолжается рост цепи. В случае маслорастворимых инициаторов оба процесса (распад и первичное взаимодействие с молекулой мономера) протекают в мономерной фазе ПМЧ. Тогда, исходя из предположения о наличии в ПМЧ не более одного радикала, необходимо предположить, что один из образовавшихся при распаде инициатора радикалов должен покинуть ПМЧ. Однако выше отмечено, что если размер ПМЧ большой (более 0,1 мкм), то в ней может находиться и более одного радикала. В ряде случаев на разложение инициаторов существенное влияние оказывает эмульгатор.

Рост цепи, независимо от типа нуклеации, осуществляется либо в объеме, либо в поверхностном слое ПМЧ. Рост цепи только в адсорбционном слое эмульгатора возможен лишь в редких случаях, например при сополимеризации двух мономеров, растворимых в различных фазах (стирол — малеиновый ангидрид): контакт сомономеров при этом возможен лишь в зоне адсорбции эмульгатора.

Обрыв цепи в эмульсионной полимеризации независимо от характера формирования ПМЧ является бимолекулярным и происходит только при попадании в нее второго радикала, при этом вследствие высокой вязкости среды внутри активной мицеллы (в состоянии равновесия концентрация полимера в ней около 40%) константы скорости обрыва цепи невелики. Например, при эмульсионной полимеризации стирола значения k_o находятся в пределах $(3,6 \div 4,4) \cdot 10^2$ л/(моль · с). Гель-эффект при эмульсионной полимеризации возможен только в частицах большого размера. В последнее время показано, что необходимо учитывать и возможность обрыва цепи путем взаимодействия растущих радикалов в водной фазе.

Кинетика эмульсионной полимеризации зависит от особенностей элементарных реакций, т.е. от конкретного типа эмульсионной системы. Однако для большинства таких систем кривая «кон-



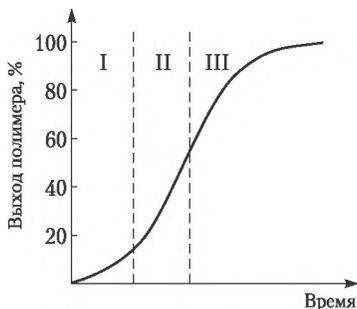


Рис. 3.13. Кинетическая кривая эмульсионной полимеризации:

I — участок ускорения; II — участок постоянной скорости;
III — замедление полимеризации

версия — время» состоит из трех участков (рис. 3.13), причем участок II в пределах 5–10÷50–70% характеризуется постоянством скорости. Независимо от типа нуклеации и места роста цепи в ПМЧ зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора может быть представлена выражением типа (3.76):

$$w \sim [\text{Э}]^a [\text{In}]^b, \quad (3.77)$$

где порядок реакции по эмульгатору и инициатору может меняться в пределах $a = 0,1 \div 0,6$, $b = 0,4 \div 1,0$.

Так, при зарождении частиц по мицеллярному механизму в соответствии с теорией Смита — Эварта скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгатора в степени 0,6 (см. уравнения (3.70) и (3.73)). В случае же гомогенной нуклеации порядок по эмульгатору близок к нулю, т.е. скорость полимеризации практически не зависит от концентрации эмульгатора. Известны многочисленные примеры, когда порядок реакции по эмульгатору отличается от нуля, но меньше 0,6. Как следует из рассмотрения рис. 3.14, существует вполне определенная корреляция между растворимостью мономера в воде и порядком реакции по эмульгатору, подтверждающая взаимосвязь характера образования ПМЧ и величины a в выражении (3.77).

Следует отметить, что в некоторых случаях порядок реакции по эмульгатору может превышать величину 0,6; это может быть обусловлено как механизмом нуклеации, так и участием эмульгатора в иницировании.

Инициатор, как указано выше, влияет на число частиц и число радикалов в частице. При эмульсионной полимеризации малополярных мономеров в соответствии с теорией Смита — Эварта скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора в сте-





Рис. 3.14. Зависимость порядка реакции по эмульгатору a от растворимости мономеров в воде:

1 – винилкапринат; 2 – метилстирол; 3 – стирол; 4 – бутилметакрилат;
5 – бутилакрилат; 6 – бутадиен; 7 – метилметакрилат; 8 – винилацетат;
9 – акрилонитрил; 10 – акролеин

пени 0,4, хотя известны случаи более высоких значений этого параметра (например, при полимеризации в присутствии поверхностно-активных инициаторов). С повышением полярности мономера порядок реакции по инициатору растет: для акрилатов он составляет 0,5, а для винилхлорида и винилацетата – 0,8–1,0. Повышенный порядок реакции по инициатору обычно связывают с зависимостью числа радикалов в частице от концентрации инициатора: повышение числа радикалов в ПМЧ обусловлено ограничением их подвижности как вследствие роста вязкости, так и закрепления в адсорбционном слое эмульгатора.

В табл. 3.14 сопоставлены основные способы осуществления гетерофазной полимеризации, из которых наибольшее распространение получила эмульсионная полимеризация, являющаяся основным промышленным методом получения полимеров вследствие следующих очевидных преимуществ:

1) использование воды в качестве дисперсионной среды удешевляет процесс и делает его пожаробезопасным;

2) при достигаемой высокой скорости полимеризации возможно получение полимеров с более высокой молекулярной массой, чем при блочной или растворной полимеризации;

3) возможность понижения температуры процесса за счет использования при иницировании окислительно-восстановительных систем, что особенно важно в случае термически нестабильных мономеров;

4) низкая вязкость реакционной системы, несмотря на образование полимеров с высокой молекулярной массой, что обеспечивает легкую транспортировку по технологическим линиям.



Таблица 3.14

**Некоторые характеристики способов осуществления
гетерофазной полимеризации**

Способ проведения гетерофазной полимеризации	Концентрация ПАВ относительно ККМ	Существование мицелл/обратных мицелл	Размер частиц, мкм	Тип гетерофазы	Примечания
Эмульсионная	Больше	Да	0,1–1,0	Масло* / вода	Дисперсия малорастворимого в воде мономера в водной фазе
Обратная эмульсионная	Меньше	То же	0,1–1,0	Вода/масло	Дисперсия водорастворимого мономера в органической фазе
Суспензионная/микросуспензионная	То же	Нет	50–10 ⁴	Масло/вода	Нерастворимый в воде мономер диспергирован в водной среде
Полимеризация в обратной суспензии	—//—	То же	10 ² –10 ⁴	Вода/масло	Водорастворимый мономер диспергирован в органической среде
Дисперсионная	Используют стабилизатор	—//—	1,0–10	Масло/вода	Исходная система – раствор мономера в органической среде + стабилизатор
Осадительная	Не используют стабилизатор	—//—	Неконтролируемый	То же	Исходная система – раствор мономера в растворителе; образующийся полимер выделяется из раствора в виде частиц неконтролируемого размера
Микроэмульсионная	Значительно больше	Да	0,01–0,1	—//—	Термодинамически стабильная дисперсия в воде малорастворимого в ней мономера
Полимеризация в обратной микроэмульсии	То же	То же	0,01–0,1	Вода/масло	Термодинамически стабильная дисперсия водорастворимого мономера в органической фазе

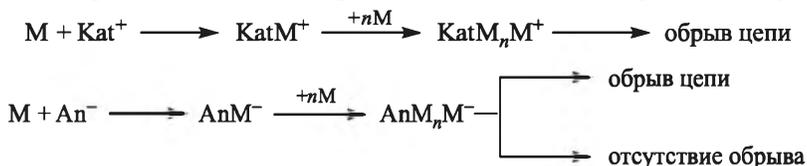
* Здесь и ниже для удобства термином «масло» названа органическая фаза – мономер или его раствор органическом растворителе.



3.2. Ионная полимеризация

3.2.1. Общие закономерности ионной полимеризации

Процессы ионной полимеризации охватывают широкий круг реакций образования макромолекул из ненасыщенных и циклических мономеров под действием инициаторов ионного типа — катионов или анионов. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации общей чертой ионных процессов полимеризации является гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул:



где Kat^+ и An^- — соответственно катион и анион.

Можно отметить следующие основные отличия ионной полимеризации от радикальной.

1. Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависят от природы реакционной среды — ее полярности и сольватирующей способности. Для одной и той же системы «мономер — ионный инициатор» в разных растворителях могут наблюдаться различные кинетические закономерности. В случае радикальной полимеризации природа растворителя не влияет на характер кинетических уравнений (см. выражения (3.15) и (3.16)) и может сказываться только на молекулярной массе вследствие возможного участия растворителя в реакциях передачи или обрыва цепи.

2. Существенное влияние природы ионного инициатора на закономерности полимерообразования и практически отсутствие такового для свободнорадикального инициирования. В радикальных процессах специфика инициатора проявляется почти исключительно в его относительной стабильности как источника свободных радикалов и мало зависит от особенностей последних, когда они образовались. Действительно, как указано выше (см.

п. 3.1), константа скорости разложения инициатора $\text{In} \xrightarrow{k_{\text{расп}}} 2\text{R}^*$ и присоединения свободных радикалов к мономеру $\text{R}^* + \text{M} \longrightarrow \text{RM}^*$ сильно различаются: $k_{\text{расп}}$ составляет величину порядка $10^{-5} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а k' — $10^1 - 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$; отсюда константа скорости распада $k_{\text{расп}} \ll k'[\text{M}]$, что позволяет считать ее константой скорости инициирования (см. уравнения (3.3) и (3.4)). В ионной полимеризации такое правило не соблюдается и в зависимости от природы



инициатора и среды иницирующим агентом может быть сам исходный инициатор или его производное — продукт ионизации или взаимодействия с активирующей добавкой. Поэтому для одного и того же ионного инициатора в различных реакционных условиях выражения для скорости иницирования могут быть различными.

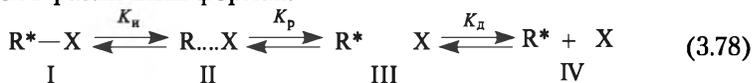
3. Специфика механизма и роль реакций кинетического обрыва цепи. При гомогенной радикальной полимеризации обрыв цепи — это бимолекулярное взаимодействие растущих цепей. Вместе с медленной стадией иницирования оно определяет квазистационарный характер процесса до глубоких степеней превращения благодаря практически постоянной концентрации активных центров. В ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут и вообще отсутствовать (безобрывная полимеризация с «живущими» цепями). Поэтому стационарное состояние в ионной полимеризации или совсем не достигается, или имеет особую природу; постоянная концентрация активных центров в ионной полимеризации достигается только в случае высокой скорости иницирования и отсутствия реакций обрыва.

4. Возможность более тонкого регулирования при ионной полимеризации размеров и структуры макромолекул: с использованием ионных инициаторов удается синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

Перечисленные выше, а также другие особенности ионной полимеризации исключают возможность представления ее закономерностей в виде общих уравнений типа (3.16) или (3.36). В зависимости от природы реагирующих веществ и реакционной среды ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым лишь для строго определенных условий.

Активные центры ионной полимеризации можно представить общей формулой R^*-X , где R^* — атом, группа атомов или полимерная цепь с частичным или полным зарядом любого знака; X — фрагмент инициатора или растущей цепи с частичным или полным зарядом противоположного знака.

Ионный инициатор R^*-X в реакционной среде может находиться в различных формах:



Молекулы, исходного инициатора в форме I, возможно сольватированные растворителем, состоят из связанных ковалентной связью фрагментов R^* и X. Эту форму обычно исключают из рассмотрения, так как она не участвует в иницировании полимеризации. Промежуточные состояния включают прочно связанную или контактную ионную пару II, а также разделенную молекулами растворителя (сольватно разделенную) ионную пару III. Наконец, система IV представляет собой свободные ионы, образовавшиеся при полной диссоциации молекул инициатора.

Переход контактных ионных пар в разделенные не является обязательной стадией, предшествующей диссоциации. Более точно возможные превращения ионных пар можно представить схемой



Константы частных равновесий K_{II} , K_p и K_d обычно находят опытным путем из данных по УФ-спектроскопии, так как ионизированным формам (обычно фрагмент R^*) свойственны характеристические максимумы поглощения в УФ-области. Значения K_p можно также найти из спектров ЭПР. Константу диссоциации K_d рассчитывают из экспериментальных данных по электрической проводимости, причем в зависимости от относительной доли направлений процессов в схеме (3.79) физический смысл константы K_d может быть различным.

Полной ионизации инициатора R^*-X способствует повышенная полярность среды; в малополярных средах, например в углеводородных, ионизация уменьшается или исключается полностью и становится все более вероятной ассоциация молекул инициатора: $nR^*-X \rightleftharpoons (R^*-X)_n$, причем в указанном равновесии возможно участие нескольких ассоциированных форм, различающихся величиной n .

Согласно общепринятой терминологии фрагмент R^* называется ионом, а X — противоионом; для удобства эти названия распространяют часто и на поляризованные соединения, не являющиеся ионными парами. Наиболее важные активные центры процессов ионной полимеризации представлены ниже:

- анионные



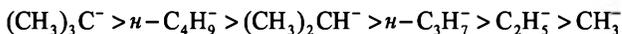
- катионные



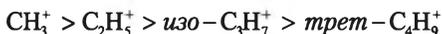
где Mt — металл; Y — нуклеофильный радикал или частица.



Для карбанионов алкильного ряда в различных превращениях, в том числе и в ионной полимеризации, установлен следующий ряд активности:



Реакционная способность инициаторов $\text{R}^+ - \text{Y}^-$ для тех же алкильных катионов имеет противоположный ряд:



Как и любой процесс, ионная полимеризация включает в себя три стадии: возникновение активных центров –



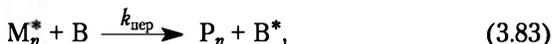
многократно повторяющийся процесс присоединения к этим активным центрам молекул мономера (рост цепи) –



и прекращение роста цепи (обрыв, дезактивация цепи) –



На степень полимеризации и характер молекулярно-массового распределения полимеров, синтезируемых ионной полимеризацией, влияют реакции передачи цепи:



где В – агент передачи цепи (мономер, растворитель или какой-либо другой компонент реакционной смеси).

Как и в случае радикальной полимеризации, для ионных процессов принимают, что константы скорости реакций (3.80)–(3.82) не зависят от длины цепей.

Скорость образования полимеров при ионной полимеризации определяется в наибольшей степени активностью центров M^* , которую в общем виде выражают уравнением

$$\frac{d[\text{M}^*]}{dt} = \omega_n - \omega_o, \quad (3.84)$$

где ω_n и ω_o – скорости возникновения (инициирования) и гибели активных центров.

Инициирование ионной полимеризации может включать последовательные обратимые реакции (см. схему (3.78)) с участием инициатора, мономера, растворителя и, часто, других компонентов реакционной смеси, способных к комплексообразованию с инициатором. Механизм инициирования сказывается на кин-



тическом порядке этой стадии полимеризации. Поэтому в кинетическое уравнение скорости инициирования концентрация мономера входит обычно в степени 1–2, а порядок реакции по инициатору колеблется от $1/n$ до n , где n — целое число. Дробный порядок по инициатору обусловлен двумя основными причинами — его ассоциированным состоянием и диссоциацией на свободные ионы.

Кинетика начального периода ионной полимеризации определяется соотношением скоростей инициирования и роста. Быстрое инициирование приводит к практически одновременному вводу в процесс всех активных центров, тогда как при медленном инициировании их концентрация возрастает в ходе полимеризации (рис. 3.15): в последнем случае полимеризация протекает с постепенным ускорением. В безобрывных процессах ($k_0 = 0$) при быстром инициировании быстро устанавливается и стационарное состояние; при медленном инициировании стационарность достигается после завершения стадии инициирования. При полимеризации с обрывом возможно квазистационарное течение процесса, если $w_i = w_0$. Это условие реализуется только при медленном инициировании.

Среднечисловую степень полимеризации при наличии реакций обрыва и передачи цепи находят по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t w_p dx}{\int_0^t w_0 dx + \int_0^t w_{\text{пер}} dx}, \quad (3.85)$$

в котором w_p , w_0 и $w_{\text{пер}}$ — скорости роста, обрыва и передачи цепи x_n .

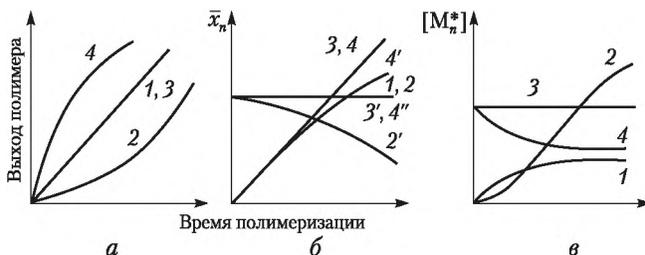


Рис. 3.15. Изменение в процессе ионной полимеризации выхода полимера (а), его среднечисловой степени полимеризации (б) и концентрации активных центров (в):

1, 3 — стационарная полимеризация; 2, 2', 3, 4, 4', 4'' — нестационарная полимеризация с медленным (1, 2, 2') и быстрым (3, 3', 4, 4'') инициированием; 2', 3', 4', 4'' — процессы с передачей цепи ($k_{\text{пер}} \neq 0$); 2', 4' — реакции обрыва цепи ($k_0 \neq 0$)

При отсутствии реакций обрыва и передачи \bar{x}_n может быть вычислена по уравнению

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t w_p dx}{\int_0^t w_n dx} \quad \text{или} \quad \bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M^*]}, \quad (3.86)$$

где $[M]_0$ и $[M]_t$ — начальная и текущая концентрации мономера; $[M^*]$ — концентрация активных центров.

Последнее выражение показывает на линейный рост размеров цепей с конверсией.

В зависимости от характера инициирования (быстрое, медленное), наличия или отсутствия реакций обрыва и передачи цепей среднечисловая степень полимеризации может быть постоянной в ходе процесса, повышаться или даже уменьшаться (см. рис. 3.15, б). Ниже дано кинетическое описание некоторых процессов ионной полимеризации.

Быстрое инициирование на активных центрах одного типа (например, на недиссоциированных ионных парах, см. уравнение (3.78), форма II). Начальная концентрация растущих цепей $[M^*]$ начиная с некоторого момента будет прямо пропорциональна концентрации инициатора $[C]_0$:

$$[M^*] = \alpha[C]_0, \quad (3.87)$$

причем коэффициент α — эффективность инициирования — является функцией диэлектрической проницаемости среды ϵ , константы равновесия K (любая из констант схемы (3.78) в зависимости от того, на каких центрах идет полимеризация) и концентрации мономера $[M]$: $\alpha = f(\epsilon, K, [M])$. При постоянных ϵ и K при $k_o = 0$ имеем

$$[M_n^*] = [M^*]_0 = \alpha[C]_0 = \text{const} \quad (3.88)$$

и

$$w_p = k_p[M]^m[M_n^*] = k_p[M]^m\alpha[C]_0, \quad (3.89)$$

где порядок по мономеру $m > 1$.

В отсутствие передачи цепи после подстановки в уравнение (3.86) значений w_n из уравнения (3.84) (при $w_o = 0$) и w_p из уравнения (3.89) получим

$$\bar{x}_n = \frac{\int_0^t k_p[M]^m\alpha[C]_0 dx}{\int_0^t \alpha[C]_0 dx}, \quad \text{или} \quad \bar{x}_n = k_p[M]^m. \quad (3.90)$$



При быстром инициировании с мономолекулярным обрывом цепей имеем

$$-\frac{d[M_n^*]}{dt} = k_o[M_n^*]. \quad (3.91)$$

После интегрирования уравнения (3.91) с учетом равенства (3.87) получим:

- для концентрации активных центров:

$$[M_n^*] = \alpha[C]_0 \exp(-k_o t); \quad (3.92)$$

- для скорости роста цепи:

$$-\frac{d[M]}{dt} = w_p = k_p[M]^m \alpha[C]_0 \exp(-k_o t); \quad (3.93)$$

- для среднечисловой степени полимеризации в момент времени t :

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha[C]_0}. \quad (3.94)$$

Если полимеризация протекает с передачей цепи, то в знаменателе уравнения (3.94) появится дополнительное слагаемое:

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{\alpha[C]_0 + \int_0^t w_{\text{пер}} dx}. \quad (3.95)$$

Медленное инициирование при $w_{\text{и}} = w_o$. В этом случае скорость определяют по уравнению

$$w_p = k_p \frac{k_{\text{и}}}{k_o} [M]^m [C], \quad (3.96)$$

а среднечисловая степень полимеризации равна

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{k_o + k_{\text{пер}}^M[M]}, \quad (3.97)$$

где $k_{\text{пер}}^M$ — константа передачи цепи на мономер.

При квадратичном обрыве цепи с участием молекул исходного инициатора

$$w_p = k_p \frac{k_{\text{и}}}{k_o} [M]^m; \quad (3.98)$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{k_o[C] + k_{\text{пер}}^M[M]}. \quad (3.99)$$



В вышеприведенных уравнениях показатель степени у концентрации мономера m — функция полярности среды и условий проведения ионной полимеризации. Более сложным является описание процессов, в которых полимеризация протекает одновременно на активных центрах нескольких типов, например на ионных парах (см. уравнение (3.78), формы II и III) и свободных ионах. Уравнения зависимости концентрации исходных веществ от скорости полимеризации, молекулярной массы и ММР и образующегося полимера можно найти в работе [4].

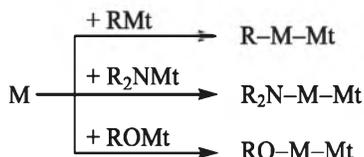
3.2.2. Анионная полимеризация алкенов

Анионная полимеризация — процесс образования макромолекул с участием отрицательно заряженного концевых атома растущей цепи. Растущие цепи (активные центры роста) характеризуют по природе концевых атома и по степени его удаления от противоиона. Первый признак зависит только от природы мономера: концевыми атомами могут быть углерод (полимеризация за счет раскрытия связи $C=C$), кислород (полимеризация по связи $C=O$ или кислородсодержащих гетероциклов), сера (полимеризация серосодержащих гетероциклов или мономеров по связи $C=S$), азот (некоторые N-содержащие мономеры) и другие атомы.

Второй признак зависит от большего числа факторов, главными из которых являются природа противоиона, свойства реакционной среды и температура. Наиболее распространенными инициаторами анионной полимеризации являются производные щелочных и щелочно-земельных металлов — металлалкилы, алкоксиды, амиды, а также продукты взаимодействия щелочных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами и ароматическими кетонами.

При всем многообразии анионных инициаторов механизм их действия может быть сведен к двум типам взаимодействий.

1. Непосредственное присоединение иницирующего агента к мономеру:

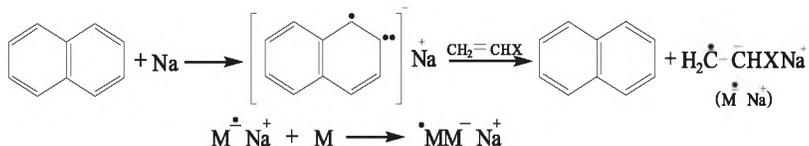


где Mt — щелочной или щелочно-земельный металл.

Вследствие полярности связи «мономер — металл» (M-Mt) можно считать, что в некоторой степени иницирование осуществляется соответствующим анионом:



2. Перенос электрона на мономер с образованием анионной частицы без присоединения инициатора или его фрагмента к мономеру. Например, при иницировании полимеризации системой «Na + нафталин» протекают следующие реакции:



Продукт реакции $\text{M}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}\text{Na}^+$ можно рассматривать как бифункциональный агент, способный иницировать полимеризацию по радикальному и анионному механизмам. Однако в реальных условиях радикальные центры быстро исчезают вследствие рекомбинации, приводящей к образованию дианионных центров:



способных расти с обоих концов.

Полимеризация неполярных ненасыщенных мономеров. Основная особенность анионной полимеризации неполярных мономеров со связями C=C обусловлена отсутствием реакций кинетического обрыва цепи и возможностью создания условий (подбор соответствующих растворителей и проведение процесса при низких температурах), устраняющих передачу цепи. Кинетика такой полимеризации формально подчиняется уравнениям (3.89) и (3.96). Однако в реальных системах возникают дополнительные осложнения, связанные с ассоциацией активных центров (в неполярных средах), с диссоциацией ионных пар на свободные ионы (в полярных растворителях) и с влиянием чрезвычайно малых добавок электронодоноров, специально или случайно вносимых в реакцию систему. Рассмотрим эти особенности на конкретных процессах анионной полимеризации.

Полимеризация в неполярных средах. Стирол, бутадиен, изопрен и другие неполярные мономеры полимеризуются в углеводородных средах под действием металлоорганических соединений (чаще — *n*-бутиллития) при комнатной температуре. Рост цепи при использовании *n*-бутиллития несколько превышает по скорости реакцию иницирования, поэтому постоянная скорость полимеризации устанавливается по окончании стадии иницирования и сохраняется примерно до 60%-ной конверсии мономера, после чего наблюдается замедление, обусловленное уменьшением концентрации мономера (т.е. кривые в координатах «выход полимера — время» имеют S-образный характер).

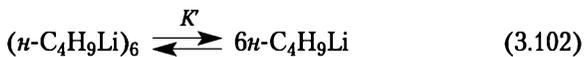
Скорости инициирования и роста цепи определяют по уравнениям

$$\omega_i = k' [M] [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}]^{\frac{1}{6}}; \quad (3.100)$$

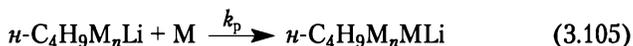
$$\omega_p = k'' [M] [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{M}_n\text{Li}]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.101)$$

где $\text{C}_4\text{H}_9\text{M}_n\text{Li}$ — растущие цепи.

Дробный порядок реакций в уравнениях (3.100) и (3.101) по инициатору и растущим цепям обусловлен ассоциированным состоянием этих агентов, находящихся в равновесии с неассоциированными формами:



Если принять, что в инициировании полимеризации и в росте цепи принимают участие только неассоциированные формы соответствующих агентов



то константы в уравнениях (3.100) и (3.101) следующие: $k' = k_i (K)^{0.5}$ и $k'' = k_p (K'')^{0.5}$.

Степень ассоциации соединений RLi в углеводородных средах зависит от природы R: *n*-бутиллитий — гексамерен, *втор-* и *трет-*бутиллитий — тетрамерны, высокомолекулярный полистириллитий — димерен, а полиизопропениллитий — тетрамерен. Как следствие, порядок реакции по инициатору находится в интервале 0,1–1,0, причем с ростом концентрации инициатора он, как правило, повышается.

Стадию инициирования (см. реакцию (3.104)) можно исключить, если использовать предварительно приготовленный олигомер с концевыми связями C-Li , например олигостириллитий.

Помимо дробных порядков по инициатору ассоциированное состояние последнего приводит к соответствующим изменениям в энергии активации элементарных актов процесса анионной полимеризации в неполярных средах. Общая энергия активации полимеризации включает энергию активации диссоциации металлического инициатора на мономерные формы, поэтому для



реакций, представленных уравнениями (3.103) и (3.105), можно записать

$$E_{\text{эксп}} = \frac{E'}{2} + E_p, \quad (3.106)$$

где E' — энергия активации процесса диссоциации растущих цепей; E_p — энергия активации реакции роста.

В связи с появлением члена $E'/2$ в уравнении (3.106) значения $E_{\text{эксп}}$ достигают 62,4–83,2 кДж/моль. Независимое определение E' из температурной зависимости константы K' позволяет вычислить из уравнения (3.106) значения E_p . Так, для системы «алкиллигий — изопрен — гексан» E' и E_p составляют 95,7 и 17,0 кДж/моль соответственно.

Отсутствие реакций ограничения цепи в рассматриваемых процессах приводит к узкому ММР (при $k_{\text{и}} \gg k_p$), которое и наблюдается в случае использования в качестве инициаторов металлалкилов. Для сравнения приведем молекулярные массы, вычисленные по формуле

$$M_{\text{выч}} = \frac{[M]}{[C]} M_0 \phi$$

(M_0 — молекулярная масса составного повторяющегося звена; ϕ — конверсия) и найденные экспериментально ($M_{\text{эксп}}$):

- для полистирола с инициатором *n*-C₄H₉Li $M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3} = 200$; $M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3} = 250$;
- для полистирола с инициатором *втор*-C₄H₉Li $M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3} = 200$; $M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3} = 196$;
- для полиизопрена с инициатором *n*-C₄H₉Li $M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3} = 200$; $M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3} = 220$;
- для полиизопрена с инициатором *втор*-C₄H₉Li $M_{\text{выч}} \cdot 10^{-3} = 200$; $M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3} = 195$.

Хорошее совпадение $M_{\text{выч}}$ и $M_{\text{эксп}}$ является доказательством того, что $k_{\text{и}} \gg k_p$ при отсутствии реакций обрыва и передачи цепи. В случаях резких расхождений между указанными значениями молекулярных масс наиболее вероятными причинами этого могут быть медленное иницирование или наличие реакций ограничения цепи.

Анионная полимеризация неполярных мономеров в неполярных средах с добавками каталитических количеств полярных веществ. В качестве полярных микродобавок к инициаторам анионной полимеризации чаще всего используют электронодонорные вещества (простые эфиры, ацетали, амины, сульфиды) в количествах, соизмеримых с количествами инициатора. Эффект от добавок электронодоноров D обусловлен, как правило, комплексообраз-



разованием с исходными металлорганическими соединениями или с активными центрами:



Продукты этих реакций отличаются от исходных инициаторов реакционной способностью. Комплексообразование приводит к ослаблению связи С–Mt, поэтому обычно образование комплексов повышает общую эффективность полимеризации в сравнении с реакциями без добавок электронодоноров, хотя известны и обратные случаи.

Так, добавление тетрагидрофурана (ТГФ) к системе «стирол – олигостириллитий – бензол» при 20°C (молярное соотношение ТГФ : инициатор равно 10) приводит к повышению скорости полимеризации в 100–200 раз (рис. 3.16). Порядок реакции по активным центрам на участке кривой слева от максимума на рис. 3.16 равен 0,5 (как и в отсутствие ТГФ), а при концентрации ТГФ > 0,2 моль/л он уже равен единице.

В качестве примера приведем относительные константы суммарной скорости полимеризации бутадиена при 20°C в среде гексана в присутствии *n*-C₄H₉Li и добавок электронодоноров (концентрация инициатора 0,01, мономера 1,5 моль/л, соотношение добавка : *n*-C₄H₉Li равно 2): при отсутствии электронодонора $k_{\text{отн}} = 1$; при диэтиловом эфире $k_{\text{отн}} = 1,5$ (добавка In = 0,5); при ТГФ $k_{\text{отн}} = 2,5$; при 2,3-диметоксибутане $k_{\text{отн}} = 85$; при тетраметилэтилендиамине $k_{\text{отн}} = 145$.

Можно отметить, что доноры с более сильной основностью (тетраметилэтилендиамин) способствуют более полному превращению ассоциированных групп исходного инициатора (RMt)_{*n*} в мономерную форму RMt · D.

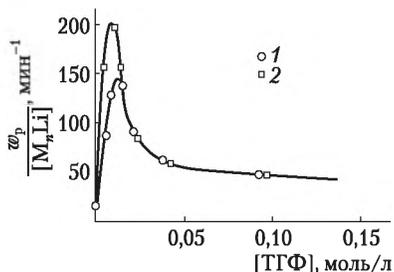


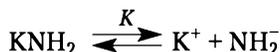
Рис. 3.16. Зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации полярной добавки — тетрагидрофурана:

система «стирол – олигостириллитий – бензол», концентрации инициатора $1,110^{-3}$ (1) и $1,410^{-4}$ моль/л (2)

Полимеризация неполярных мономеров в полярных средах.

Основной особенностью полимеризации в полярных средах является диссоциация инициатора, характеризующаяся константой диссоциации K_d (см. реакцию (3.78)) и возможностью протекания процесса на образующихся свободных ионах. Значительно большая реакционная способность последних по сравнению с ионными парами делает заметными их участие в процессе даже при низких значениях констант диссоциации ионных пар K_d .

Классическим примером свободной анионной полимеризации, протекающей с участием свободных ионов (а не ионных пар), является полимеризация стирола с амидом калия в жидком аммиаке при -33°C (кипение аммиака). В высокополярной среде жидкого аммиака происходят диссоциация амида калия и иницирование путем присоединения амидного аниона к молекуле мономера:



где

$$K = \frac{[\text{K}^+][\text{NH}_2^-]}{[\text{KNH}_2]}. \quad (3.107)$$

Так как $[\text{K}^+] = [\text{NH}_2^-]$, то из выражения (3.107) можно найти концентрацию ионов NH_2^- :

$$[\text{NH}_2^-] = (K[\text{KNH}_2])^{0.5}. \quad (3.107a)$$

Скорость иницирования можно представить уравнениями

$$w_i = k_i[\text{NH}_2^-][\text{M}], \quad (3.108)$$

$$w_i = \frac{k_i K [\text{M}] [\text{KNH}_2]}{[\text{K}^+]}. \quad (3.109)$$

или, с учетом выражения (3.107a),

$$w_i = k_i K^{0.5} [\text{M}] [\text{KNH}_2]^{0.5}. \quad (3.110)$$

Рост цепи $\text{H}_2\text{N}-\text{M}_n-\text{M}^- + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{H}_2\text{N}-\text{M}_{n+1}-\text{M}^-$ происходит со скоростью

$$w_p = k_p [\text{M}^-][\text{M}], \quad (3.111)$$

где $[\text{M}^-]$ — общая концентрация активных центров.

Обрыв цепи в рассматриваемом случае происходит вследствие передачи цепи на растворитель (аммиак):



с регенерацией иницирующего амидного аниона. Скорость обрыва определяют по уравнению

$$\omega_o = \omega_{\text{пер}} = k_{\text{пер}}^S [M^-][\text{NH}_3]. \quad (3.112)$$

Общую скорость полимеризации с учетом уравнений (3.108), (3.109), (3.111) и (3.112) при допущении постоянства концентрации активных центров $[M^-]$ можно представить следующим образом:

$$\omega = \frac{k_n k_p K [M]^2 [\text{KNH}_2]}{k_{\text{пер}}^S [\text{NH}_3] [K^+]} \quad (3.113)$$

и

$$\omega = \frac{k_n k_p K [M]^2 [\text{NH}_2^-]}{k_{\text{пер}}^S [\text{NH}_3]}. \quad (3.114)$$

Когда $[\text{NH}_2^-] = [K^+]$ (т.е. в систему не вводят дополнительно ионы калия), последнее выражение можно с учетом выражения (3.107а) привести к виду

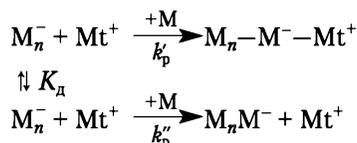
$$\omega = \frac{k_n k_p K^{0,5} [M]^2 [\text{KNH}_2]^{0,5}}{k_{\text{пер}}^S [\text{NH}_3]}. \quad (3.115)$$

Среднечисловую степень полимеризации находим, разделив уравнение (3.111) на уравнение (3.112):

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M]}{k_{\text{пер}}^S [\text{NH}_3]} = \frac{[M]}{C_s [\text{NH}_3]}, \quad (3.116)$$

где $C_s = k_{\text{пер}}^S / k_p$ — константа передачи цепи на аммиак.

В отличие от полимеризации под действием амида калия, когда в иницировании участвуют в основном свободные ионы, при использовании металлоорганических соединений процесс может протекать с участием как ионных пар, так и свободных ионов:



В этом случае экспериментально определяемая константа роста k_p связана с константами роста на ионных парах (k_p') и на свободных ионах (k_p'') соотношением

$$k_p = k_p' + k_p'' (K_d / [C^*]^{0,5}), \quad (3.117)$$

где $[C^*]$ — общая концентрация активных центров (растущих цепей).



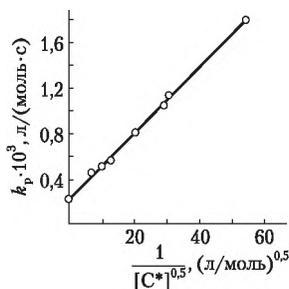


Рис. 3.17. Зависимость константы скорости роста цепи от обратной концентрации инициатора для полимеризации стирола в ТГФ под действием системы «нафталин – натрий» при 25°С

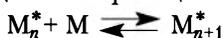
На рис. 3.17 показана зависимость k_p от $1/[C^*]^{0,5}$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяют константу роста цепи на ионных парах k'_p , а по тангенсу угла наклона – произведение k''_p/K_d . Обычно K_d находят из независимых измерений электрической проводимости и далее рассчитывают k''_p .

При полимеризации стирола при 25°С в среде ТГФ под действием инициатора «нафталин + щелочной металл» получены следующие значения k'_p и k''_p :

- для калия (K) (α -метилстирола) $k'_p = 0,012 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$; $k''_p = 7 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$;
- для натрия (Na) $k'_p = 30 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$; $k''_p = 5 \cdot 10^3 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$;
- для лития (Li) $k'_p = 130 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$; $k''_p = 13 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$;
- для цезия (Cs) $k'_p = 160 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Приведенные данные подтверждают отмеченные выше положения о том, что скорость полимеризации на свободных ионах существенно выше, чем на ионных парах. Однако приведенные значения k_p относятся как к контактным, так и к разделенным ионным парам. Вклад в иницирование тех или иных типов ионных пар определяют полимеризацией в присутствии буферных систем, исключающих ионизацию ионных пар.

Молекулярные массы образующихся полимеров вычисляют по уравнению (3.86). Помимо общего для всех видов ионной полимеризации способа регулирования размеров образующихся цепей подбором концентраций мономера и инициатора в анионных системах возможен и иной путь – последовательное дозирование новых порций мономера в реакционную смесь после завершения полимеризации. Наличие в этой системе «живых» макромолекул делает возможным их дальнейший рост. Одновременно возможен и обратный процесс – деполимеризация:



Положение этого равновесия при данной температуре зависит от природы растущих цепей и от критической (равновесной) концентрации мономера $[M]_{кр}$. Естественно, что $[M]_{кр}$ как термодинамическая величина не зависит от способа синтеза «живой» цепи, т.е. от типа инициатора, полярности среды, а определяется только изменением энтальпии и энтропии (см. уравнения (3.44) и (3.45)). Деполимеризация с участием «живых» цепей способствует выравниванию полидисперсности в тех случаях, когда она является достаточно большой (например, при $k_i < k_p$).

Стереорегулирование при анионной полимеризации неполярных мономеров. Изменение кинетики полимеризации, обусловленное влиянием природы противоиона и полярности среды, способствует изменению микроструктуры образующихся полимеров. Для примера приведем данные, полученные для полимеризации изопрена:

- при инициаторе C_2H_5Li и растворителе пентане содержание *цис*-звеньев составляет 94%, а *транс*-звенья отсутствуют;
- при инициаторе $n-C_4H_9Li$ и растворителе ТГФ и *цис*-звенья, и *транс*-звенья отсутствуют;
- при инициаторе Na и растворителе циклогексане содержание *цис*-звеньев и *транс*-звеньев составляет по 29%;
- при инициаторе Rb и растворителе пентане содержание *цис*-звеньев составляет 5%, а *транс*-звеньев — 47%;
- при инициаторе Ba и растворителе гексане содержание *цис*-звеньев составляет 71%, а *транс*-звенья отсутствуют.

Таким образом, в некоторых случаях возможно получение полиизопрена с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Аналогично при полимеризации бутадиена под действием $n-C_4H_9Li$ в неполярных средах можно регулировать строение образующихся цепей полибутадиена, используя полярные добавки в количестве, близком к эквивалентному по отношению к инициатору:

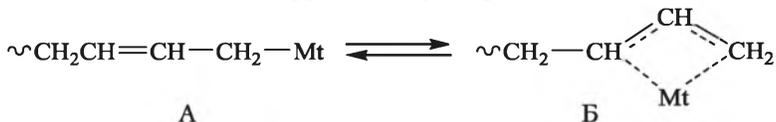
- при отсутствии добавок содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 37%, 1,4-*транс*-звеньев — 53%, 1,2-звеньев — 10%;
- при добавке диэтилового эфира содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 36%, 1,4-*транс*-звеньев — 46%, 1,2-звеньев — 18%;
- при добавке ТГФ содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 20%, 1,4-*транс*-звеньев — 40%, 1,2-звеньев — 40%;
- при добавке 2,3-диметоксибутана содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 8%, 1,4-*транс*-звеньев — 10%, 1,2-звеньев — 82%;
- при добавке тетраметилэтилендиамина содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 10%, 1,4-*транс*-звеньев — 10%, 1,2-звеньев — 80%.

Регулировать микроструктуру цепей при анионной полимеризации можно следующими приемами: изменением природы про-

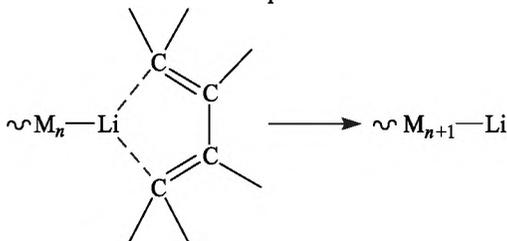


тивоиона в неполярной среде ($\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb}$); переходом от неполярной среды к полярной без изменения природы противоиона; введением малой порции электронодатора (сильного основания Льюиса) без изменения остальных параметров системы.

Причины, обуславливающие тот или иной вид соединения звеньев в цепи, заключаются в особенностях строения концевой фрагмента и в специфике взаимодействия растущего конца или противоиона с мономером. Так, при полимеризации бутадиена под действием щелочных металлов или металлорганических соединений концевые алкенильные группы могут переходить в π -аллильные:

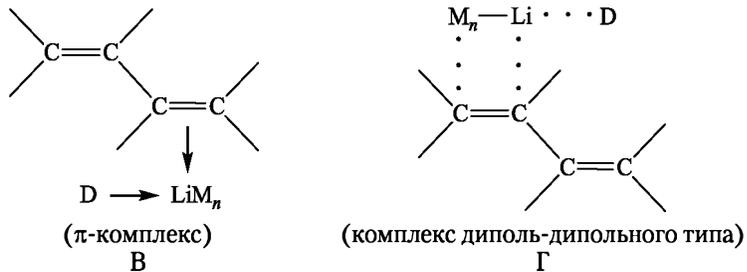


Установлено, что в углеводородной среде для $\text{Mt} = \text{Li}$ характерна структура А, а в среде ТГФ — Б. Поэтому различия в строении цепей полибутадиена могут быть обусловлены особенностями строения концевой фрагмента цепи. Природа противоиона влияет на предшествующий акту присоединения характер комплексообразования с ним мономера:



Такое комплексообразование можно рассматривать как ориентирующий акт, определяющий строение звена в последующем процессе присоединения мономера к цепи.

В системах с электронодаторами D, присутствующими в эквивалентном по отношению к активным центрам количестве, вероятными промежуточными образованиями являются:



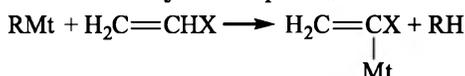
Возникновение комплексов диполь-дипольного типа Г возможно и в случае других металлов, если противоион Mt^+ не обладает достаточными акцепторными свойствами для образования π -комплексов с мономером (высшие щелочные металлы).

Следовательно, при реакции роста на ионных парах основным фактором, определяющим структуру цепи, является акцепторная способность противоиона, от которой зависит наличие или отсутствие предориентационных эффектов. Конечный эффект зависит еще и от стереохимии перехода молекулы мономера из комплекса к растущей цепи, для которого важна природа мономера.

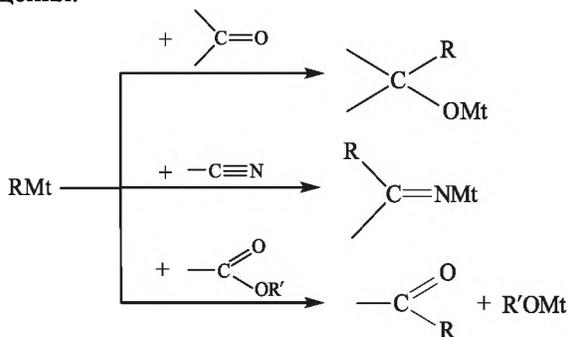
Отсутствие предварительной ориентации, так же как и π -аллильное состояние концевой связи $C-Mt$, приводит в случае диенов (бутадиен, изопрен) к преимущественному образованию 1,2- или 3,4-звеньев. Однако образования стереорегулярных полимеров при анионной полимеризации неполярных мономеров не наблюдается.

Анионная полимеризация полярных ненасыщенных мономеров. В связи с существенным влиянием на анионную полимеризацию полярности среды и даже небольших добавок полярных веществ очевидно, что полимеризация полярных мономеров имеет ряд особенностей, обусловленных их природой. Наиболее изученными мономерами подобного типа являются акрилонитрил, винилхлорид, акриловые и метакриловые эфиры; реакционная способность аналогичных соединений по отношению к анионным агентам значительно превосходит активность неполярных ненасыщенных мономеров.

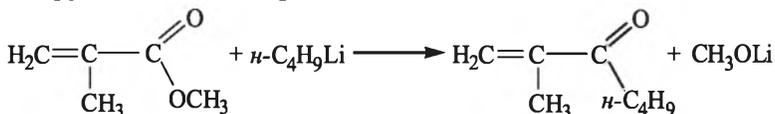
Специфической особенностью анионной полимеризации полярных мономеров является возможность протекания побочных реакций с участием инициатора и мономера. Для металлорганических соединений это могут быть реакции металлирования:



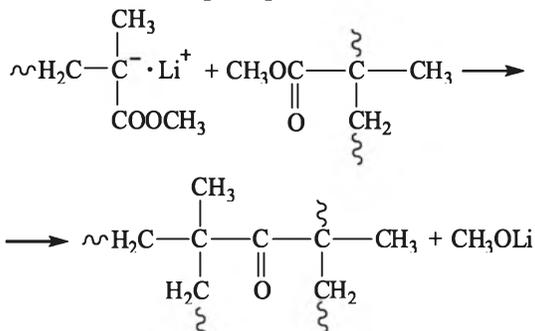
или замещения:



Примером реакции металлизации является взаимодействие *n*-бутиллития с акрилонитрилом: в гексане при 30°C с выходом 14% образуется *n*-бутан, а в среде более полярного ТГФ даже при -78°C его количество повышается до 78%. Тот же *n*-бутиллитий реагирует с метилметакрилатом:



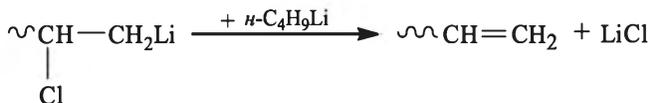
причем метилат лития не проявляет активности по отношению к метилметакрилату, поэтому последняя реакция есть процесс дезактивации инициатора. Аналогичная реакция протекает также и с участием концевых активных центров и боковых групп уже образовавшихся цепей, например:



В случае анионной полимеризации винилхлорида в присутствии *n*-BuLi возможна как реакция металлизации



так и непосредственное отщепление LiCl от концевой фрагмента:



Учет этих и других побочных реакций необходим при оценке как кинетики процесса, так и строения и размеров образующихся цепей.

В качестве примера рассмотрим анионную полимеризацию акриловых и метакриловых мономеров в присутствии соединений



RMt, где Mt — щелочной металл или Mg. Отличительными особенностями их полимеризации являются:

- протекание процесса при низких температурах ($-80\dots-50^\circ\text{C}$) с высокой скоростью и образованием полимеров большой молекулярной массы;
- быстрое расходование инициатора с эффективностью инициирования $\alpha \leq 0,1$ (чаще $\sim 0,01$), обусловленной протеканием побочных реакций;
- комплексообразование инициатора и активных центров с мономером.

Скорость полимеризации определяется по уравнению

$$w = \frac{k_n}{k'} k_p [C]_0^n [M]^m, \quad (3.118)$$

где k — суммарная константа всех побочных реакций инициатора; n и m — порядок реакции по инициатору и мономеру. Если порядки реакции инициирования и дезактивации совпадают, то отношение k_n/k' тождественно эффективности инициирования (если они не совпадают, то эффективность инициирования выражают отношением скоростей реакций $\alpha = w_n/w'$).

Концентрацию активных центров определяют по уравнению (3.87), а в случае их дезактивации при повышенных температурах и конверсиях — по уравнению (3.92). С учетом последнего уравнение (3.118) можно представить в виде

$$w = \frac{k_n}{k'} k_p [C]_0^n [M]^m \exp(-kt). \quad (3.119)$$

Полученное уравнение справедливо для быстрого установления постоянной концентрации активных центров, т.е. при достаточно высоких скоростях реакций с константами k_n и k' .

Для *среднечисловой степени полимеризации* \bar{x}_n макромолекул, образующихся из полярных мономеров в безобрывных процессах (с учетом эффективности инициирования α), справедливо уравнение

$$\bar{x}_n = \frac{[M]\phi}{\alpha[C]_0}, \quad (3.120)$$

где ϕ — конверсия. Это уравнение свидетельствует о линейной зависимости молекулярной массы от степени превращения и соблюдается во многих случаях анионной полимеризации полярных мономеров (рис. 3.18).

Порядок реакции по инициатору и мономеру изменяется при переходе от одного инициатора к другому даже в одной и той же среде.



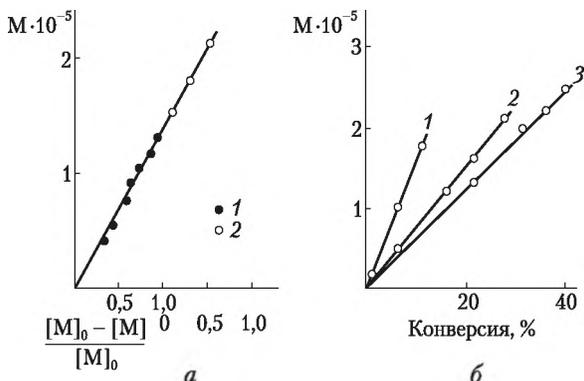


Рис. 3.18. Изменение с конверсией молекулярной массы полиметилметакрилата (*а*) и полиакрилонитрила (*б*) в процессе полимеризации в толуоле при 60 и 75°С соответственно:

а – инициатор $C_4H_9Li \cdot Zn(C_2H_5)_2$; 1 – начальная полимеризация; 2 – после введения второй порции мономера; *б* – инициаторы: 1 – C_4H_9MgCl ; 2 – $C_4H_9MgCl \cdot C_4H_9MgI$; 3 – $(C_4H_9)_2Mg$

Например, для процесса полимеризации метилметакрилата в толуоле в присутствии инициатора $n-C_4H_9Li$ порядок реакции по мономеру – 1,5, по инициатору – 0,5; в присутствии $n-C_4H_9Li \cdot (C_2H_5)_2Zn$ – соответственно 2 и 2; в присутствии $n-(C_4H_9)_3Mg_2I$ – соответственно 1 и 1.

Причины отличий в порядках реакции по исходным компонентам могут быть разными. Так, второй порядок по инициатору может быть следствием бимолекулярного генерирования активных центров; второй порядок по мономеру чаще связан с соотношением скоростей реакций иницирования и дезактивации инициатора, а также с комплексообразованием мономера и активного центра.

При анионной полимеризации акриловых мономеров возможно образование регулярно построенных макромолекул. Так, литийалкилы при низкой температуре и в условиях минимальной полярности среды способствуют образованию преимущественно изотактических полимеров. Повышение полярности среды (применение полярных растворителей или повышение концентрации мономера) вызывает возрастание в составе цепей синдиотактических последовательностей.

3.2.3. Катионная полимеризация алкеновых мономеров

Катионной (электрофильной) полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором активные растущие



цепи несут положительный заряд. Для ненасыщенных мономеров с двойной связью С=С главным критерием способности к катионной полимеризации является нуклеофильность двойной связи. Поэтому заместители, увеличивающие электронную плотность на этой связи, повышают ее склонность к катионной полимеризации.

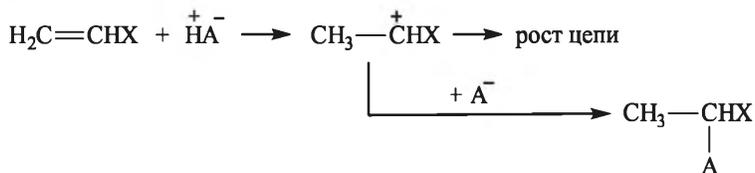
Инициирование катионной полимеризации. Инициатор катионной полимеризации является источником положительно заряженных частиц, возникающих либо самопроизвольно, либо в результате реакции с мономером или специально вводимым соединением. Обычно инициаторами служат вещества кислотного характера: протонные и апротонные кислоты, комплексы кислот Льюиса с соединениями — донорами электронов, соли карбония типа $\text{Ph}_3\text{C}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$, соли оксония вида $\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Некоторые катионные инициаторы полимеризации алкенов

Инициатор	Катионный центр	Противоионы
Протонные кислоты	H^+	$\text{HSO}_4^-, \text{ClO}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{CF}_3\text{COO}^-$
Соли карбония	$\geq \text{C}^+$	$\text{BF}_4^-, \text{SbCl}_6^-, \text{SbF}_6^-$
Комплексы кислот Льюиса: с протонными основаниями	H^+	$[\text{BF}_3\text{OH}]^-, [\text{AlCl}_3\text{OH}]^-, [\text{TiCl}_4\text{OH}]^-, [\text{SnCl}_4\text{OH}]^-$
с апротонными основаниями	$\geq \text{C}^+$	$[\text{BF}_3\text{OR}]^-, [\text{AlCl}_4]^- , [\text{SnCl}_5]^-$

Протонные кислоты используют для иницирования катионной полимеризации только в том случае, если образуемый ими анион не отличается сильной нуклеофильностью; в противном случае он образует с протонированным мономером ковалентную связь:



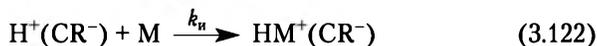
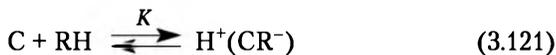
Из-за высокой нуклеофильности галогенов галогеноводородные кислоты не применяют в качестве инициаторов катионной полимеризации алкенов. Для полимеризации некоторых мономеров (например, высших ненасыщенных углеводородов, кумарона, индена) используют фосфорную, серную и хлорную кислоты, хотя при этом и получают, как правило, олигомеры.



Кислоты Льюиса — AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 и др. — используют для низкотемпературной катионной полимеризации алкенов, приводящей к образованию высокомолекулярных полимеров. Указанные кислоты обычно применяют в комбинации с протонодонорными или другими добавками. Так, изобутилен нечувствителен к сухому BF_3 , но мгновенно полимеризуется при добавлении следовых количеств воды; активатор (вода) реагирует с инициатором с образованием комплекса, который протонирует мономер и формирует иницирующие дальнейший рост цепи катионные частицы:



В общем случае процесс иницирования катионной полимеризации в присутствии кислот Льюиса и активирующих добавок можно представить схемами

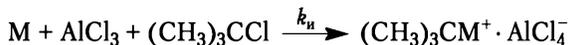


где C , RH , M — инициатор, активатор и мономер соответственно.

Что касается таких активаторов, как алкилгалогениды, например в системе



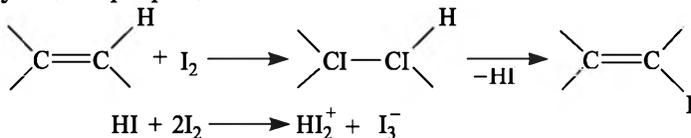
то образование иницирующих катионных частиц здесь возможно только с участием мономера:



Принципиально возможен катализ только одной кислотой Льюиса, если она способна к образованию ионной пары:



Кроме указанных выше в качестве инициаторов катионной полимеризации возможно использование I_2 , Cu^{2+} , а также излучений с высокой энергией. Каталитическое действие йода основано на следующих превращениях:



Таким образом, HI выполняет функцию активатора по отношению к I_2 . Ион Cu^{2+} иницирует полимеризацию либо путем



окисления π -связи (переход электрона от мономера к Cu^{2+}), либо присоединением по π -связи.

Для солей карбония возможен механизм инициирования, состоящий в переносе электрона от мономера на катион с образованием свободного радикала и катион-радикала мономера:



Образующиеся по этой схеме свободные радикалы отличаются высокой стабильностью и как иницирующие агенты приниматься во внимание не должны.

Исходя из схем реакций (3.121) и (3.122) выражение для скорости инициирования катионной полимеризации можно представить в виде

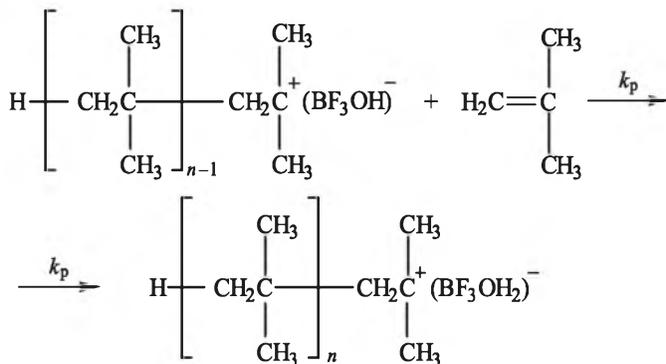
$$\omega_{\text{и}} = Kk_{\text{и}}[\text{C}][\text{RH}][\text{M}]. \quad (3.123)$$

Это уравнение можно упростить в зависимости от того, какая из двух реакций — (3.121) или (3.122) — является определяющей. Если наиболее медленной является реакция (3.121), то скорость инициирования не будет зависеть от концентрации мономера:

$$\omega_{\text{и}} = Kk'_{\text{и}}[\text{C}][\text{RH}]. \quad (3.124)$$

Если же равновесие реакции (3.121) полностью сдвинуто вправо, то все зависит от соотношения инициатора и активатора: при избытке инициатора уравнение (3.123) преобразуется к виду $\omega_{\text{и}} = Kk''_{\text{и}}[\text{RH}][\text{M}]$, а при избытке активатора $\omega_{\text{и}} = k'''_{\text{и}}[\text{C}][\text{M}]$.

Рост цепи при катионной полимеризации. Независимо от типа инициатора (H^+ , C^+ , R_3O^+ и т.д.) после первого акта взаимодействия с ненасыщенным соединением активным центром, осуществляющим рост цепи, становится ион карбония, который последовательно присоединяет молекулы мономера. Например, для полимеризации изобутилена



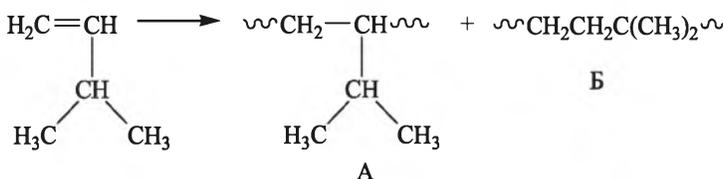
или, в общем виде,



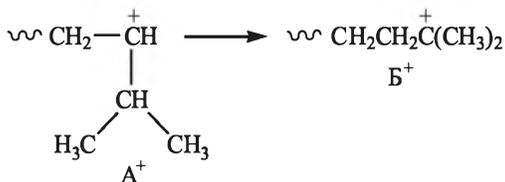
Скорость реакции роста цепи определяют обычным образом:

$$\omega_p = k_p[\text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-][\text{M}] \quad \text{или} \quad \omega_p = k_p[\text{M}^+][\text{M}]. \quad (3.126)$$

Рост цепи в некоторых случаях может осложняться процессами внутримолекулярной перегруппировки. Так, продукт полимеризации 3-метилбутена-1 содержит как нормальные звенья А, так и изомеризованные фрагменты Б в соотношении, зависящем от температуры:



В поли-3-метилбутене, синтезированном при -130 и -100°C , содержится соответственно 0 и 30% звеньев А. Полимеризацию такого рода называют изомеризационной; изомеризация протекает путем гидридного перемещения, происходящего быстрее, чем присоединение следующей молекулы мономера:



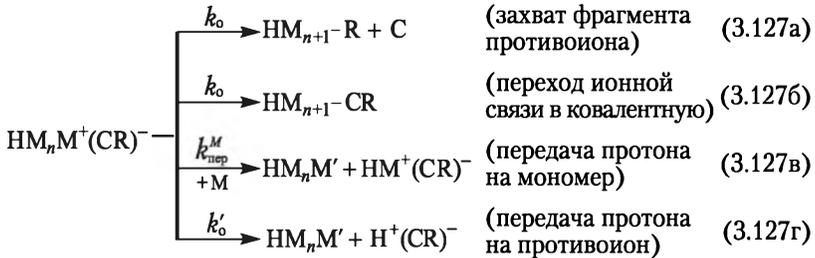
Изомерный ион B^+ представляет собой третичный ион карбония и является более стабильным, чем вторичный катион A^+ . К изомеризационной полимеризации способны и другие олефины C_7-C_8 .

Обрыв цепи катионной полимеризации имеет гораздо большее значение, чем в анионном процессе. При анионной полимеризации возможно создание условий для безобрывного роста цепей и длительное сохранение постоянной концентрации «живых» макромолекул; это позволяет многократно «оживлять» процесс введением дополнительных количеств мономера и наращивать тем самым длину цепей.

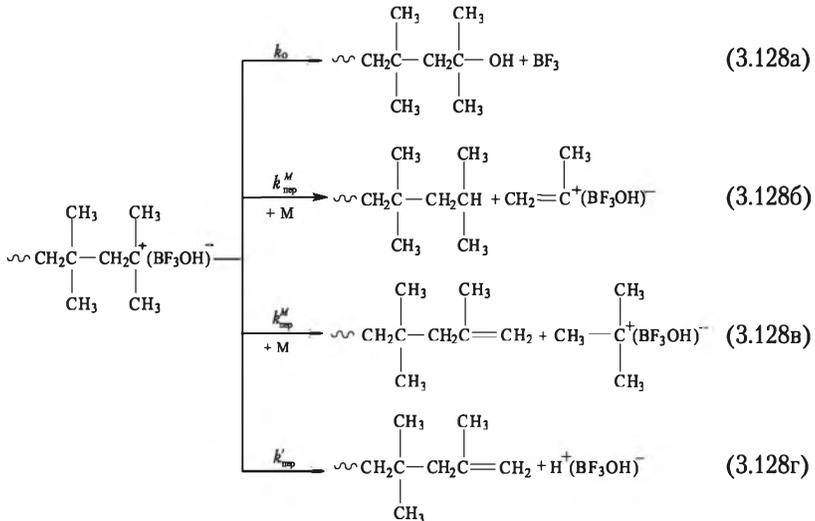
В катионной полимеризации продолжительность жизни активных центров, как правило, невелика. В случае катионной полимеризации, например, стирола и изопрена, это является основной



причиной образования продуктов со степенью полимеризации не выше 50. Общим свойством активных центров типа $\sim M_n M^+$ является тенденция к стабилизации путем отщепления протона, захвата какого-либо аниона или изомеризации в более устойчивое состояние. Поэтому возможность образования высокомолекулярного полимера при катионном иницировании определяется соотношением процессов роста и стабилизации активных центров. Рассмотрим схемы реакций обрыва и передачи цепи в катионной полимеризации:



Так, при полимеризации изобутилена в присутствии $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$ указанные реакции обрыва и передачи цепи (кроме (3.127б)) протекают следующим образом:

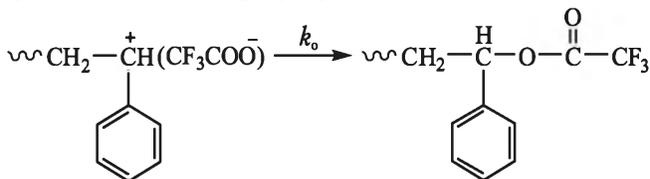


Реакции (3.128б) и (3.128в) кинетически неразличимы, но первая приводит к образованию насыщенного конечного фрагмента цепи, а вторая — ненасыщенного, так же как и реакция (3.128г). Отмеченные три реакции схожи тем, что в результате их протекания кинетическая цепь не обрывается, а каждая частица комплек-



са «инициатор — активатор» («инициатор — мономер — активатор») способна начать рост новой цепи.

Примером образования ковалентной связи при взаимодействии с противоионом (реакция (3.127б)) является обрыв цепи при полимеризации стирола трифторуксусной кислотой:



Кинетическому обрыву цепи соответствуют лишь реакции (3.127а) и (3.127б), причем вторая характерна только для процессов, инициируемых протонными кислотами и I_2 . Кинетические уравнения реакций обрыва различны для каждого из процессов (3.127а)—(3.127г). Так, для мономолекулярного обрыва цепи вследствие перегруппировки ионной пары (реакция (3.127г)) можно записать

$$w_0 = k_0[\text{HM}_n^+(\text{RC})^-]. \quad (3.129)$$

Учитывая реакции (3.127а), (3.127в) и (3.127г) как наиболее общие, среднечисловую степень полимеризации образующихся макромолекул можно выразить следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \bar{x}_n &= \frac{w_p}{w_0 + \sum w_{\text{пер}}} = \frac{k_p[\text{M}^+][\text{M}]}{k_0[\text{M}^+] + k_{\text{пер}}^{\text{M}}[\text{M}^+][\text{M}] + k'_{\text{пер}}[\text{M}^+]} = \\ &= \frac{k_p[\text{M}]}{k_0 + k_{\text{пер}}^{\text{M}}[\text{M}] + k'_{\text{пер}}} \end{aligned} \quad (3.130)$$

или

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{k_0 + k'_{\text{пер}}}{k_p[\text{M}]} + \frac{k_{\text{пер}}^{\text{M}}}{k_p}. \quad (3.131)$$

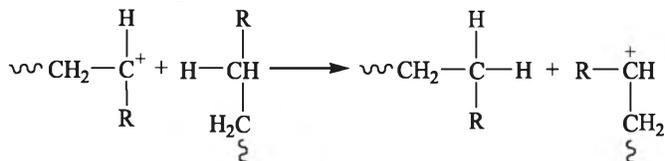
При отсутствии других бимолекулярных реакций ограничения материального роста цепей (например, передачи цепи на растворитель) уравнение (3.131) можно использовать для определения S_M ($S_M = k_{\text{пер}}^{\text{M}}/k_p$) по отрезку, отсекаемому на оси ординат в системе координат « $1/\bar{x}_n - 1/[\text{M}]$ ». По тангенсу угла наклона этой зависимости вычисляют отношение констант $(k_0 + k'_{\text{пер}})/k_p$.

Кроме передачи цепи на мономер возможны и реакции передачи на растворитель, примеси или на специально вводимые вещества:



Передатчиками ХА могут быть вода, спирты, кислоты, ангидриды, простые и сложные эфиры, амины и другие соединения.

При передаче цепи на полимер, например при катионной полимеризации α -олефинов (пропилен), образуются только олигомеры, так как растущие частицы представляют собой очень активные вторичные ионы карбония, отрывающие третичные атомы водорода от полимера:



Многие из передатчиков цепи (вода, спирты) часто используются в качестве активаторов, поэтому применение их в количествах, превышающих эквивалентное по отношению к инициатору, может привести к возрастанию доли процессов передачи цепи и к понижению молекулярной массы.

Кинетика катионной полимеризации в определяющей степени зависит от характера обрыва цепи. Для мономолекулярного обрыва (уравнения (3.127а) и (3.127г)) справедливы кинетические выражения (3.123), (3.126) и (3.129). Допуская, что концентрации активных центров в стационарном состоянии постоянны (т.е. $w_n = w_0$), из уравнений (3.123) и (3.129) имеем

$$[\text{HM}^+(\text{CR}^-)] = \frac{Kk_n[\text{C}][\text{RH}][\text{M}]}{k_0}, \quad (3.132)$$

где $[\text{HM}^+(\text{CR}^-)] = [\text{HM}_n^+(\text{CR}^-)]$.

Подставив значение концентрации активных центров из уравнения (3.132) в уравнение (3.126), получим

$$w_p = \frac{Kk_n k_p [\text{C}][\text{RH}][\text{M}]^2}{k_0}. \quad (3.133)$$

Среднечисловая степень полимеризации, определяемая как $\bar{x}_n = w_p/w_0$, с учетом (3.126) и (3.129) будет равна

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[\text{M}]}{k_0}. \quad (3.134)$$

Если ограничение полимерной цепи происходит путем передачи цепи на мономер (бимолекулярная реакция (3.127в)), то концентрацию активных центров можно выразить следующим образом:

$$[\text{HM}^+(\text{CR}^-)] = \frac{Kk_n[\text{C}][\text{RH}]}{k_0}, \quad (3.135)$$

а скорость и степень полимеризации — соответственно

$$\omega_p = \frac{Kk_i k_p}{k_{\text{пер}}^M} [C][RH][M]; \quad (3.136)$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p}{k_{\text{пер}}^M} = \frac{1}{C_M}. \quad (3.137)$$

Аналогично, если преобладает передача цепи на агент ХА, то

$$[HM_n^+(CR^-)] = \frac{Kk_i[C][RH][M]}{k_{\text{пер}}^{\text{ХА}}[\text{ХА}]} \quad (3.138)$$

и

$$\omega_p = \frac{Kk_i[C][RH][M]^2}{k_{\text{пер}}^{\text{ХА}}[\text{ХА}]}. \quad (3.139)$$

Среднечисловая степень полимеризации равна

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{k_{\text{пер}}^{\text{ХА}}[\text{ХА}]} = \frac{[M]}{C_{\text{ХА}}[\text{ХА}]}. \quad (3.140)$$

В уравнениях (3.137) и (3.140) C_M и $C_{\text{ХА}}$ — константы передачи цепи на мономер и агент ХА, аналогичные рассмотренным выше для радикальной полимеризации.

Катионная полимеризация, как и радикальная, является экзотермической реакцией. Энергию активации для процесса образования полимера с данной скоростью (E_w) и данной степенью полимеризации (E_{x_n}) можно представить уравнениями

$$E_w = E_i + E_p + E_o; \quad (3.141)$$

$$E_{x_n} = E_p - E_o, \quad (3.142)$$

где E_i , E_p и E_o — энергия активации стадий инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Если ограничение цепи происходит путем ее передачи, то E_o заменяют на $E_{\text{пер}}$. Рост цепи путем присоединения иона к мономеру в малополярной среде не требует больших энергетических затрат, поэтому значения E_i и E_o почти всегда превышают E_p . Суммарное значение E_w для катионной полимеризации находится в пределах 41,6—62,4 кДж/моль. Для некоторых систем величина E_w является отрицательной, что свидетельствует о повышении скорости с понижением температуры. Для одного и того же мономера величина E_w может изменяться в зависимости от типа инициатора, природы сокатализатора и растворителей (табл. 3.16). Как следует из этой таблицы, изменения энергии активации катионной по-



Таблица 3.16

Энергия активации катионной полимеризации стирола

Иницирующая система	Растворитель	E_w , кДж/моль
$TiCl_4 + H_2O$	<i>симм</i> -Тетрахлорэтан	-35,7
$TiCl_4 + Cl_3CCOOH$	Толуол	-6,2
Cl_3CCOOH	Бромбензол	12,5
$SnCl_4 + H_2O$	Бензол	22,9
Cl_3CCOOH	<i>симм</i> -Тетрахлорэтан	33,3
Cl_3CCOOH	Нитрометан	58,2

лимеризации стирола связаны с природой иницирующей системы и сольватирующей способностью среды. Общей закономерностью является то, что независимо от знака абсолютные значения энергии активации катионной полимеризации всегда ниже, чем радикальной.

Энергия активации E_{x_n} образования полимера со степенью полимеризации \bar{x}_n всегда отрицательна, так как всегда $E_o > E_p$ независимо от способа обрыва. Отрицательные значения E_{x_n} показывают, что с ростом температуры степень полимеризации уменьшается. Абсолютные значения E_{x_n} выше в случае ограничения цепей в результате реакции передачи цепи, нежели при самопроизвольном обрыве или обрыве путем комбинации.

Катионная полимеризация изобутилена и стирола. Полимеризация изобутилена под действием катионных инициаторов — единственный способ получения высокомолекулярного полиизобутилена. Изобутилен чрезвычайно активен по отношению к катионным агентам, что проявляется во взрывной скорости его полимеризации даже при $-200^\circ C$. Поэтому указанный процесс осуществляют в подходящих растворителях (этилен, тетрачлорэтан, CH_3Cl). Получение кинетических закономерностей затруднено, однако использование BF_3 как инициатора и D_2O в качестве активатора позволило установить, что формирование иницирующих катионов происходит в соответствии с уравнением (3.122), а обрыв — путем передачи протона от активного конца с формированием концевой двойной связи и исходного комплекса «инициатор — активатор» (реакция (3.127г)).

Более медленно протекает полимеризация изобутилена в углеводородных средах, при этом в присутствии $AlBr_3$ общая скорость процесса подчиняется зависимости

$$w_p = k[M][AlBr_3]^2,$$



второй порядок по инициатору в которой обусловлен следующим превращением инициатора:



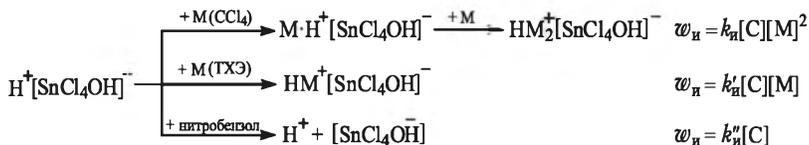
При оценке зависимости молекулярной массы полиизобутилена от температуры установили разность энергии активации реакции роста и ограничения цепей. Если исходить из уравнения (3.130), то эту разность можно представить в виде

$$\Delta E = E_p - (E_o + E_{\text{пер}}^M + E'_{\text{пер}}).$$

При катионной полимеризации изобутилена значения E лежат в весьма широких пределах, захватывая и отрицательные значения. Так, в случае его полимеризации под действием AlCl_3 в CH_2Cl_2 в интервале от -185 до -100°C $\Delta E = -0,84$ кДж/моль, а \bar{x}_n не зависит от концентрации мономера (см. уравнение (3.137)). С повышением температуры степень полимеризации \bar{x}_n начинает зависеть от концентрации мономера, а ΔE принимает значение $-15,0$ кДж/моль. Это обусловлено протеканием других реакций ограничения цепей помимо передачи цепи на мономер (см. уравнение (3.127в)).

В отличие от изобутилена стирол при катионной полимеризации за редким исключением образует лишь невысокомолекулярные продукты с молекулярной массой $\sim 10^3$, однако на его примере получен ряд важных для понимания механизма катионной полимеризации закономерностей. Так, в присутствии системы $\text{H}[\text{SnCl}_4\text{OH}]$ суммарная скорость полимеризации стирола изменяется в соответствии с уравнением $w = k[\text{C}][\text{M}]^m$ (k — общая константа скорости полимеризации), для которого значения порядка реакции по мономеру m при осуществлении процесса в различных растворителях следующие: для растворителя CCl_4 $m = 3$; для *симм*-тетрахлорэтана $m = 2$; для нитробензола $m = 1$.

Различный порядок реакций по стиролу обусловлен влиянием полярности среды на механизм иницирования:

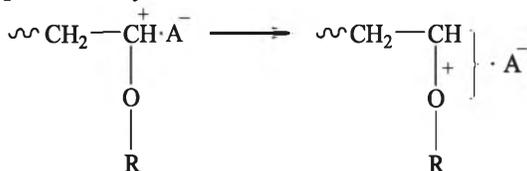


На примере аналога стирола — α -метилстирола — показано, что катионная полимеризация может привести и к образованию стереорегулярных полимеров: в среде «*n*-гексан — хлороформ» (7 : 5 по объему) в присутствии $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образующийся полиметилстирол содержит 81% синдиотактических последовательно-

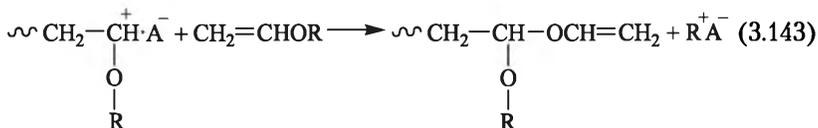


стей, а при иницировании TiCl_4 в среде CH_2Cl_2 — 92%. Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации замещенных в ароматическом ядре производных α -метилстирола. Катионная полимеризация диенов (бутадиен, изопрен) приводит к формированию макромолекул, на 75–90% построенных из 1,4-*транс*-звеньев.

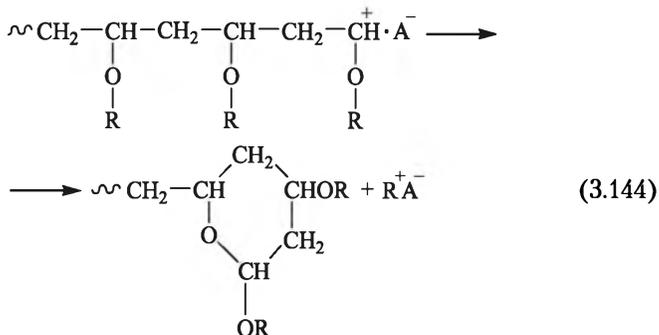
Катионная полимеризация простых виниловых эфиров общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ обнаруживает ряд специфических особенностей. Прежде всего это касается строения активного карбокатионного центра, для которого характерна делокализация положительного заряда между атомами С и О:



Вследствие сильно выраженного нуклеофильного характера двойной связи простые виниловые эфиры полимеризуются под действием любых катионных катализаторов, в том числе даже малоактивного FeCl_3 . Образованию высокомолекулярных полимеров благоприятствует проведение процесса при низких температурах в неполярных средах. Реакциями ограничения цепи в этом случае являются передача цепи на мономер



и мономолекулярный обрыв с отщеплением активного катионного агента и формированием концевой циклической группировки:



Эти реакции протекают через промежуточное образование оксониевого иона за счет атома кислорода мономера (реакция (3.143))



или атома кислорода третьего звена от конца растущей цепи (реакция (3.144)).

Полимеризация простых виниловых эфиров в присутствии комплексов кислот Льюиса подчиняется уравнению $w = k[M]^2[C]$, а в присутствии йода — $w = k[M][C]^2$. Второй порядок по мономеру в первом случае обусловлен бимолекулярным характером обрыва цепи (уравнение (3.143)), а второй порядок по инициатору в случае йода — изложенным выше механизмом иницирования, требующим участия в формировании иницирующей частицы двух молекул йода (см. стр. 260).

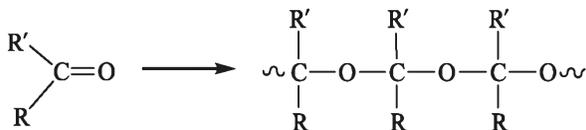
Катионная полимеризация простых виниловых эфиров позволяет синтезировать стереорегулярные полимеры. Ниже приведено содержание синдио- и изотактических последовательностей в макромолекулах, образующихся при катионной полимеризации некоторых эфиров в толуоле при -78°C в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

- α -метилизобутиловый эфир — 70% изотактических и 15% синдиотактических последовательностей;
- изобутилвиниловый эфир — 69% изотактических и 15% синдиотактических последовательностей;
- триметилсилилвиниловый эфир — 91% изотактических последовательностей;
- бензилвиниловый эфир — 94% изотактических последовательностей.

Основной причиной стереорегулирования при катионной полимеризации простых виниловых эфиров является рост цепи на связанных ионных парах; при повышении полярности среды, ослабляющей связь катионного центра растущей цепи с противоионом, эффект стереорегулирования исчезает. Следовательно, вероятной причиной стереорегулирования является определенная ориентация молекулы мономера на ионной паре активного центра с плавным переходом ориентированной молекулы в состав растущей цепи.

3.2.4. Ионная полимеризация по карбонильной группе

Полимеризация по карбонильной группе приводит к образованию полимеров, основные цепи макромолекул которых состоят из чередующихся атомов С и О:



К полимеризации по карбонильной группе способны альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, трихлорацетальдегид и другие



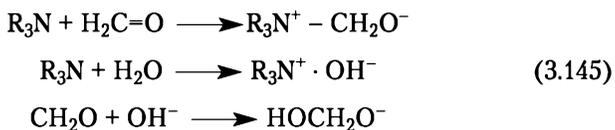
алифатические альдегиды), кетоны (ацетон) и тиокетоны (гексафтортиоацетон, хотя в случае тиокетонов полимеризация идет по связи C=S) и некоторые другие карбонильные соединения.

Специфической особенностью полимеризации карбонильных соединений (за исключением формальдегида) является низкая предельная температура этого процесса:

- $\text{CH}_2\text{O}(\text{г}) - 126^\circ\text{C}$;
- CH_2O (раствор в CH_2Cl_2 0,06 моль/л) — 30°C ;
- ацетальдегид (чистый мономер) — -31°C ;
- пропионовый альдегид (чистый мономер) — -31°C ;
- трихлоруксусный альдегид (0,1 моль/л в пиридине) — 12°C .

При полимеризации по карбонильной группе низкие $T_{\text{пр}}$ обусловлены невысокими значениями энтальпии этого процесса, которая, например, для ацетальдегида равна $\sim 29,3$ кДж/моль, что значительно ниже, чем при полимеризации по двойной связи C=C (62,4–83,2 кДж/моль). Карбонильные соединения могут полимеризоваться с раскрытием связи C=O под действием как анионных, так и катионных инициаторов.

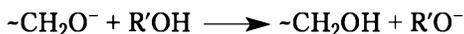
Анионная полимеризация протекает в присутствии веществ основного характера — соединений щелочных и щелочно-земельных металлов (гидроксиды, оксиды, соли карбоновых кислот), алкоксидов и алкилпроизводных алюминия, карбониллов переходных металлов. В случае наиболее изученной анионной полимеризации формальдегида чаще используют инициирование аминами и другими азотсодержащими основаниями, для которых возможны следующие схемы генерирования активных центров:



Рост цепи происходит, как и при анионной полимеризации алкенов:



Обрыв цепи возможен вследствие передачи цепи на агенты ограничения ROH (в том числе и на воду):



Предпочтительность реакций по схеме (3.145) определяется полярностью среды, основностью амина и наличием примесей воды в реакционной среде. Для ряда систем получены кинетические характеристики полимеризации формальдегида (табл. 3.17).



Таблица 3.17

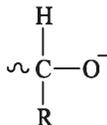
Некоторые кинетические характеристики анионной полимеризации формальдегида в среде диэтилового эфира

Инициатор	Температура, °С	Порядок реакции по		Суммарная энергия активации, кДж/моль
		мономеру	инициатору	
Дибутиламин	-58	1,7–2,6	—	17,0
Стеарат кальция*	-30	1	1	37,4
Трибутиламин	-78	1	1	16,2
Трифенилфосфин	-78	1	1	16,6

* В толуоле.

Полимеризация ацетальдегида протекает под действием тех же инициаторов, что и формальдегида; в этом случае возможно образование полимеров регулярного строения. Так, при использовании в качестве инициаторов полимеризации ацетальдегида R_3Al или $(RO)_3Al$ возможно образование изотактического полиацетальдегида (полиоксиэтилидена). Как полагают, формирование изотактических последовательностей происходит на стадии инициирования вследствие специфического взаимодействия молекулы мономера с активным центром.

Для полимеризации альдегидов с длинными алифатическими радикалами требуются более сильные основания, так как вследствие индукционного эффекта алкильного заместителя происходит дестабилизация растущего аниона из-за увеличения электронной плотности на атоме кислорода:

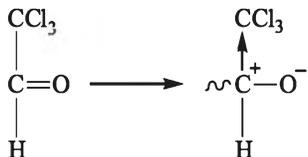


Индуктивное влияние двух алкильных групп в кетонах делает их полимеризацию еще более затрудненной, чему способствуют и стерические взаимодействия двух алкильных заместителей. Так, ацетон полимеризуется лишь в твердом виде под действием ионизирующих излучений, но образующийся полимер является нестойким и деполимеризуется в процессе хранения при обычной температуре.

Замещение атомов водорода в алкильной группе альдегидов или кетонов на электроноакцепторные атомы галогенов существенно увеличивает их склонность к анионной полимеризации по карбонильной группе. Так, трихлорацетальдегид (хлораль) легко



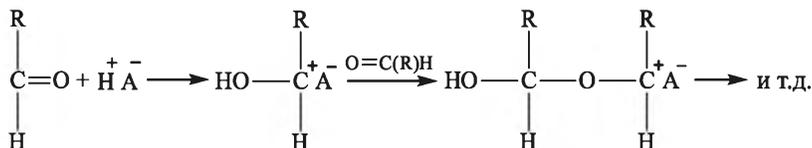
полимеризуется даже под действием такого слабого основания, как пиридин:



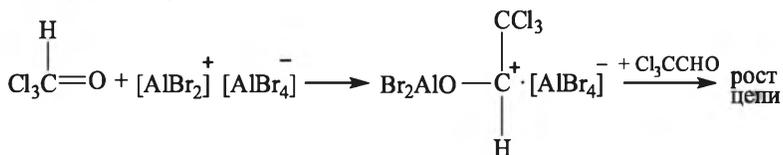
Полимеризация же хлорала под действием бутиллития при -78°C заканчивается менее чем за 1 с.

Активными в анионной полимеризации являются и фтортиокарбонильные соединения: тиокарбонилфторид $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ полимеризуется в присутствии следов слабых оснований (например, диметилформамида), а гексафтортиоацетон — при -110°C (этот мономер имеет низкую $T_{\text{пр}}$).

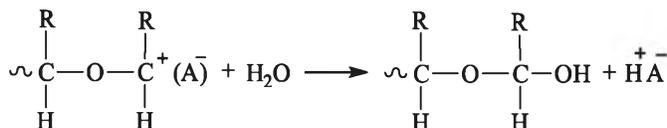
Катионная полимеризация карбонильных мономеров протекает под действием сильных протонных кислот (соляная, уксусная), а также кислот Льюиса. Стадии инициирования и роста при использовании протонных кислот можно представить следующим образом:



В случае инициирования кислотами Льюиса процесс может идти как с сокатализаторами по схеме, приведенной выше для алкенов, так и без них. Например, полимеризация хлорала в присутствии AlBr_3 протекает без сокатализатора; первичной иницирующей частицей здесь, как и в случае изобутилена, является ионная пара $[\text{AlBr}_2]^+[\text{AlBr}_4]^-$:



Обрыв вероятнее всего происходит путем передачи цепи на воду или какой-либо другой агент, присутствующий в реакционной смеси:



Как и в случае алкенов, обрыв материальной цепи при полимеризации карбонильных соединений возможен также путем взаимодействия с сокатализатором или со специально вводимыми агентами передачи цепи. Полимеризация формальдегида в углеводородных средах сопровождается выпадением образующегося полиоксиметилена в осадок: в результате активные центры оказываются исключенными из стадии роста — наблюдается так называемый физический обрыв. В полярных средах (CH_2Cl_2 , диэтиловый эфир, нитроэтан) начальная стадия полимеризации является гомогенной, поэтому указанные выше реакции ограничения цепи, не осложненные физическим обрывом, выражены более четко.

Из приведенных ниже данных можно сделать соответствующие заключения об относительной активности некоторых катионных катализаторов полимеризации формальдегида в толуоле при -78°C (концентрация мономера 9,0; инициатора $1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л):

- при инициаторе SnCl_4 выход полимера за 15 мин составляет 18%, а суммарная энергия активации (интервал температур $-30 \dots -78^\circ\text{C}$) — 21,2 кДж/моль;
- при инициаторе HClO_4 выход полимера за 15 мин составляет 8%, а суммарная энергия активации — 16,2 кДж/моль;
- при инициаторе $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ выход полимера за 15 мин составляет 1,2%, а суммарная энергия активации — 5,0 кДж/моль;
- при инициаторе SbCl_5 выход полимера за 15 мин составляет 0,5%, а суммарная энергия активации — 29,5 кДж/моль.

Как следует из рис. 3.19, молекулярная масса полиоксиметилена, образующегося при катионной полимеризации формальдегида, линейно растет по времени, так же как и конверсия.

Синтезируемые полимеризацией альдегидов полиацетали являются термически нестабильными полимерами и при нагрева-

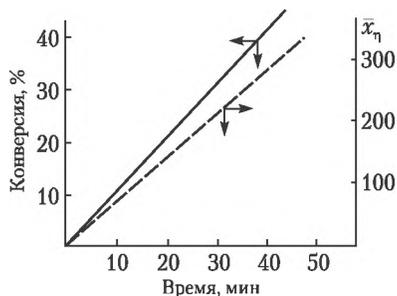
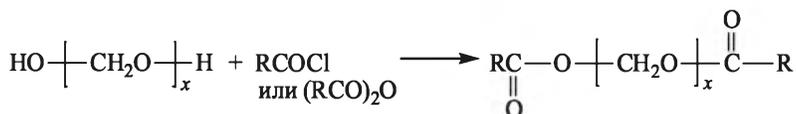


Рис. 3.19. Полимеризация формальдегида под действием SnCl_4 в CH_2Cl_2 при -78°C (концентрация мономера 4,0, инициатора $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л)



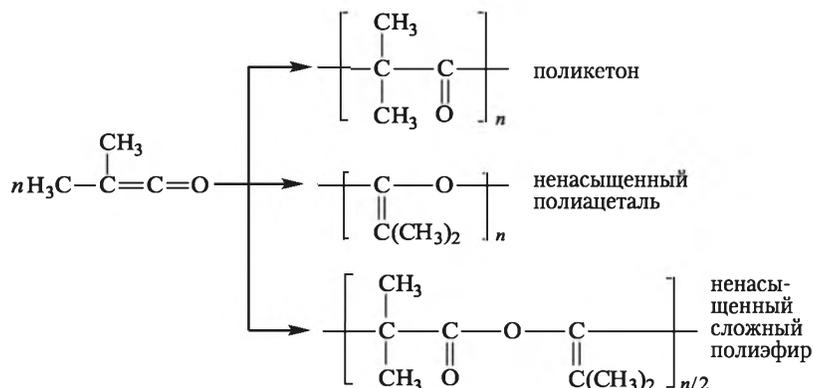
нии легко деполимеризуются, так как имеют низкие предельные температуры. Повысить кинетическую стабильность полиацеталей удастся превращением их активных концевых ОН-групп в нерекционноспособные эфирные связи путем взаимодействия с галогенангидридами или ангидридами кислот. Например, обработка полиоксиметилена позволяет повысить температуру начала его деполимеризации на сто градусов:



Ионная полимеризация других мономеров с карбонильными группами. Некоторые мономеры наряду с карбонильными группами содержат ненасыщенные связи C=C, например диметилкетен:



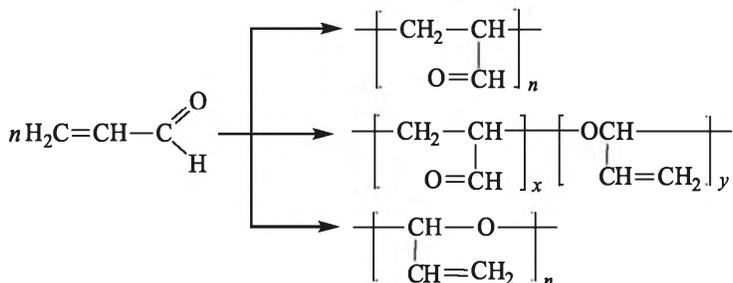
В зависимости от типа инициатора и условий процесса полимеризация может происходить по той или иной двойной связи. Так, диметилкетен в присутствии анионных инициаторов (Mg- и Al-органические соединения, алкоголяты Li и LiAlH₄) может образовывать полимеры по трем направлениям:



Полимеризация по менее полярной алкеновой связи с преимущественным образованием поликетоновых звеньев либо с частичным формированием сложноэфирных звеньев полиэфира наблюдается в неполярных средах. В полярных растворителях преобладают звенья полиацетальной структуры.



Для акролеина также возможны три направления полимеризации:

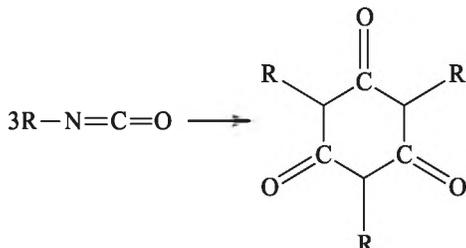


Если радикальная полимеризация протекает исключительно по двойной связи C=C, то при катионном (BF₃, H₂SO₄) или анионном (BuLi, Na + нафталин) инициировании полимер содержит звенья обоих типов. Только в присутствии Na или NaCN в ТГФ или в толуоле полимеризация акролеина происходит по карбонильной группе с образованием полиацетала. Использование цианидов других металлов приводит к образованию полимеров смешанной структуры. Общей тенденцией процессов ионной полимеризации диметилкетена и акролеина является увеличение доли реакции по карбонильной группе с понижением температуры.

Ионная полимеризация по другим ненасыщенным связям. Изоцианаты R-N=C=O под влиянием анионных инициаторов (металлорганические соединения, Na, NaCN, основания Манниха) полимеризуются по двойным связям C=N:



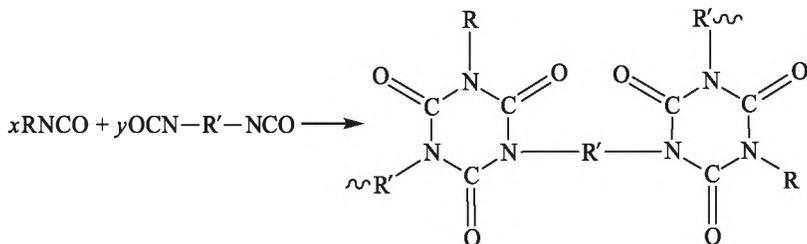
Вследствие низкой предельной температуры некоторые изоцианаты образуют в условиях анионного инициирования преимущественно циклический тример изоциануратной структуры:



(например, *n*-гексилизотиоцианат с $T_{\text{пр}} = -22^\circ\text{C}$), а другие вообще не способны даже к тримеризации (изопропилизотиоцианат, 1-фенилэтилизотиоцианат). Способность изоцианатов к тримеризации ис-

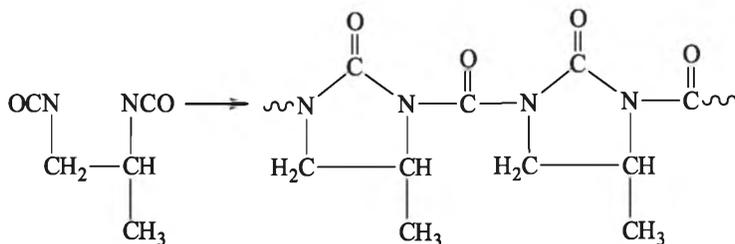


пользуют для синтеза полимеров с указанными циклами в цепи, применяя для этого смеси моно- и диизоцианатов:



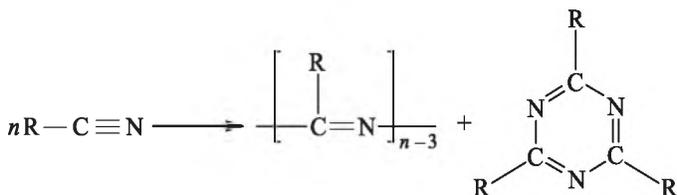
Содержание изоциануратных циклов в структуре образующихся макромолекул регулируют соотношением моно- и диизоцианатов.

Гетероциклические полимеры на основе диизоцианатов могут быть получены циклолинейной анионной полимеризацией по схеме, аналогичной радикальной полимеризации диенов (с. 218), например:



К ионной полимеризации способны также мономеры с тройными связями — ацетиленовые и нитрильные соединения, причем, как и в случае изоцианатов, процесс может наряду с образованием линейных цепных молекул идти и с формированием циклических структур — симм-триазиновых в случае нитрилов и бензольных в случае ацетиленовых мономеров.

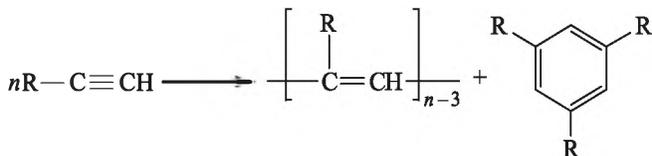
Нитрилы полимеризуются в присутствии некоторых кислот Льюиса (TiCl_4 , SnCl_4):



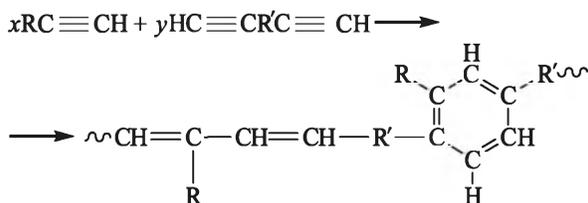
В случае смесей моно- и динитрилов ($\text{NC}-\text{R}-\text{CN}$) синтезируют макромолекулы с различным содержанием симм-триазиновых циклов, а при большом избытке динитрила — трехмерные полимеры с преобладанием указанных циклов.



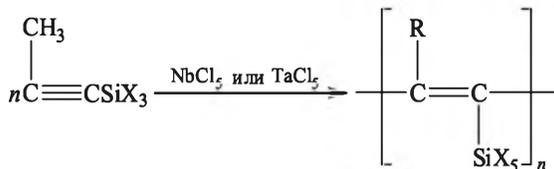
Аналогично под действием комплексных фосфорорганических соединений, дициклопентадиенилкобальта и некоторых других катализаторов полимеризуются этинильные соединения:



или сополимеризуются моно- и диэтинильные мономеры:



Полимеризации могут подвергаться и этинильные элементоорганические соединения, например кремнийорганические:



причем в случае $X = CH_3$ молекулярная масса может достигать миллиона. На основе моно- и дифункциональных нитрилов и ацетиленовых производных при избытке дифункционального мономера синтезируют термостойкие полимеры с рядом ценных свойств.

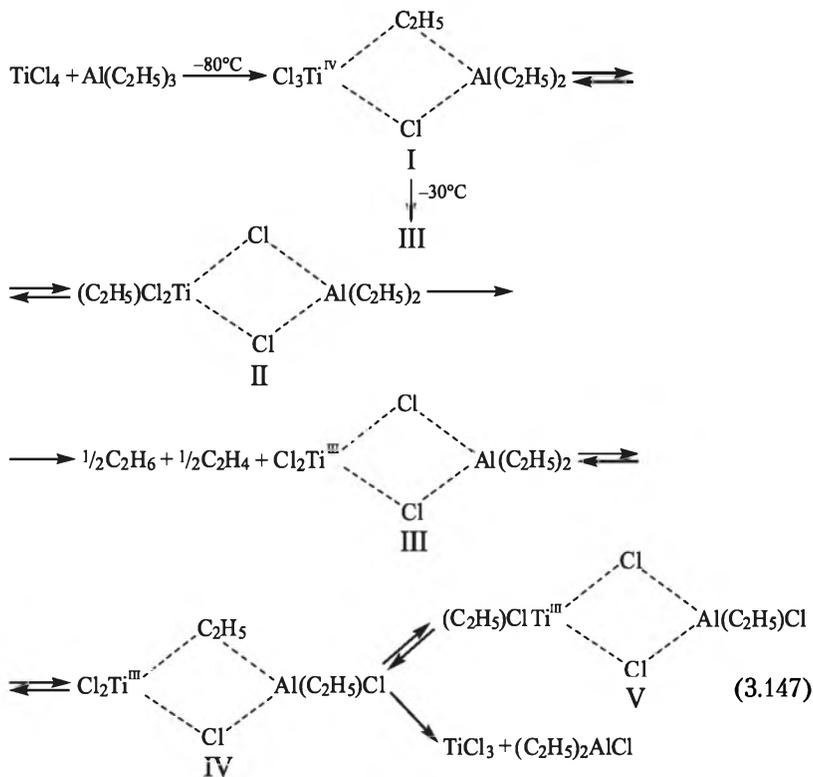
3.2.5. Ионно-координационная полимеризация

В ряде случаев ионной полимеризации возможно образование макромолекул со значительным содержанием изотактических и синдиотактических последовательностей звеньев, что обусловлено предварительной координацией молекулы мономера на активном центре перед актом присоединения (см. п. 3.2.2, 3.2.3). Наиболее ярко явление координации и стереорегулирования проявляется при использовании катализаторов стереоспецифической полимеризации на основе органических производных металлов I–III групп периодической таблицы и их комплексов с соединениями переходных металлов IV–VII групп (табл. 3.18). Общим свойством многочисленных каталитических систем подобного типа является образование комплексов «катализатор –



мономер», которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере в актах роста цепи.

Первым катализатором стереоспецифической полимеризации была открытая в 1954 г. К. Циглером и затем детально исследованная Дж. Натта система $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$. Как было установлено, инициатором полимеризации является не каждое из исходных веществ и не их смесь, а продукты их взаимодействия. Ионно-координационные катализаторы используют для полимеризации α -олефинов, диенов и некоторых других мономеров — полярных и циклических. Общий принцип образования иницирующих центров на основе этих катализаторов состоит во взаимодействии соединения переходного металла с металлорганическим соединением (чаще — алюминийорганическим). В результате образуются комплексы, содержащие связь «переходный металл — углерод», что достигается алкилированием переходного металла металлорганическим соединением. На примере классической системы Циглера — Натта протекающие между компонентами катализатора превращения можно представить в виде схемы

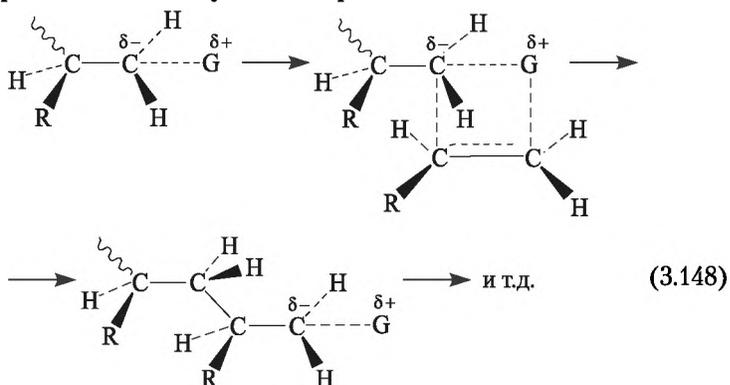


Как очевидно, превращения первичного комплекса I зависят от температуры: при -80°C происходит обратимая изомеризация с возникновением σ -связи Ti—C (комплекс II). Выше -30°C реакция сопровождается восстановлением Ti^{IV} в Ti^{III} и выделением равных количеств этана и этилена. Комплекс III также способен к изомеризации в IV и затем в V, причем последнее соединение содержит σ -связь Ti—C. Все комплексы (I—V) могут быть инициаторами полимеризации. Конечными продуктами превращения в рассматриваемой системе являются нерастворимый TiCl_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$.

Определяющая роль в полимеризации на комплексных катализаторах принадлежит переходному металлу, в частности стабильности связи «металл — углерод» (Ti—C в рассматриваемом случае).

Катализаторы ионно-координационной полимеризации бывают гомогенными и гетерогенными (табл. 3.19): к гетерогенным относят системы, в которых взаимодействие исходных веществ приводит к формированию твердой фазы. Принципиальных различий в механизме действия гомогенных и гетерогенных катализаторов нет.

Общая схема стереоспецифической анионно-координационной полимеризации с изотактическим присоединением может быть представлена следующим образом:



Полагают, что на конце растущей цепи имеется тетраэдрический атом C, причем роль четвертого заместителя выполняет фрагмент катализатора G. Аналогично можно представить и катионно-координационную полимеризацию, только на фрагменте G будет знак δ^- , а на атоме C — δ^+ .

Основными факторами, влияющими на полимеризацию с участием переходных металлов, являются электроотрицательность

Таблица 3.18

Примеры стереоспецифической полимеризации

Мономер	Растворитель	Катализатор	T, °C	Строение цепи полимера
Бутен-1	<i>n</i> -Гептан	TiCl ₃ + Zn(C ₂ H ₅) ₂	50	Изотактическое
Изобутилвиниловый эфир	Пропан	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	-60... -80	То же
Метилакрилат	Толуол	C ₆ H ₅ MgBr или BuLi	-20	—//—
Метилметакрилат	Толуол	BuLi	-78	—//—
		C ₂ H ₅ Al-N(C ₆ H ₅) ₂	-78	Синдиотактическое
Пропилен	<i>n</i> -Гептан	(C ₂ H ₅) ₃ Al + TiCl ₄	50	Изотактическое
	Анизол	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl + VCl ₄	-78	Синдиотактическое

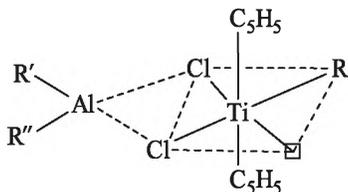
Таблица 3.19

Некоторые гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе переходных металлов

Соединение переходного металла	Металло-органическое соединение	Валентное состояние переходного металла	
		в исходном состоянии	в активном центре
<i>Гомогенные системы</i>			
(цикло-C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (IV)
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ Ti	(C ₂ H ₅) ₃ Al	Ti (IV)	Ti (IV)
(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ V*	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	V (III)
(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ Cr*	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Cr (III)	Cr (III)
CoCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Co (II)	Co (II)
<i>Гетерогенные системы</i>			
TiCl ₄	R ₃ Al	Ti (IV)	Ti (III)
TiCl ₄	R ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)
VCl ₃	R ₃ Al	V (III)	V (III)
TiCl ₃	R ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (III), Ti (II)
VCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	V (III), V (II)
VCl ₃	(CH ₃) ₃ Al	V (III)	V (III)
TiI ₄	R ₂ Al	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)

* Ацетилацетоновый радикал CH₃C(O)CH₂C(O)CH₂-.

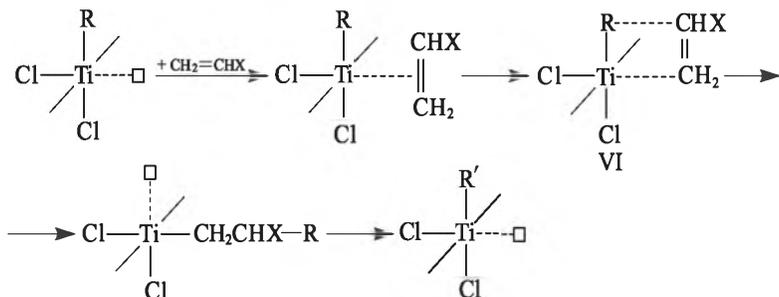
металла и стабильность связи «металл — углерод». Для полимеризации олефинов наиболее пригодны металлы IV—VI групп (Ti, V, Cr — электроотрицательность 1,32, 1,45 и 1,56), для диенов — металлы VIII группы (Ni, Co — 1,70 и 1,05). Связь «переходный металл — углерод» обычно стабильна только при низких температурах; некоторые лиганды у переходного металла могут стабилизировать ее. Рассмотрим в качестве примера растворимый комплекс (цикло- C_5H_5) $_2Ti(R)Cl-R'(R'')AlCl$:



где C_5H_5 — циклопентадиенильный радикал; R — алкил; R' и R'' — алкил или хлор; □ — вакантное место в координационной сфере атома титана.

В исходном соединении атом титана имеет тетраэдрическую конфигурацию, при этом он координационно ненасыщен. При взаимодействии с алкилалюминием образуются мостиковые трехцентровые связи между Ti и Al, титан переходит из тетраэдрической конфигурации в октаэдрическую (он оказывается расположенным в центре правильного октаэдра) с вакантным местом в одной из вершин октаэдра, по которому и координируется молекула мономера. Разрез этого комплекса представлен на рис. 3.20.

Схема роста цепи с координацией молекулы олефина у атома титана представлена ниже (плоскость «R—Ti—вакансия» совпадает с плоскостью листа):



В соответствии с этим механизмом вслед за координацией мономера происходит миграция алкильной группы с образованием связи «R — мономер» (комплекс VI), при этом регенерируется вакантная орбиталь с ориентацией, отличающейся от исходной. По-



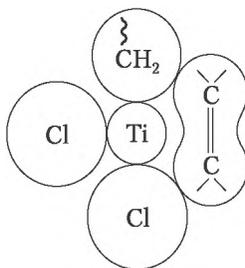
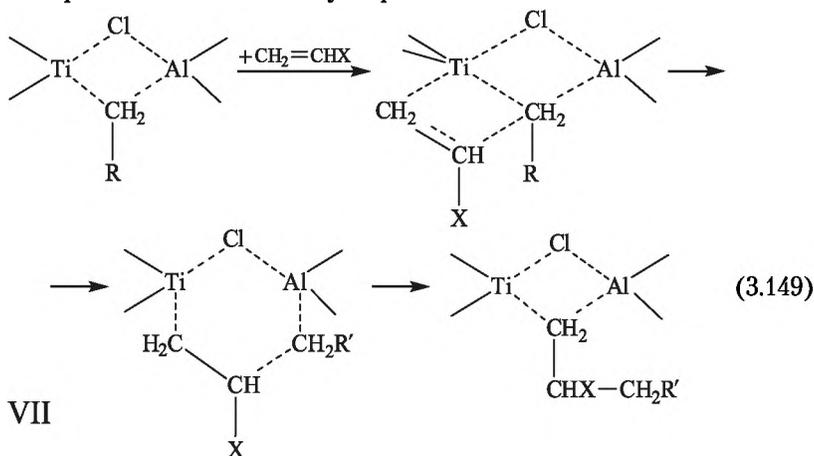


Рис. 3.20. Схематический разрез октаэдрического комплекса $TiCl_4$ — алюминийорганическое соединение по плоскости, содержащей атомы металлов

следующее присоединение молекулы мономера к такому комплексу должно привести к формированию синдиотактической последовательности звеньев. Для протекания изотактического присоединения необходимо, чтобы полимерная цепь мигрировала в исходное положение с регенерацией исходной вакантной орбитали.

Кроме рассмотренного монометаллического механизма роста цепи существует и второй — биметаллический, предполагающий рост цепи с участием обоих атомов металлов в комплексе. В соответствии с ним происходит координация молекулы мономера по полярной связи «титан — углерод»:



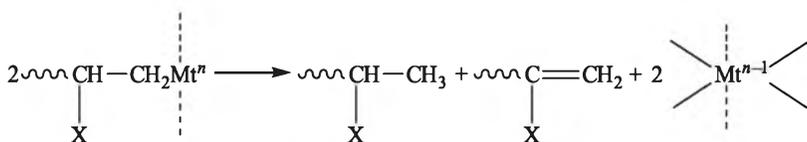
и последующее внедрение в цепь через переходное 6-членное состояние VII. За исключением стадии миграции цепи при обмене ее с вакансией мономолекулярный механизм представляется более предпочтительным, хотя экспериментально строго доказать тот или иной пока не удалось.



Полимеризация в присутствии гомогенных катализаторов наиболее изучена на системе «этилен — дициклопентадиенильные производные титана» — R_3Al . Полученные данные показывают, что скорость полимеризации в указанной системе не зависит от длины радикала R , связанного в комплекс с атомом Ti , и от отношения Al/Ti . Полагают, что все атомы титана действуют как активные центры, поэтому уравнение для скорости полимеризации имеет вид

$$w_p = k_p[Ti^{IV}][M]_0. \quad (3.150)$$

Для температуры $60^\circ C$ $k_p = 2$ л/(моль · с). Решающее влияние на скорость полимеризации в гомогенной системе на основе (цикло- C_5H_5) $_2TiX_2$ (X — хлор или алкил) оказывает прочность связи $Ti-C$. Если она становится стабильной (система $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl-AlCl_3$), то полимеризация замедляется, а если очень активной, то эта связь распадается прежде, чем начнется полимеризация (система $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl-R_3Al$). Восстановление Ti^{IV} в Ti^{III} в гомогенных системах ведет к полной дезактивации катализатора, что проявляется в быстром уменьшении скорости процесса (не путать катализ комплексами, содержащими Ti^{III} , в гетерогенной полимеризации, см. табл. 3.19). Восстановление представляет собой диспропорционирование двух растущих цепей:



Это превращение аналогично реакции образования этана и этилена в схеме (3.147).

Кроме этого варианта ограничения цепи возможна и ее передача на металлорганическое соединение. Для системы «этилен — ($^{14}CH_3$) $_2AlCl-(C_5H_5)_2TiCl_2$ » с помощью меченного по углероду алюминийорганического соединения удалось определить скорость инициирования и показать, что концентрация растущих цепей сначала увеличивается и, пройдя через максимум, начинает уменьшаться в соответствии с уравнением

$$w_o = \frac{d[M^*]}{dt} = k_o[M^*]^2, \quad (3.151)$$

откуда

$$k_o = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[M^*]_t} - \frac{1}{[M^*]_0} \right],$$



где $[M^*]_0$ и $[M^*]_t$ — начальная и текущая концентрации растущих цепей.

На основании данных по суммарной константе полимеризации в указанной системе и уравнения скорости роста

$$w_p = k_p[M^*][M] \quad (3.152)$$

были определены следующие константы индивидуальных реакций:

- $k_i \cdot 10^3$ при $T = 0; 15; 30^\circ\text{C}$ равно соответственно 0,28; 1,12; 4,90 c^{-1} ($E_i = 64,5$ кДж/моль);
- k_p при $T = 0; 15; 30^\circ\text{C}$ равно соответственно 1,50; 5,19; 13,60 л/(моль · с) ($E_p = 50,7$ кДж/моль);
- k_o при $T = 0; 15; 30^\circ\text{C}$ равно соответственно 0,49; 2,19; 9,01 л/(моль · с) ($E_o = 68,2$ кДж/моль).

Бимолекулярный характер обрыва цепи в рассматриваемой гомогенной полимеризации подтвержден наличием у половины образовавшихся цепей концевых двойных связей. Коэффициент полимеризации с учетом выражений (3.151) и (3.152) и при условии $[\text{Ti}^{\text{IV}}]_0 = [M^*]_0$ равен

$$\bar{x}_n = \frac{w_p}{w_o} = \frac{k_p[M]}{k_o[M^*]} \quad (3.153)$$

Текущую концентрацию растущих цепей можно определить решением дифференциального уравнения

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_i[\text{Ti}^{\text{IV}}]_0 - k_o[M^*]^2 \quad (3.154)$$

и далее рассчитать молекулярную массу.

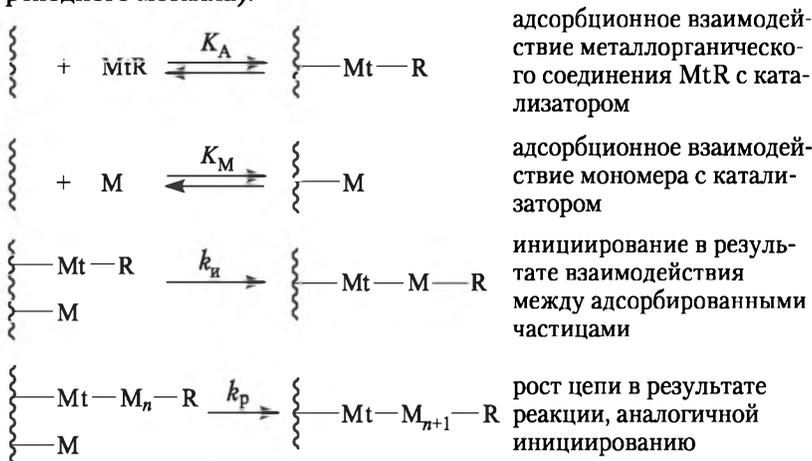
Приведенные кинетические данные не имеют универсального характера и являются лишь иллюстрацией особенностей полимеризации на гомогенных каталитических системах.

Полимеризация на гетерогенных системах. Гетерогенные катализаторы образуются либо из растворимых исходных компонентов (например, $\text{TiCl}_4 + \text{R}_3\text{Al}$), либо тогда, когда один из них нерастворим (TiCl_3). Число гетерогенных систем чрезвычайно велико; часть из них приведена в табл. 3.27. Механизм действия таких систем, в принципе, одинаков с гомогенными, но гетерогенные системы обладают большей стереоспецифичностью, связанной с определенным регулирующим действием кристаллической поверхности.

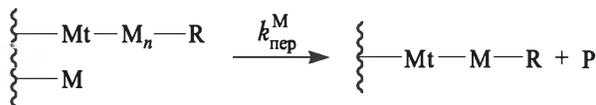
Кинетика полимеризации в гетерогенных системах (а многие из них являются трехфазными: «газообразный мономер — растворитель — твердый катализатор») осложняется физическими про-



цессами сорбции газа жидкой фазой и диффузии растворенного вещества к твердой поверхности катализатора. Для гетерогенных систем характерна линейная зависимость скорости полимеризации от площади поверхности катализатора или от его массы. Отклонения от линейности, как правило, обусловлены указанными физическими факторами. Поэтому кинетику гетерогенной полимеризации изучают при равновесии между газовой и жидкой фазами, а также в условиях эффективного перемешивания. Обычно рассматривают процесс, состоящий из адсорбции мономера (константа адсорбционного взаимодействия K_M) и металлоорганического соединения (константа K_A) из раствора на поверхности соединения переходного металла с последующим ростом, передачей или обрывом цепи с участием адсорбированных веществ. Превращения на гетерогенных катализаторах схематически представлены ниже (волнистая линия — поверхность соединения переходного металла):



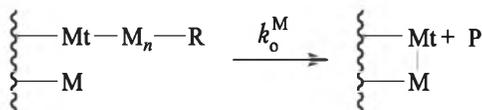
Ограничение цепи может происходить в результате передачи цепи на мономер:



(P — неактивная макромолекула), самопроизвольным внутренним переносом протона:



а также реакцией активного центра и мономера с образованием неактивной частицы:



Возможны также ограничения цепи вследствие ее передачи на переходный металл катализатора или на соединения, содержащие подвижные атомы водорода (H_2 , вода, спирты и т.п.).

Как следует из схемы (3.147), протекают различные процессы алкилирования и восстановления переходного металла, причем каждый из каталитических комплексов I—V, обладающих различной активностью, может участвовать в иницировании полимеризации. Как следствие, скорость полимеризации в зависимости от условий может возрастать или убывать во времени (рис. 3.21), а результирующий полимер будет иметь широкое ММР.

Кривая 1 соответствует процессу с участием сравнительно крупных частиц катализатора, состоящих из агрегатов мелких кристаллов. При механическом разрушении под действием растущих полимерных цепей большие частицы распадаются на более мелкие, увеличиваются число и поверхность частиц катализатора и растет до некоторого постоянного значения скорость процесса.

Если катализатор предварительно измельчить, то промежуток времени до достижения стационарного состояния сокращается (кривая 2). В некоторых случаях скорость полимеризации резко возрастает, но затем уменьшается до постоянного значения (кривая 3). Причиной этого может быть течение процесса на различных активных центрах, в том числе и растворимых; часть этих и других типов центров быстро исчерпывается, и скорость принимает значение, характерное для обычного гетерогенного процесса. Иногда наблюдается уменьшение скорости после достижения ею постоянного значения (кривая 4): это может быть следствием начинающегося разложения катализатора в случае полимеризации

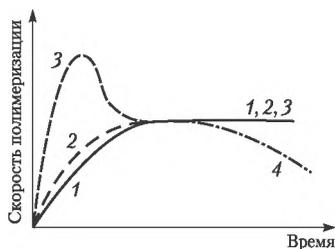


Рис. 3.21. Типичные кинетические кривые полимеризации на гетерогенных системах Циглера — Натта

при повышенной температуре или диффузионных ограничений (замедленное проникновение молекул мономера к активным центрам через слой уже образовавшегося полимера).

При построении кинетических моделей полимеризации на гетерогенных каталитических системах обычно используют допущения относительно механизма взаимодействия активных центров поверхности с мономером. В наиболее простой модели полагают, что концентрация активных центров не зависит от числа молекул металлалкила и мономера, адсорбированных поверхностью катализатора, а полимер образуется при взаимодействии активных центров с мономером из объема реакционной смеси. В этом случае при достаточно высокой концентрации активных центров скорость роста определяют по уравнению

$$w_p = k_p[M][C]_0, \quad (3.155)$$

где k_p — константа скорости роста цепи; $[M]$ — концентрация мономера в объеме; $[C]_0$ — концентрация активных центров на поверхности катализатора.

При условии что концентрация активных центров на поверхности зависит от количества адсорбированного металлалкила и рост цепи происходит с участием адсорбированного мономера, скорость реакции роста цепи равна

$$w_p = k_p Q_M Q_A S, \quad (3.156)$$

где Q_M и Q_A — доли поверхности катализатора, занятые адсорбированным мономером и металлалкилом соответственно; S — общая поверхность катализатора.

Адсорбция мономера и металлалкила описывается законом Лэнгмюра — Хиншельвуда

$$Q_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M] + K_A[A]}, \quad Q_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_M[M] + K_A[A]},$$

где K_M и K_A — константы адсорбционного равновесия.

Однако экспериментальные данные по полимеризации олефинов более удовлетворительно описываются выражением

$$w_p = k_p Q_M [C]_0. \quad (3.157)$$

Среднечисловая степень полимеризации за время t выражается уравнением

$$(\bar{x}_n)_t = \frac{\int_0^t k_p Q_M [C]_0 dx}{[C]_0 + \int_0^t k_{\text{пер}}^M Q_M [C]_0 dx + \int_0^t k_{\text{пер}}^A Q_A [C]_0 dx},$$

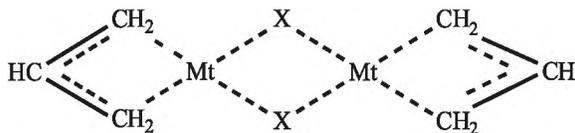


где $k_{\text{пер}}^M$ и $k_{\text{пер}}^A$ — константы передачи цепи на мономер и металлалкил соответственно.

Например, при полимеризации этилена на системе $(C_2H_5)_2AlCl + TiCl_3$ при $40^\circ C$ концентрация активных центров составляет 10^{-2} моль/(моль $TiCl_3$), $k_p \sim 80$ л/(моль·с), $k_o \sim 0,3$ л/(моль·с), $k_{\text{пер}}^M \sim 1 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с), $k_{\text{пер}}^A \sim 3$ л/(моль·с). Таким образом, число растущих центров составляет лишь 0,1–1,0% от общего количества атомов переходного металла. Процесс близок к полимеризации по типу «живущих» цепей — время жизни растущих цепей может достигать нескольких часов (в случае гомогенных катализаторов — 5–10 мин).

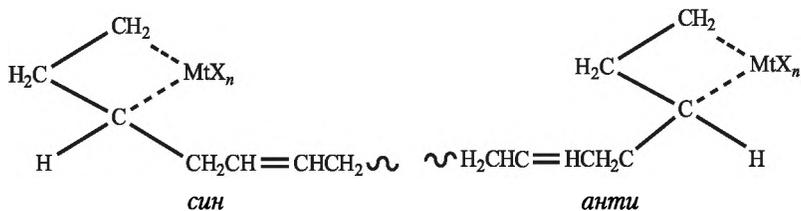
Образующиеся на гетерогенных каталитических системах полимеры, как правило, характеризуются широким ММР: для полиэтилена отношение M_w/M_n достигает 5–20, а для полипропилена — 5–15. Очень широкое ММР свидетельствует не только о процессах ограничения цепей, но и о различной реакционной способности активных центров. Так, было показано, что в процессе полимеризации этилена на системе $(C_2H_5)_2AlCl - TiCl_4$ цепи, выросшие на центрах с атомом Ti^{IV} , значительно короче сформированных на Ti^{III} -центрах.

Полимеризация под действием π -аллильных комплексов переходных металлов. Рассмотренные выше катализаторы ионно-координационной полимеризации характеризуются крайне нестабильной σ -связью «переходный металл — углерод» ($Ti-C$, см. уравнение (3.147)). В качестве катализаторов ионной полимеризации можно использовать и π -комплексы, в которых π -связь «металл — углерод» не является очень прочной: π -аллильные и π -кротильные производные Ni, Co, Cr (возможно, в комбинации с галогенидами металлов — $AlCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3). Строение π -аллильных комплексов общей формулы $[(CH_2=CHCH_2)MtX]_2$ (X — галоген, Mt — Ni, Co) следующее:



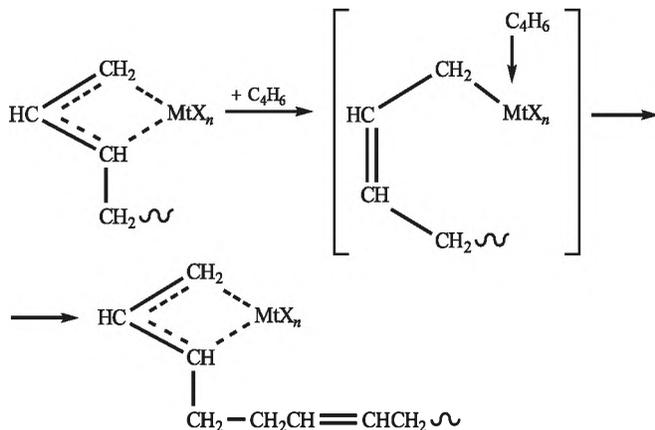
π -Аллильные комплексы переходных металлов получили наибольшее распространение для полимеризации диенов; по строению эти комплексы моделируют структуру активного центра растущей цепи (на примере полимеризации бутадиена):





причем здесь возможно различное расположение цепи относительно комплекса: *син*-конфигурация приводит к формированию 1,4-*транс*-последовательности звеньев, а *анти*-конфигурация — к 1,4-*цис*-чередованию звеньев.

Механизм полимеризации под действием π -аллильных комплексов представляет собой последовательность актов координации мономера на комплексе, образования σ -связи и вхождение мономера в цепь с регенерацией π -аллильного комплекса:



Если координация диена с атомом металла происходит по обеим двойным связям, то формируется *цис*-конфигурация цепи, если по одной — то преимущественно реализуется термодинамически более выгодная *транс*-форма. Существенное влияние на строение цепи полидиена оказывает и природа лиганда X в комплексе. Ниже приведено содержание *цис*- и *транс*-звеньев в полибутадиене, синтезированном на π -аллилникельгалогенидах $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NiX})_2$ в растворе в бензоле в зависимости от лиганда:

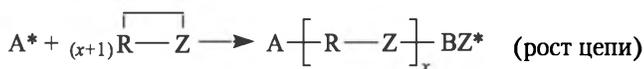
- для лиганда хлора (Cl) содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 89%; 1,4-*транс*-звеньев — 7%; 1,2-звеньев — 4%;
- для лиганда брома (Br) содержание 1,4-*цис*-звеньев составляет 46%; 1,4-*транс*-звеньев — 53%; 1,2-звеньев — 1%;
- для лиганда йода (I) 1,4-*цис*-звенья отсутствуют; содержание 1,4-*транс*-звеньев составляет 97%; 1,2-звеньев — 3%.

Ионно-координационная полимеризация полярных мономеров. Полярные группы мономеров, полимеризующихся по ионно-координационному механизму, способны легко вступать во взаимодействие со связью «С — переходный металл» или с металлорганическим соединением, разрушая их. Кроме того, функциональные группы полярных мономеров могут образовывать прочные комплексы с координационно-ненасыщенными производными переходных металлов, а это препятствует координации на них мономеров по связи С=C.

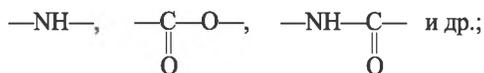
Полимеризация полярных мономеров происходит при устранении возможности образования указанных прочных комплексов путем экранирования полярных групп или существенного понижения их донорской активности. Мономеры типа $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{XSiMe}_3$ или $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$; $n = 2 \div 9$) эффективно полимеризуются под действием титан-алюминиевых комплексов с образованием высокомолекулярных изотактических полимеров. Триметилсилильные ненасыщенные мономеры представляют собой соединения с пониженной электронодонорностью атомов O или N за счет сопряжения их электронов с вакантными *d*-орбиталями атома кремния. Указанное взаимодействие устраняет или существенно затрудняет комплексообразование с катализатором за счет полярных групп, и эти мономеры полимеризуются как обычные α -олефины. Имеются сведения о полимеризации под действием инициаторов на основе переходных металлов таких полярных мономеров, как метилметакрилат, акрилонитрил, хотя природу этих реакций нельзя считать полностью выявленной; полагают, что процесс идет по анионному механизму.

3.2.6. Ионная полимеризация гетероциклов

Полимеризация с раскрытием цикла — один из важнейших методов получения линейных высокомолекулярных соединений. Рассмотрим закономерности полимеризации основных типов гетероциклических мономеров под действием ионных инициаторов. Этот цепной процесс, как и рассмотренные выше реакции радикальной и ионной полимеризации ненасыщенных мономеров, включает те же основные элементарные реакции:



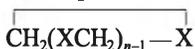
В приведенных схемах С — инициатор; Z — гетероатом (О или S) или гетероатомная группировка:



R — органический радикал или замещенные атомы кремния, фосфора, бора и других элементов; A* — активный центр (анион или катион), образовавшийся при взаимодействии цикла и инициатора; A — фрагмент инициатора; Z* — концевая активная группа, ответственная за рост цепи.

К полимеризации с раскрытием цикла способны:

- простые циклические эфиры и тиоэфиры (X — О или S)



- циклоацетали $\left[\text{---CH}_2\text{O---} \right]_n$

- лактоны $\overbrace{\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C=O}}$

- лактамы $\overbrace{\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{C=O}}$

- диорганосилоксаны $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$

- дигалогенфосфазены $(\text{X}_2\text{P}=\text{N})_n(\text{X}-\text{Cl}, \text{Br})$,

а также многие другие гетероциклы. В табл. 3.20 приведены размеры перечисленных циклов и их способность к анионной или катионной полимеризации.

Ионная полимеризация гетероциклов имеет ряд отличий от полимеризации ненасыщенных мономеров.

1. При полимеризации циклических соединений не изменяются электронная структура связей и их число в полимеризующей-

Таблица 3.20

Гетероциклы, способные к ионной полимеризации

Вид гетероцикла	Число атомов в цикле, способном к полимеризации по механизму	
	анионному	катионному
Простые эфиры	3	3–6
Ацетали	Не полимеризуются	5–8
Сульфиды	3–4	3–5
Лактоны	4, 6–8	4, 6–8
Лактамы	4–13	4–13
Силоксаны	≥ 6	≥ 6
Галогенфосфазены	≥ 6	≥ 6



ся системе и не появляются новые связи. Составное повторяющееся звено линейного полимера, образовавшегося при полимеризации циклического мономера, содержит те же связи, что и исходный цикл.

2. Способность к полимеризации зависит от размера цикла. Легко полимеризуются почти все напряженные 3- и 4-членные гетероциклы, а также 7-, 8-членные и циклы большего размера. Что касается 5- и 6-членных, их способность к полимеризации зависит от природы цикла, инициатора и условий процесса. Так, 5-членный γ -бутиролактон $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}=\text{O}$ не полимеризуется, а его 6-членный гомолог δ -валеролактон $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{O}$ легко образует соответствующий сложный полиэфир. Из циклических имидов

дикарбоновых кислот $\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_n \diagdown \\ \diagdown \text{NH} \diagup \end{array} \text{C}=\text{O}$ 5-членные ($n = 2$) и 6-членные ($n = 3$) не полимеризуются, а 7-членный ($n = 4$) полимеризуется.

Циклические имидазолидоны $\text{HN} \begin{array}{c} \diagup (\text{CH}_2)_n \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{NH}$ с пятью

($n = 2$) и семью ($n = 4$) атомами в цикле полимеризуются, а 6-членные ($n = 3$) — нет. И таких примеров много.

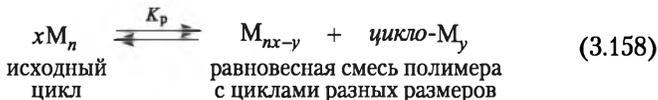
Способность или неспособность цикла к полимеризации определяется изменением в этом процессе изобарно-изотермического потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Цикл превращается в полимер, если при этом уменьшается изобарно-изотермический потенциал G , т.е. $\Delta G < 0$: это возможно при уменьшении энтальпии системы и (или) увеличении энтропии. Так как при полимеризации циклов характер и число связей не изменяются, то энтальпия ненапряженного циклического мономера не будет отличаться от энтальпии линейного полимера. В случае напряженных 3- и 4-членных циклов их энтальпия выше, чем энтальпия аналогичного линейного полимера, поэтому указанные циклы легко полимеризуются с выделением теплоты, соответствующей энергии напряжения цикла.

Полимеризация ненапряженных 5- и 6-членных циклов зависит от изменения энтропии: полимеризация возможна, если при переходе к полимеру энтропия возрастает.

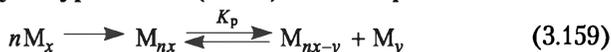
3. В полимеризации гетероциклов специфически проявляется равновесие мономер \rightleftharpoons полимер. Если при полимеризации ненасыщенных мономеров в равновесии $\text{M}_n^* + \text{M} \rightleftharpoons \text{M}_{n+1}^*$ всегда участ-



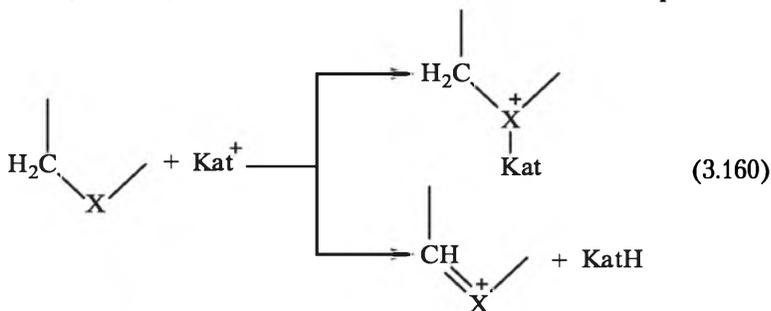
ует молекула исходного мономера M , то деполимеризация линейного полимера, синтезированного на основе какого-то одного цикла, может привести к образованию других циклов (вплоть до макроциклов с числом атомов более 200):



Полимеризация напряженных циклов имеет, как правило, неравновесный характер: например, анионная и катионная полимеризация оксиэтилена и других α -оксидов, оксидобутана. Однако полимеризация некоторых напряженных циклов является неравновесной только на первой стадии: после полного превращения такого напряженного цикла в линейный полимер и при сохранении активных центров начинается процесс деполимеризации с образованием термодинамически более выгодных ненапряженных циклов другого размера (например, 1,4-диоксана в случае полиоксиэтилена). В этом случае уравнение (3.158) можно представить в виде



4. При полимеризации циклических мономеров необходима их предварительная активация на промежуточных стадиях, предшествующих разрыву цикла. В реакциях с катионными агентами такая активация определяется нуклеофильным характером гетероатомов и, иногда, возможностью отщепления атома водорода:

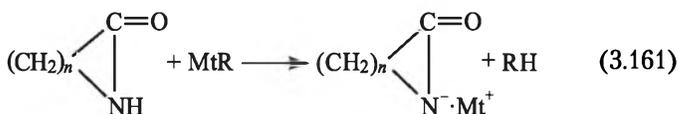


где $X - O, S$; $\text{Kat} -$ катион.

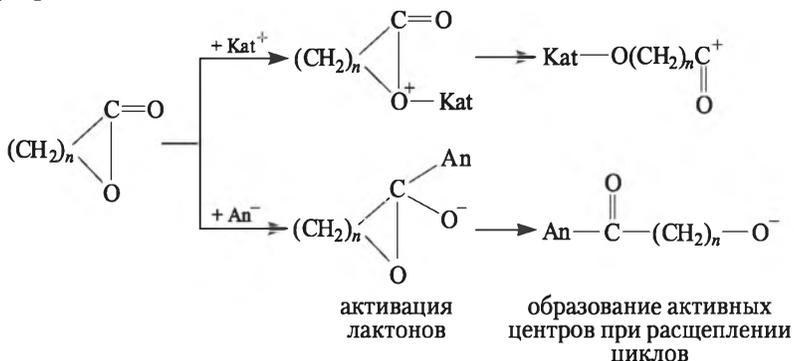
В обоих случаях образуется более активная ониевая форма гетероцикла. Аналогичные реакции невозможны для анионных агентов, что обуславливает большую устойчивость к ним ненапряженных циклов (см. табл. 3.20 — простые эфиры, ацетали, сульфиды). При анионном инициировании предварительная активация возможна для лактамов и лактонов. В частности, первичным актом взаимодействия с лактамом анионного инициатора —



органического производного щелочного металла MtR — является металлирование по азоту:



Аналогично ведут себя и лактоны, активация которых перед разрывом цикла возможна как анионами, так и катионами:



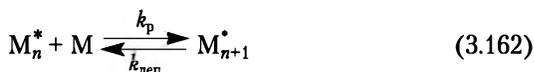
При формальном сходстве в поведении лактамов и лактонов по отношению к ионному инициированию различием между ними является неспособность к полимеризации 5-членных лактонов, причина которой пока еще не выяснена.

Вид кинетических зависимостей ионной полимеризации гетероциклов, как и в случае ненасыщенных мономеров, различен и зависит от природы мономера, инициатора, полярности среды и характера процесса (равновесный или неравновесный). Многие реакции ионной полимеризации гетероциклов характеризуются кинетическими выражениями, близкими к уравнениям (3.89) и (3.96). В процессах, где реакция обрыва цепи не играет существенной роли, можно использовать кинетические зависимости для полимеризации с участием живущих цепей:

$$w_p = k_p [M][M^*],$$

где $[M^*]$ — концентрация активных центров.

Для равновесных безобрывных процессов полимеризации гетероциклов



общая скорость определяется разностью между скоростями роста и деполимеризации:



$$w_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^*] - k_{\text{деп}}[M^*]. \quad (3.163)$$

В условиях равновесия скорости прямого и обратного процессов равны, следовательно

$$k_p[M]_p = k_{\text{деп}} \quad (3.164)$$

где $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера (как и в уравнениях (3.42), (3.44) и (3.45)).

Тогда для любого момента времени t до достижения равновесия из выражений (3.163) и (3.164) следует

$$w_p = k_p[M^*]([M] - [M]_p). \quad (3.165)$$

Интегрируя выражение (3.165) от 0 до t и от $[M]_0$ до $[M]_t$, получаем

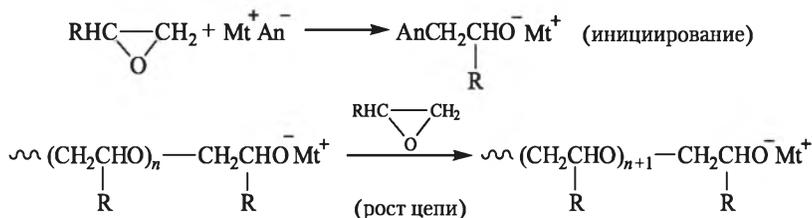
$$k_p[M^*]t = \ln \left[\frac{[M]_0 - [M]_p}{[M]_t - [M]_p} \right]. \quad (3.166)$$

Среднечисловая степень полимеризации для любого момента времени определяется по уравнению, аналогичному (3.94) для безобрывных анионных процессов.

В связи с существенным влиянием химической природы гетероциклов на их ионную полимеризацию рассмотрим основные закономерности этого процесса применительно к наиболее важным типам циклических мономеров (см. табл. 3.20).

Циклические эфиры полимеризуются как по катионному, так и по анионному механизмам, хотя последний реализуется лишь для 3-членных оксидов α -олефинов $\text{RHC}-\text{CH}_2$ (R — органический радикал или H).

Анионную полимеризацию α -оксидов проводят с использованием в качестве инициаторов щелочей, алкоголят и фенолятов щелочных металлов, систем «щелочной металл — нафталин» и других анионных агентов — в любом случае растущие цепи содержат в качестве активных центров концевые группы $\sim\text{CH}_2\text{O}^- \text{Mt}^+$ (Mt — металл):



В отсутствие специально добавленных веществ процесс может идти безобрывно, т.е. по типу «живущих» цепей. В малополярных средах (углеводороды, эфирные растворители) активные центры ассоциированы, о чем свидетельствуют дробные порядки по инициатору (табл. 3.21).

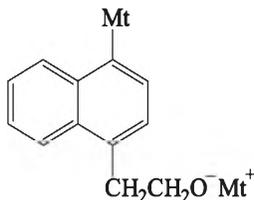
Таблица 3.21

**Порядок реакции по инициатору для полимеризации
оксида этилена в углеводородных средах в присутствии комплексов
«металл – нафталин»**

Щелочной металл	Порядок реакции по инициатору при его концентрации, моль/л	
	$10^{-4} - 10^{-5}$	$\geq 10^{-4}$
Натрий	0,25	0,25
Цезий	1	0,33
Калий	1	0,33

Можно отметить, что натриевый инициатор независимо от его концентрации в реакционной смеси ассоциирован в тетрамерную форму, а нафталиновые комплексы K и Cs при концентрации $> 10^{-4}$ моль/л ассоциированы в тримерные агрегаты.

Иным, нежели в случае ненасыщенных мономеров, является механизм иницирования натрий-нафталиновыми комплексами полимеризации α -оксидов: он состоит не в переносе электрона от анион-радикала на мономер, а в присоединении двух молекул иницирующего агента к мономеру с образованием нафталина и активной частицы



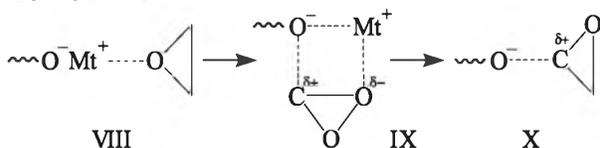
ответственной за дальнейший рост цепи.

Еще одним отличием полимеризации оксида этилена на активных центрах $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-\text{Mt}^+$ является то, что в эфирных средах (ТГФ) они в значительно меньшей степени диссоциированы по сравнению с углеводородными живыми цепями $\sim\text{CH}_2-\text{Mt}^+$. Так, константа диссоциации активных концов полиоксиэтиленовых цепей с противоионами K и Cs ($\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-\text{K}^+$ и $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-\text{Cs}^+$) в ТГФ имеет порядок $K_d \sim 10^{-10}$, что позволяет пренебречь полимеризацией на свободных ионах. Поэтому константу скорости



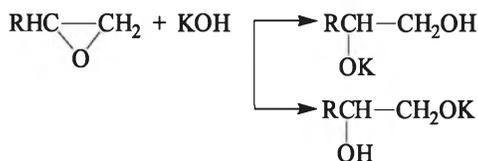
роста для области, где соблюдается первый порядок по активным центрам $\sim\text{CH}_2\text{O}^-\text{Mt}^+$, можно рассчитать по уравнению (3.89).

В полярных средах заметнее диссоциация ионных пар на свободные ионы ($K_d \sim 10^{-4} - 10^{-5}$), но константы скорости роста цепи на ионных парах (k'_p) и свободных ионах (k''_p) при полимеризации α -оксидов различаются не так сильно, как в случае ненасыщенных мономеров. Одна из причин этого — специфическая активация кислородсодержащего цикла, которая возможна для ионных пар (структуры VIII и IX) и в меньшей степени — для свободных ионов (структура X):



Характерным для переходных состояний VIII и IX является то, что во взаимодействии с циклом активно участвует противоион Mt^+ в качестве как атакующего (VIII), так и поляризующего (IX) агента, в то время как в комплексе X поляризации, аналогичной IX, нет. Этим, вероятно, и можно объяснить не столь существенную разницу в активности ионных пар и свободных ионов в анионной полимеризации α -оксидов.

Для замещенных α -оксидов $\text{RHC}-\text{CH}_2$, как и для других несимметрично замещенных гетероциклов, возникает вопрос о месте разрыва цикла:



На примере оптически активного оксида пропилена было показано, что реакция проходит по первой схеме, т.е. с образованием первичных OH -групп (в катионном инициировании наблюдается противоположный эффект).

Часто для анионного инициирования полимеризации применяют алколяты с добавкой свободного спирта ROH с целью гомогенизации. Скорость полимеризации эпоксидного соединения (ЭС) в этом случае может быть определена по уравнению

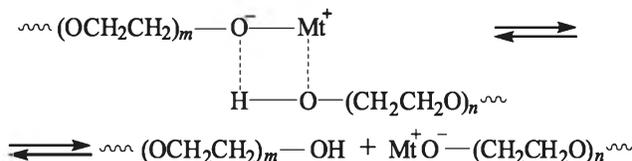
$$w_p = -\frac{d[\text{ЭС}]}{dt} = k_p[\text{ЭС}][\text{R}'\text{OMt}], \quad (3.167)$$

а среднечисловая степень полимеризации в отсутствие реакции обрыва равна

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0}. \quad (3.168)$$

Однако добавление спирта ROH приводит к реакциям обмена $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-O}^-\text{Mt}^+ + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons -(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{R}'\text{OMt}$

Подобные реакции возможны и между полимерным спиртом и растущими цепями:

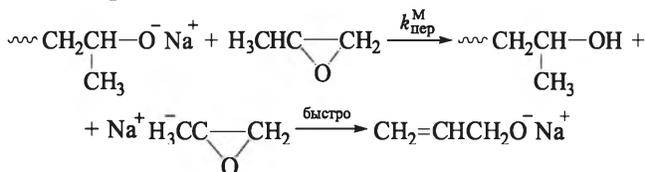


Протекание указанных обменных реакций не сказывается на общей скорости процесса, но приводит к уменьшению среднечисловой степени полимеризации (реакция с добавлением спирта):

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0 + [\text{R}'\text{OH}]} \quad (3.169)$$

и расширению ММР.

При анионной полимеризации эпоксидов молекулярная масса образующихся полимеров редко превышает 10 000, причиной чего часто являются низкая активность оксиранового кольца по отношению к анионному центру и наличие реакции передачи цепи на мономер, особенно заметной для замещенных эпоксидов. Так, при полимеризации оксида пропилена передача цепи включает отщепление водорода от алкильного заместителя и последующую быструю изомеризацию кольца:



В этом случае скорость истощения мономера определяется суммой скоростей реакций роста и передачи цепи:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_{\text{пер}}^M)[M][C]_0, \quad (3.170)$$

где $[C]_0$ — концентрация активных центров.



Увеличение концентрации полимерных цепей $[N]$ определяет скорость реакции передачи цепи

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{\text{пер}}^M [M][C]_0. \quad (3.171)$$

После интегрирования выражения (3.171) и учитывая, что константа передачи цепи на мономер $C_M = k_{\text{пер}}^M/k_p$, получаем

$$[N] = [N]_0 + \frac{C_M}{1 + C_M} ([M]_0 - [M]), \quad (3.172)$$

где $[N]_0$ — концентрация полимерных цепей при отсутствии передачи цепи на мономер.

Степень полимеризации при отсутствии передачи цепи на мономер равна

$$(\bar{x}_n)_0 = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]_0}, \quad (3.173)$$

а при наличии передачи цепи на мономер

$$\bar{x}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]}. \quad (3.174)$$

Из уравнений (3.172)–(3.174) имеем

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{(\bar{x}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M}. \quad (3.175)$$

Из зависимости $1/\bar{x}_n$ от $1/(\bar{x}_n)_0$ (рис. 3.22) по отсекаемому на оси ординат отрезку рассчитывают константу передачи цепи на мономер. Для анионной полимеризации оксида пропилена исходя из рис. 3.22 найдены $C_M = 0,013$ (70°C) и $0,027$ (93°C), что в 10^3 – 10^5 раз больше, чем при ионной полимеризации алкенов, и обуславливает низкие значения молекулярной массы образующегося полипропиленоксида.

Значительно более высокие молекулярные массы достигаются при анионной полимеризации серосодержащих 3-членных циклов — эписульфидов (тииранов) $\text{RHC}-\text{CH}_2$.



Так, полимеризация пропиленсульфида в неполярных углеводородных средах под действием BuLi протекает с индукционным периодом и медленно, но добавка 10% ТГФ устраняет индукционный период и существенно ускоряет процесс. Кинетическое уравнение этого процесса

$$w = k[M]^2[C][\text{ТГФ}]^2 \quad (3.176)$$



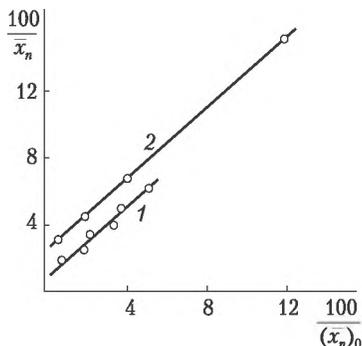


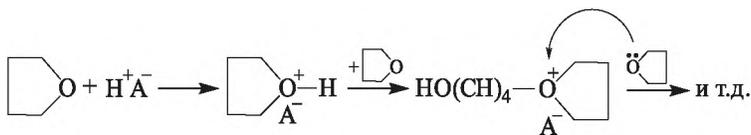
Рис. 3.22. Влияние на молекулярную массу реакции передачи цепи на мономер при полимеризации оксида пропилена в диоксане в присутствии CH_3ONa при 70°C (1) и 93°C (2)

свидетельствует о сложном характере инициирования, которое протекает с участием как контактных ($\sim\text{S}^-\text{Li}^+$), так и разделенных ионных пар ($\sim\text{S}^-[\text{TГФ} \cdot \text{Li}^+]$).

В рассматриваемом случае контактные ионные пары, а также ассоциаты ($\sim\text{S}^-\text{Li}^+$)_n заметно уступают по активности разделенным ионным парам.

При полимеризации пропиленсульфида на натрийнафталиновом комплексе в среде ТГФ при -30°C соотношение констант роста цепи на контактных (k'_p) и разделенных ионных парах (k''_p) составляет $3 \cdot 10^{-4}$, что характерно для карбанионных процессов полимеризации алкенов.

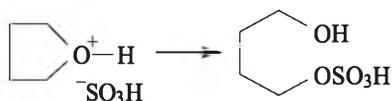
Катионная полимеризация циклических эфиров возможна для соединений с более чем тремя атомами в цикле. Инициаторы — те же, что и для полимеризации ненасыщенных мономеров, причем процесс протекает через стадию формирования третичного иона оксония, ответственного за рост цепи. Например, катионная полимеризация тетрагидрофурана:



Протонные кислоты полимеризуют циклические эфиры только в случае, если они достаточно сильны; у слабых кислот вследствие высокой нуклеофильности аниона он конкурирует с мономером в реакции с ионом оксония и обрывает цепь. Так, даже 10%-ная серная кислота недостаточно сильна, а ион HOSO_3^- более



нуклеофилен, чем молекула тетрагидрофурана: протонированный ТГФ предпочтительно реагирует с сульфат-ионом:

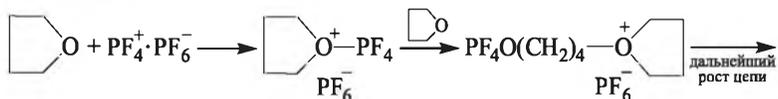


и полимеризация не идет.

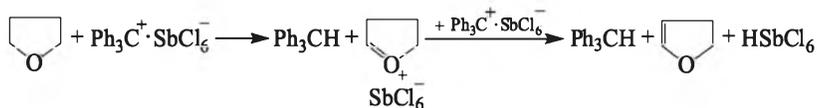
Для кислот Льюиса обычно необходимо присутствие сокатализатора с подвижным атомом водорода (вода, спирты). Например:



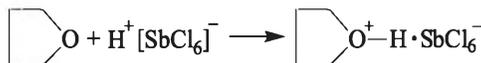
причем образующаяся комплексная кислота действует при полимеризации тетрагидрофурана аналогично протонной. Некоторые кислоты Льюиса существуют в растворе в виде ионной пары, и в этом случае сокатализатор не нужен, например $2\text{PF}_5 \rightleftharpoons \text{PF}_4^+ \text{PF}_6^-$, и далее полимеризация ТГФ идет по схеме



При использовании в качестве инициаторов катионов карбония процесс протекает так же по оксониевому механизму, как в случае полимеризации ТГФ под действием соли $\text{Ph}_3\text{C}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$:



в результате истинным инициатором является комплексная кислота HSbCl_6^- :



Эффективными инициаторами катионной полимеризации простых циклических эфиров являются третичные соли оксония, образующиеся по схеме

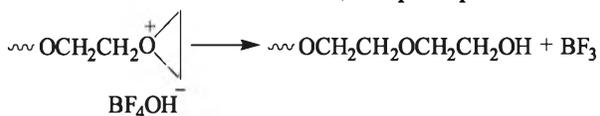


Инициирование ими полимеризации происходит следующим образом:

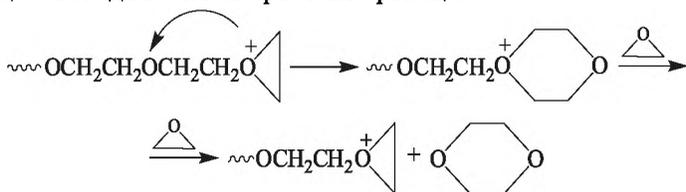


Для иницирования катионной полимеризации простых циклических эфиров используют также органические производные Zl и Al. Так, полимеризация 3,3-бис-хлорметилциклооксабутана в присутствии (изо-Bu)₃Al протекает с участием долгоживущих цепей и приводит к образованию полимера с узким ММР ($M_w/M_n = 1,09$).

Обрыв цепи при катионной полимеризации простых циклических эфиров происходит так же, как и при катионной полимеризации алкенов. Прежде всего — это реакция растущего иона оксония с противоионом или его частью, например:

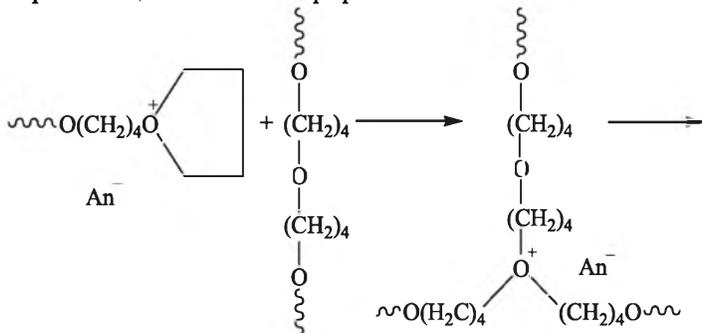


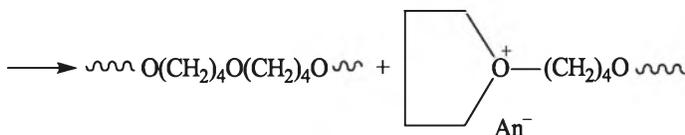
Возможно взаимодействие активных центров с сокатализатором (вода, спирты) и специально вводимыми добавками. Один из вариантов ограничения цепи — отщепление от ее активного конца цикла большего размера, чем исходный. Так, в случае полимеризации оксида этилена протекает реакция



Очевидно, что циклический димер оксида этилена — 1,4-диоксан — образуется вследствие внутримолекулярной реакции циклизации с расширением кольца. Кроме того, 1,4-диоксан не способен к дальнейшей полимеризации, что необходимо учитывать в кинетических расчетах.

Передача цепи на полимер посредством алкильного обмена — обычный способ ограничения цепи при катионной полимеризации простых циклических эфиров:





Передача цепи через алкильный обмен может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной (реакция с атомом кислорода собственной цепи, приводящая к образованию макроциклов).

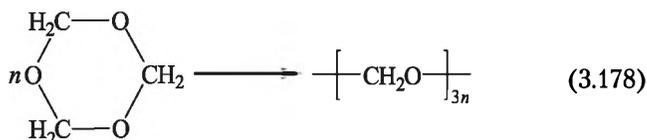
Кинетические зависимости катионной полимеризации простых циклических эфиров описываются теми же уравнениями, что и катионная полимеризация алкенов (см. выражения (3.133)–(3.139)), а для равновесных процессов при быстром иницировании — уравнением (3.165). При медленном иницировании общую скорость равновесной полимеризации можно найти из уравнения

$$w = k_n[\text{C}]_0([\text{M}]_0 - [\text{M}]) + k_p([\text{C}]_0 - [\text{C}])([\text{M}]_0 - [\text{M}]). \quad (3.177)$$

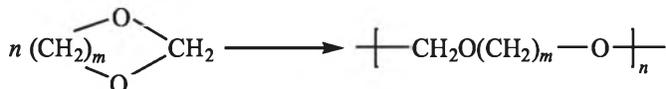
Для полимеризации ТГФ в CH_2Cl_2 под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{An}^-$ при 0°C приведем k_p , вычисленные по уравнению (3.165) для различных анионов:

- для BF_4^- $k_p \cdot 10^3 = 4,83$ л/(моль · с);
- для PF_6^- $k_p \cdot 10^3 = 4,19$ л/(моль · с);
- для SbF_6^- $k_p \cdot 10^3 = 5,89$ л/(моль · с);
- для ClO_4^- $k_p \cdot 10^3 = 4,10$ л/(моль · с).

Циклические ацетали. Среди мономеров, не способных к анионной полимеризации (см. табл. 3.28), наиболее детально исследована катионная полимеризация циклического тримера формальдегида — триоксана:



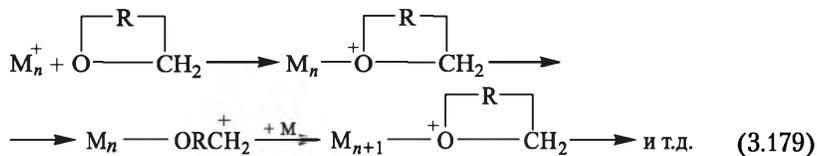
и циклических формалей диоксолана ($m = 2$), диоксепана ($m = 4$) и диоксокана ($m = 5$):



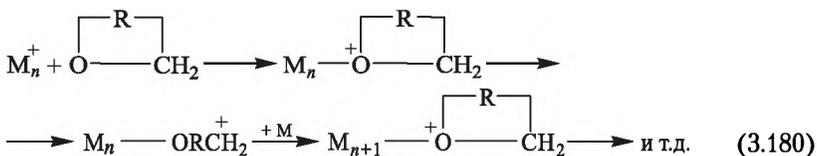
При полимеризации циклических ацеталей принципиальным является вопрос о природе активных центров. Так, в результате реакции (3.178) образуется линейный полиоксиметилен, который может быть синтезирован также катионной полимеризацией формальдегида, причем рост цепи в последнем случае протекает на карбониевых активных центрах $\sim\text{OCH}_2^+$. Поэтому при полимеризации три-



оксана и других циклоацеталей сначала предполагали, что рост цепи происходит попеременно на карбониевых и оксониевых центрах:



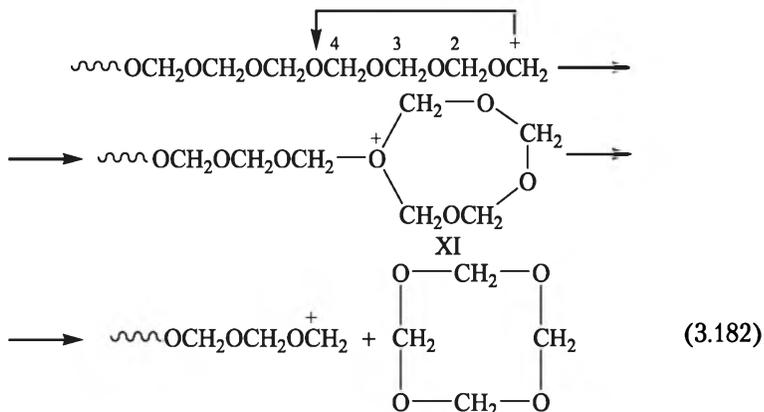
В настоящее время предпочтение отдают схеме, предусматривающей сохранение активной оксониевой формы на всем протяжении процесса:



В пользу схемы (3.180) свидетельствует большая устойчивость оксониевых ионов, что делает эту реакцию энергетически более выгодной. Тем не менее, возможность участия в процессе центров $\sim\text{OCH}_2^+$ при катионной полимеризации циклических ацеталей (а также и простых эфиров) полностью исключить нельзя. Карбониевые ионы могут периодически возникать на стадии роста, проходящей через оксониевые активные центры:



Превращение (3.181) объясняет такую важную черту полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей, как образование в этом процессе циклов, по размеру отличающихся от исходного:



Активный оксониевый фрагмент XI является центром роста цепи при взаимодействии с новыми молекулами мономера по обычной схеме, но вследствие реакции с атомами кислорода собственной цепи возможно образование циклов разного размера (в том числе и исходного триоксана), а также более коротких линейных соединений. Так, катионная полимеризация триоксана по схеме (3.178) протекает с индукционным периодом, в течение которого образуется формальдегид:



Лишь только после достижения стационарной концентрации формальдегида наблюдается образование твердого нерастворимого в реакционной смеси полиоксиметилена. С учетом уравнения (3.165) и полимеризационно-деполимеризационного равновесия скорость катионной полимеризации триоксана может быть выражена уравнением

$$-\frac{d[\text{T}]}{dt} = k_{\text{р}}[\text{T}][\text{C}]_0 + k_{\text{п}}[\Phi][\text{C}]_0 - k_{\text{деп}}[\text{C}]_0, \quad (3.184)$$

где $[\text{T}]$ и $[\Phi]$ — концентрации триоксана и формальдегида; $[\text{C}]_0$ — начальная концентрация катализатора; $k_{\text{р}}$ — константа скорости роста при присоединении молекулы триоксана к активному концу; $k_{\text{п}}$ и $k_{\text{деп}}$ — константы скорости полимеризации и деполимеризации формальдегида в этом процессе.

Интегрируя уравнение (3.184) от 0 до t , получаем

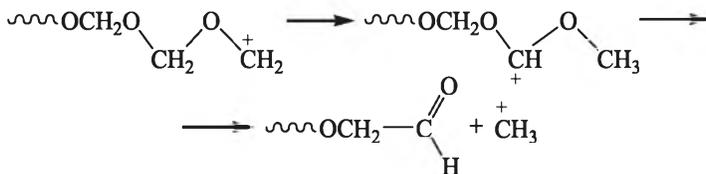
$$[\text{T}]_0 - [\text{T}]_t = k_{\text{р}}[\text{C}]_0[\text{T}]_t - \frac{k_{\text{деп}}}{k_{\text{п}}}, \quad (3.185)$$

а индукционный период равен

$$\tau = \frac{k_{\text{деп}}}{k_{\text{п}}k_{\text{р}}[\text{T}][\text{C}]_0}. \quad (3.186)$$

Индукционный период может быть полностью исключен введением в систему формальдегида в количестве, соответствующем его равновесному содержанию (0,06 моль/л при 30°C).

Обрыв цепи при катионной полимеризации триоксана осуществляется теми же способами, что и в случае простых циклических эфиров, а также передачей цепи путем внутримолекулярного переноса гидрид-иона:



Повышение температуры, как правило, способствует уменьшению молекулярной массы полиацеталей вследствие возрастания доли реакций обрыва. Суммарная энергия активации полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей в большинстве случаев равна 20,8–62,4 кДж/моль. Из табл. 3.22 очевидно, что ΔH связана с напряженностью цикла, причем в случае 3- и 4-членных циклов ΔH сравнима с тепловым эффектом процесса полимеризации алкенов.

Таблица 3.22

Теплота и энтропия полимеризации циклических эфиров и ацеталей

Мономер	Число атомов в цикле	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · град)
Оксид этилена	3	94,0	—
Оксациклобутан	4	67,0	—
3,3-бис-Хлорметилоксациклобутан	4	84,0	82,8
Тетрагидрофуран	5	22,0	74,9
1,3-Диоксепан	7	15,0	47,8
1,3-Диоксокан	8	53,2	—

Полимеризация лактамов. Полимеризация циклических амидов (в частности, лактамов) может быть осуществлена по катионному и анионному механизмам (см. табл. 3.20):



где $m = 2$ (β -пропиолактam), $m = 3$ (γ -бутиролактam), $m = 4$ (δ -валеролактam), $m = 5$ (ϵ -капролактam), $m = 6$ (энантолактam) и др.

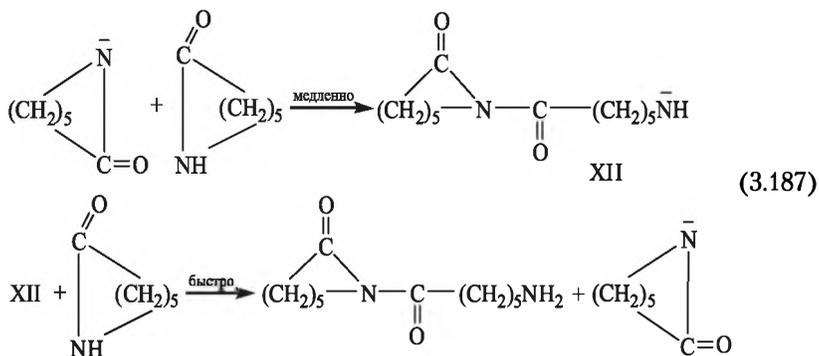
Как следует из табл. 3.23, полимеризация наиболее распространенных лактамов протекает с выделением теплоты, причем у лактамов с 5–8 атомами в цикле и у циклических эфиров и ацеталей такого же размера (см. табл. 3.22) значения теплот полимеризации близки.

Наиболее детально исследована полимеризация ϵ -капролактама (ϵ -капроамида), на примере которого ниже рассмотрены закономерности образования полимеров этим классом гетероциклических мономеров.



Анионная полимеризация капролактама протекает под действием сильных оснований (щелочные металлы, их гидриды и амиды, металлоорганические соединения).

Первая стадия реакции инициирования анионной полимеризации представлена на схеме (3.161). Вторая стадия реакции инициирования включает взаимодействие аниона лактама с новой молекулой мономера с разрывом цикла (здесь и ниже катион опущен):



Образовавшийся циклолинейный имидный анион XII в отличие от аниона исходного амида не стабилизирован взаимодействием с карбонильной группой, является чрезвычайно активным и быстро отрывает протон от молекулы мономера (схема (3.187), вторая стадия).

Рост цепи происходит следующим образом:

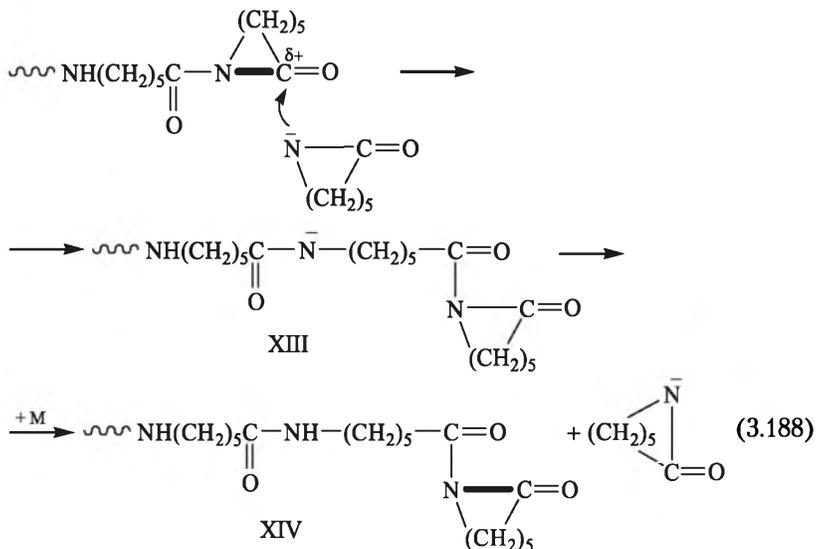


Таблица 3.23

Теплота и энтропия полимеризации некоторых лактамов

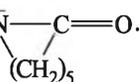
Лактам	Число атомов в цикле	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль · град)
2-Пирролидон (γ -бутиролактam)	5	5,4	30,4
2-Пиперидон (δ -валеролактam)	6	4,6	25,0
ϵ -Капролактam	7	12,5	4,6
Энантолактam	8	23,7	16,6
Каприллактam	9	40,0	—

Как можно отметить, концевой циклический фрагмент растущей цепи превращается в линейный участок с присоединенной к нему через имидную связь новой циклической группой. Естественно, что анион XIII так же быстро отнимает протон от новой молекулы циклического лактама, образуя еще одну анионную часть мономера, и рост цепи продолжается по схеме (3.188).

Рассматриваемый процесс отличают от всех других видов ионной полимеризации два момента:

- растущий центр не является радикалом или ионом, а представляет собой циклическую амидную связь (на схеме (3.188) условно она выделена жирной линией); электроположительные свойства этой связи увеличиваются соседней карбонильной группой, что повышает активность цикла по отношению к нуклеофильному аниону мономера;

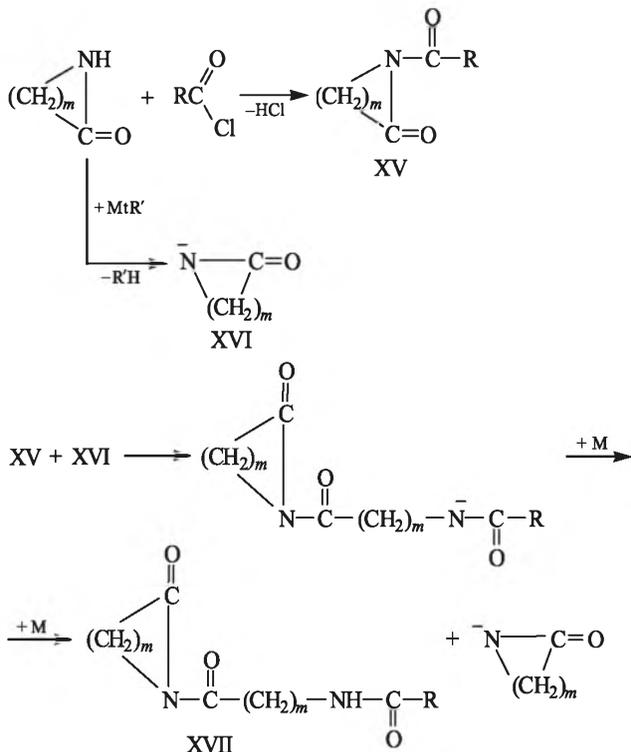
- к растущей цепи присоединяется не сам мономер, а его активированная форма — анион $\bar{N}-C=O$.



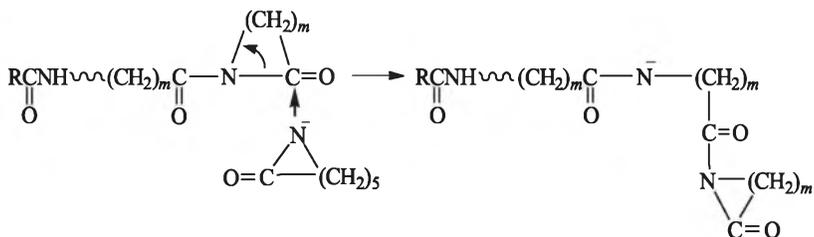
Вследствие этого скорость полимеризации не зависит от концентрации мономера, а определяется (при условии быстрого отрыва протона в схемах (3.187) и (3.188)) только концентрацией активированной формы мономера, зависящей от количества исходного инициатора.

Образование имидного димера типа XII является самой медленной стадией анионной полимеризации, что определяет наличие больших индукционных периодов. Исключить их удастся, применяя иницирующие системы, содержащие сильное основание и предварительно синтезированный N-ациллактam с активированным амидным циклом, например:





Рост цепи с участием XVII и его более длинных аналогов идет в соответствии со схемой (3.188):



Ациллактамы являются истинными инициаторами процесса, а металлоорганические соединения — сокатализаторами или промоторами, способствующими активации мономера. Скорость полимеризации в этом случае можно выразить уравнением

$$w = k[\text{Im}][\text{M}^-],$$

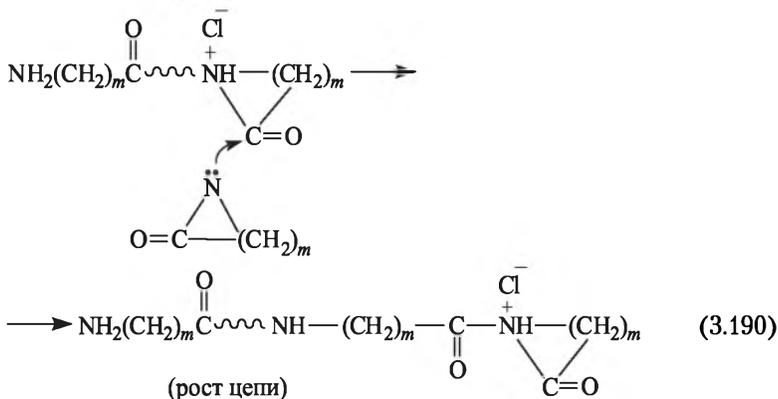
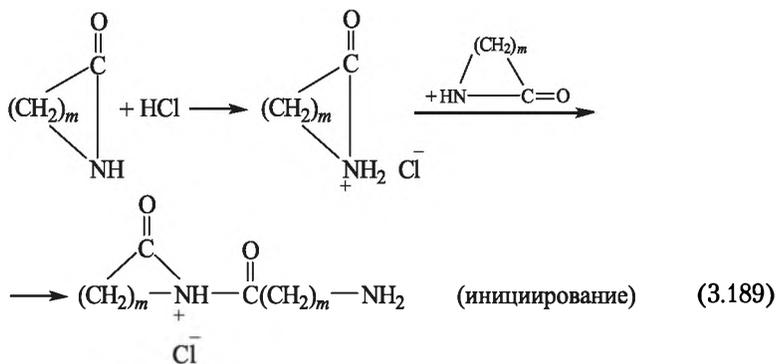
где $[\text{Im}]$ и $[\text{M}^-]$ — концентрации растущих имидных частиц и активированного мономера соответственно.



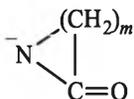
Очевидно, что скорость анионной полимеризации лактамов теоретически должна возрастать с увеличением концентрации N-ациллактама и основания. В ряде случаев такая зависимость действительно соблюдается, хотя возможны и отклонения, обусловленные побочными реакциями гидролиза N-ациллактама и дезактивации анионных частиц.

Зависимость молекулярной массы полимеров, образующихся при анионной полимеризации лактамов, такая же, как и для других процессов анионной полимеризации с формированием живущих цепей. Размер макромолекул растет с увеличением концентрации основания (повышение концентрации активированной формы мономера $[M^-]$ ведет к росту конверсии ϕ) и с уменьшением количества N-ациллактама (инициатор) в соответствии с уравнением (3.120).

Катионная полимеризация лактамов протекает под действием протонных кислот (фосфорная, HCl, HBr, карбоновые кислоты), а также аминов. Так, полимеризацию под действием HCl можно представить схемой



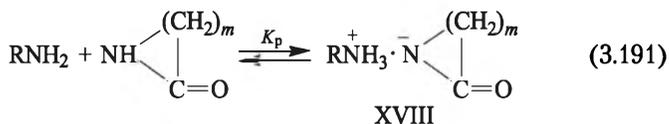
Эта схема — реакции (3.189) и (3.190) — во многом похожа на схему анионной полимеризации лактамов: в обоих случаях активной частицей является концевой лактамный цикл, карбонильный атом С которого подвергается нуклеофильной атаке (мономером или активированным мономером) и в обоих случаях концевой цикл активируют, делая его частью амидной системы. Более сильная нуклеофильность аниона



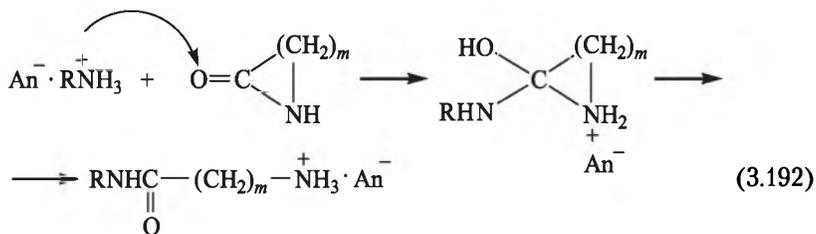
(в сравнении с мономером) в анионной полимеризации компенсируется в случае катионного процесса протонированием атома азота концевой имидной цикла.

Кислоты Льюиса, например SnCl_4 , также могут инициировать катионную полимеризацию лактамов; процесс протекает через стадию комплексообразования и разложения комплекса с генерацией HCl , являющегося истинным инициатором процесса.

При инициировании полимеризации лактамов аминами (анилин, бензиламин) образуется аммонийная соль:

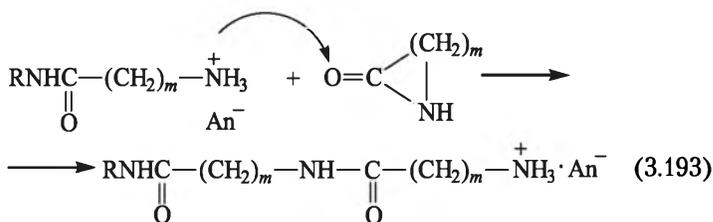


Образование соли XVIII происходит медленно, поэтому полимеризация под действием аминов характеризуется индукционным периодом. Дальнейшие превращения, приводящие к формированию активного центра, включают реакции (An^- — анион лактама):



Рост цепи происходит путем присоединения молекулы мономера к аммонийному активному центру:





Можно заметить, что и на стадии роста происходит перенос двух атомов водорода от аммонийной соли к атому азота лактама с одновременным раскрытием его цикла в соответствии со схемой (3.192).

Указанные выше превращения подтверждает факт исключения индукционного периода при использовании в качестве инициатора предварительно полученной соли амина и лактама, причем в этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации аммонийной соли в степени 0,5:

$$w = k_p[M][\text{RNH}_3^+ \cdot \text{An}^-]^{0,5}$$

При использовании амина наблюдается половинный порядок по концентрации активных центров, что обусловлено равновесным характером реакции (3.191).

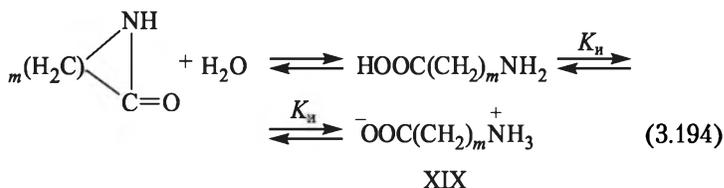
Так как в составе аммонийной соли амин и лактам находятся в равномолярном соотношении, то в соответствии со схемой (3.191) можно заключить, что

$$[\text{RNH}_2]^2 = [\text{RNH}_3^+ \cdot \text{An}^-]^{0,5} \quad \text{или} \quad [\text{RNH}_3^+ \cdot \text{An}^-]^{0,5} = [\text{RNH}_2]$$

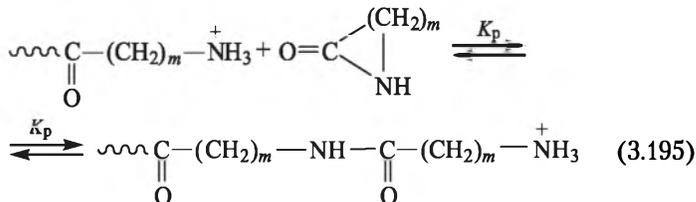
и

$$w = k_p[M][\text{RNH}_3^+ \cdot \text{An}^-]^{0,5}$$

Гидролитическая полимеризация лактамов осуществляется под действием воды; процесс начинается с гидролиза лактама в аминокислоту, которая превращается в иницирующий полимеризацию цвиттер-ион XIX:



Стадия роста — реакция обратимая:



причем константа равновесия равна

$$K_p = \frac{[-\text{NHCO-}]}{[\text{M}]}, \quad (3.196)$$

где $[\text{M}]$ — концентрация лактама; $[-\text{NHCO-}]$ — концентрация амидных связей в линейном полимере.

Известно, что константы равновесия экзотермических реакций (а полимеризация лактамов возможна только при отрицательных значениях энтальпии — см. табл. 3.23) уменьшаются с повышением температуры. Следовательно, повышение температуры сдвигает равновесие (3.195) в сторону увеличения доли лактама в равновесной смеси, что и подтверждают данные по гидролитической полимеризации капролактама: содержание капролактама в равновесной смеси с полимером при $T = 220; 260; 300^\circ\text{C}$ составляет соответственно 1,8; 6,7; 8,9%.

Гидролитическая полимеризация лактамов также характеризуется индукционным периодом, который уменьшается с увеличением количества используемой воды; в течение индукционного периода формируются активные цвиттер-ионные структуры XIX, начинающие рост цепей. Полностью исключить индукционный период можно введением в реакцию систему карбоновой кислоты.

Зависимости скорости гидролитической полимеризации лактамов от времени характеризуются кривыми с максимумами: на начальных участках вследствие повышения концентрации активных центров $[\text{M}^*]$ скорость растет, затем достигает постоянного значения и потом уменьшается вследствие понижения концентрации лактама.

Скорость гидролитической полимеризации после завершения индукционного периода выражают уравнением для равновесных процессов (выражение (3.165)), а среднечисловую степень полимеризации находят по уравнению

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



где индекс «0» соответствует начальной, а «р» — равновесной концентрации мономера и активатора С (воды). Связь между \bar{x}_n и константами K_i и K_p устанавливают следующие соотношения: число полимерных цепей N в системе равно

$$N = \frac{K_i[C]_p[M]_p}{(1 - K_p[M]_p)^2}, \quad (3.197)$$

а общая концентрация амидных связей в полимерных цепях составляет

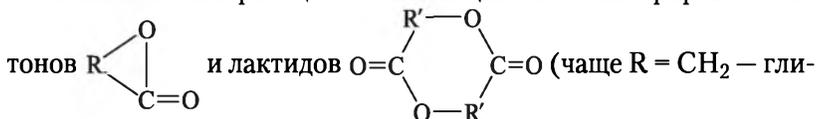
$$[-\text{NHCO-}] = \frac{K_i[C]_p[M]_p}{1 - K_p[M]_p}. \quad (3.198)$$

Так как $\bar{x}_n N = [-\text{NHCO-}]$, то из выражений (3.197) и (3.198) следует еще одно выражение для \bar{x}_n :

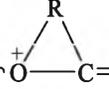
$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - K_p[M]_p}. \quad (3.199)$$

Отметим, что реакционная способность лактамов по отношению к каждому из рассмотренных выше типов инициаторов различна. Так, 5- и 6-членные лактамы, с трудом полимеризующиеся водой, более активны в условиях анионной полимеризации в присутствии ацилирующих агентов. Вообще анионная полимеризация является более быстрой и менее селективной, чем реакции в присутствии кислот или воды; последние требуют повышенных температур (250°C), в то время как анионная полимеризация проходит при значительно более низких температурах.

Ионная полимеризация сложных циклических эфиров — лак-



коolid) — протекает как по анионному, так и по катионному механизму. Реакционная способность указанных мономеров зависит от строения, размера цикла примерно так же, как и у лактамов, за одним исключением: 5-членный γ -бутиролактон не способен к полимеризации, а 6-членный δ -валеролактон полимеризуется. Катионная полимеризация лактонов возможна с участием как ионов

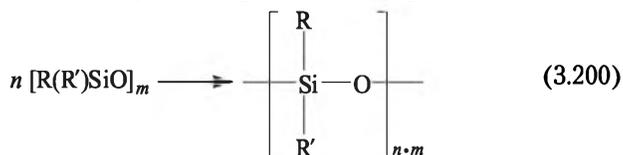
оксония , так и ионов карбония . Для анионной полимеризации также полагают возможным рост цепи



на двух типах активных центров: на анионах типа $\sim\text{C}(=\text{O})\text{R}-\text{O}^-$ и на карбоксилатных анионах $\sim\text{RC}(=\text{O})\text{O}^-$.

Преобладание того или иного иницирующего аниона обусловлено размером цикла, особенностями иницирующей системы и условиями процесса.

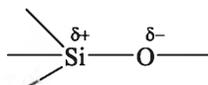
Полимеризация циклических силоксанов — основной метод синтеза линейных высокомолекулярных полидиорганосилоксанов, все более широко используемых в различных отраслях техники:



где R, R' — одинаковые или различные органические радикалы: Me, Et, Ph, винил, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $m = 3 \div 10$.

Наибольшее распространение получили циклические диметилсилоксановые мономеры $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m$, обозначаемые далее D_m : октаметилциклотетрасилоксан D_4 , а также соответствующие пента- (D_5), гекса- (D_6), гепта- (D_7) и октамер (D_8).

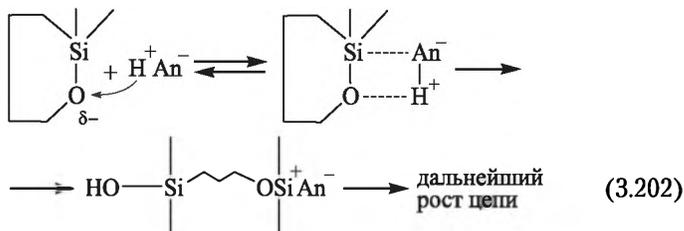
Наличие в исходных силоксановых циклах полярной связи



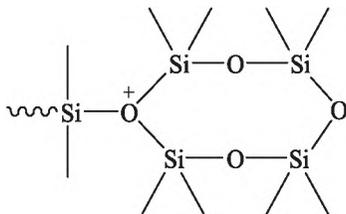
делает возможной ее атаку как нуклеофильными, так и электрофильными частицами. В качестве инициаторов анионной полимеризации циклосилоксанов используют основания (KOH, NaOH, четвертичные аммониевые основания), моно- и дисиланоляты щелочных металлов и четвертичного аммония R_3SiOM , $\text{MOSi}(\text{R})_2\text{-OSi}(\text{R})_2\text{OM}$ (M — щелочной металл или R_4N). При взаимодействии с нуклеофилами образование активного центра проходит через стадию переходного состояния, в формировании которого определяющей является атака нуклеофильной частицей атома кремния:



Катионное инициирование полимеризации циклосилоксанов осуществляют сильными протонными органическими или неорганическими кислотами (серной, борной, трифторуксусной, трифторметансульфоновой и др., а также кислотами Льюиса (BF_3)). В случае кислотного катализа происходит электрофильная атака атома кислорода силоксанового цикла:



Если сомнений в существовании анионных активных центров $\sim\text{SiO}^- \text{M}^+$ нет, то участие в инициировании катионной полимеризации циклосилоксанов иона силикония $\sim\text{Si}^+ \text{An}^-$ до настоящего времени является дискуссионным. Полагают, что при кислотном инициировании возможен рост цепи с участием циклического иона оксония:

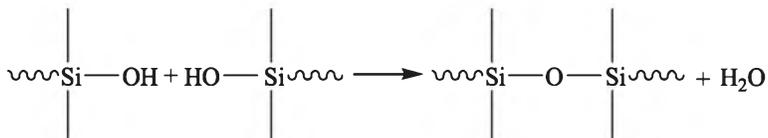


Однако большинство исследователей считают, что рост цепи происходит на активных центрах типа $\sim\text{Si}^+ \text{An}^-$.

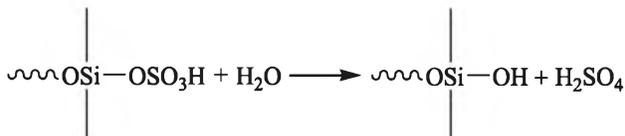
Основными особенностями ионной полимеризации циклосилоксанов являются одновременное протекание конденсационных процессов с участием образующихся силанольных групп и специфика равновесия «цикл \rightleftharpoons полимер».

При взаимодействии инициатора с циклом по схемам (3.201) и (3.202) на противоположном от активного центра конце цепи образуется группа, способная реагировать с аналогичной концевой группой другой цепи и по типу силанольной конденсации:





а образующаяся вода будет гидролизовать активные центры, например:



Последняя реакция есть по сути передача цепи на побочный агент, так как образующаяся серная кислота вновь участвует в иницировании.

Равновесие «цикл — полимер» специфично тем, что даже при полимеризации одного исходного цикла в образующейся равновесной смеси содержатся циклы разного размера. Так, из равновесной смеси, полученной в блоке на основе D_4 и щелочного катализатора, были выделены циклы $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m$ с m до 25. Более того, в полимерной части продукта методом гель-проникающей хроматографии были идентифицированы макроциклы с m до 400 (рис. 3.23). Полная популяция макроциклов с $m = 10 \div 140$ для диметилсилоксановых систем, находящихся в равновесии при концентрации 200–250 г/л, составляет 8–10%, а в промышленных полидиметилсилоксановых каучуках — 2–3%. Содержание циклов малого размера ($m = 4 \div 10$) в равновесной смеси не зависит от температуры и для полимеризации D_4 в присутствии щелочных инициаторов в интервале температур 110–175°C составляет 13–15%. Константа равновесия

$$M_y \xrightleftharpoons{K_m} M_{y-m} + \text{цикло-}M_m \quad (3.203)$$

пропорциональна $m^{-2.5}$. Это означает, что массовое распределение макроциклов должно быть убывающей функцией их размера. Как следует из рис. 3.24, такая зависимость действительно соблюдается при $m > 15$. В случае циклов с $m = 5 \div 15$ значения K_m отклоняются от указанной зависимости, что обусловлено различной напряженностью этих циклов, т.е. K_m определяется не только энтропийным фактором (как это следует из уравнения (3.203)). Следовательно, силоксановые циклы становятся такими же ненапряженными, как и линейные цепи при степени полимеризации $m > 15$ (т.е. при содержании в цикле 30 атомов и более).



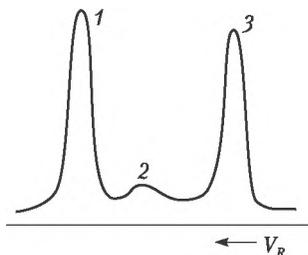


Рис. 3.23. Кривые ГПХ продукта равновесной полимеризации циклодиметилсилоксанов:

1 — низшие циклы; 2 — макроциклы; 3 — линейный полидиметилсилоксан

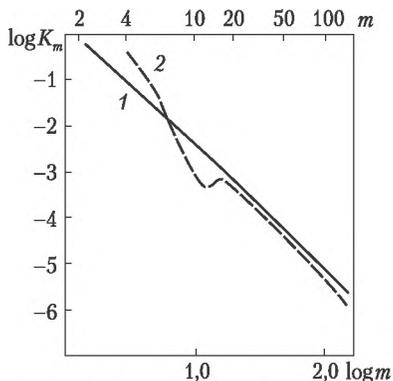


Рис. 3.24. Зависимость $\log K_m$ циклического равновесия

при полимеризации циклодиметилсилоксанов от $\log m$ (m — число силокси-звеньев в цикле):

1 — теоретическая кривая ($K_m = am^{-2.5}$);
2 — экспериментальная кривая

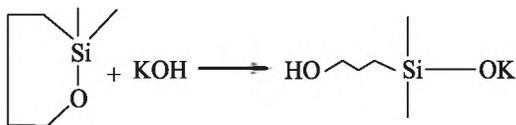
Среди циклов малого размера ($m = 4 \div 10$) в равновесной смеси полидиметилсилоксанов преобладают 8-членные (50–60% от общего числа малых циклов) и 10-членные (~30%).

Для полимеризации D_4 в блоке в присутствии $(CH_3)_3SiOK$ ($Si : K = 190$) продолжительность достижения системой равновесного состояния в зависимости от температуры следующая: при $T = 77; 100; 120; 171^\circ C$ время достижения равновесия 18; 3; 0,75, 0,08 ч соответственно.

Напряженные 6-членные силоксаны полимеризуются через стадию максимального неравновесного выхода полимера, после достижения которого система за счет деполимеризации постепенно переходит в равновесное состояние. Так, при анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана $[(CH_3)_2SiO]_3$ в присутствии $(CH_3)_4NOH$ до $60^\circ C$ реакция неравновесна и выход полидиметилсилоксана достигает 99%. Однако при повышении температуры до $110\text{--}120^\circ C$ выход полимера уменьшается до 85%, а в реакционной смеси появляется набор циклов $[(CH_3)_2SiO]_m$ с $m = 4 \div 10$ (и, вероятно, макроциклов).

Кинетика полимеризации органоциклоксанов наиболее подробно исследована на примере анионной полимеризации под действием щелочей, силанолятов щелочных металлов и четвертичного аммония. При иницировании твердой щелочью (например, KOH) последняя быстро растворяется в циклосилоксане с образованием силанолята:





который слабо ионизован:



Константа равновесия реакции (3.204)

$$K_p = \frac{[\equiv\text{SiO}^-][\text{K}^+]}{[\equiv\text{SiOK}]},$$

но так как $[\text{SiO}^-] = [\text{K}^+]$, то

$$[\equiv\text{SiO}^-] = K_p^{0,5} [\equiv\text{SiOK}]^{0,5}. \quad (3.205)$$

Скорость расходования циклов под действием силанолята

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = w = k[\equiv\text{SiO}^-][\text{M}] \quad (3.206)$$

или, с учетом выражения (3.205), $w = kK_p^{0,5} [\equiv\text{SiOK}]^{0,5} [\text{M}]$. Обозначив $kK_p^{0,5} = k_{\text{цп}}$, получим

$$w = k_{\text{цп}} [\equiv\text{SiOK}]^{0,5} [\text{M}]. \quad (3.207)$$

Теоретически порядок реакции по мономеру первый, а по инициатору 0,5. В строго контролируемых условиях концентрации инициатора и образовавшихся из него активных центров меняться не должны, поэтому скорость расходования циклов можно представить в виде уравнения

$$w = k_{\text{цп}} [\text{M}], \quad (3.208)$$

где $k_{\text{цп}} = k_{\text{н}} [\equiv\text{SiOK}]^{0,5}$ — константа циклической полимеризации.

Уравнение (3.208) справедливо для начальных скоростей процесса, когда его равновесным характером можно пренебречь. В общем же случае с учетом обратной реакции образования циклов вследствие деполимеризации скорость расходования мономера можно представить уравнением

$$-\frac{d[\Pi_m]}{dt} = w = k_{\text{цп}} [\Pi_m] - k_{\text{деп}} [\Pi], \quad (3.209)$$

в котором концентрацию мономера заменили на концентрацию циклов с числом силокси-групп m — $[\Pi_m]$, а концентрацию полимера в реакционной смеси обозначили $[\Pi]$.



Записав концентрацию циклов в равновесной смеси $[U_m]_p$ с учетом того, что при равновесии общая скорость процесса равна нулю, из уравнения (3.209) имеем

$$w = 0 = k_{\text{ци}}[U_m]_p - k_{\text{деп}}[\Pi], \text{ или } k_{\text{ци}}[U_m]_p = k_{\text{деп}}[\Pi].$$

Заменяя в уравнении (3.209) $k_{\text{деп}}[M]$ на $k_{\text{ци}}[U_m]_p$, получаем для любого момента времени до достижения равновесия

$$-\frac{d[U_m]}{dt} = k_{\text{ци}}[U_m] - k_{\text{ци}}[U_m]_p,$$

или

$$-\frac{d[U_m]}{dt} = k_{\text{ци}}([U_m] - [U_m]_p). \quad (3.210)$$

После интегрирования последнего выражения от $[U_m]_0$ до $[U_m]_t$ и от 0 до t

$$\int_{[U_m]_0}^{[U_m]_t} \frac{d[U_m]}{[U_m] - [U_m]_p} = k_{\text{ци}} \int_0^t dt$$

получим

$$\ln \frac{[U_m]_0 - [U_m]_p}{[U_m]_t - [U_m]_p} = k_{\text{ци}} t. \quad (3.211)$$

Это уравнение аналогично (3.166) при условии $k_p[M^*] = k_{\text{ци}}$, что и было принято при записи уравнения (3.208).

В уравнении (3.211) удобнее заменить концентрации циклов на эквивалентные им концентрации силоксановых звеньев $[D]$: в исходной смеси циклов — $[D]_0$, в циклах, содержащихся в реакционной смеси в момент времени t , — $[D]_t$ и в циклах при достижении равновесия — $[D]_p$. Так как $[D]_t = [D]_0 - [D]_{\text{пол}}$, после подстановки этого равенства в уравнение (3.211) и преобразований получим выражение для концентрации полимера в реакционной смеси в любой момент времени t :

$$[D]_{\text{пол}} = \frac{([D]_0 - [D]_p) / \exp(k_{\text{ци}} t - 1)}{\exp(k_{\text{ци}} t)}. \quad (3.212)$$

Среднечисловую степень полимеризации полисилоксана в момент времени t можно вычислить по выражению

$$\bar{x}_n = \frac{[D]_0 - [D]_p}{[C]_0},$$

введя в знаменатель, в случае необходимости, коэффициент эффективности иницирования α . Половинный порядок по иници-



атору при полимеризации органоциклоксилосилосанов соблюдается редко. Например, при полимеризации в блоке гексаметилциклоктрисилоксана D₃ или триметилтрифенилциклоктрисилоксана [CH₃(C₆H₅)₅SiO]₃ под действием α,ω-*bis*-(тетраметиламмоний-окси)диорганосилоксанолята (CH₃)₄NOSi≡ порядок реакции по активным силоксанолятным группам является первым. При катионной полимеризации в блоке диметилсилоксановых циклов D₄–D₆ в присутствии CF₃SO₃H порядок реакции по инициатору равен 2,7.

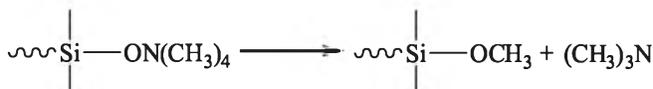
Вариации порядков реакции по инициаторам обусловлены их сложным строением, способностью к внутри- и межмолекулярной ассоциации, например с образующимися концевыми силанольными группами. С изменением концентрации инициатора состав и строение ассоциатов могут меняться, что будет влиять на порядок реакции. Установлено, что в холодном бензоле триметилсиланоляты лития находятся в гептамерной и октамерной формах, триметилсиланолят Na — декамер, а в серном эфире оба эти силанолята димерны.

Существенно влияют на механизм и скорость полимеризации циклосилоксанов апротонные полярные растворители. Так, ускорение полимеризации D₄ в блоке наблюдается в присутствии нитрилов и амидов кислот, простых линейных и циклических эфиров, сульфонов, сульфоксидов, фосфиноксидов, фосфинамидов, краун-эфиров и криптатов.

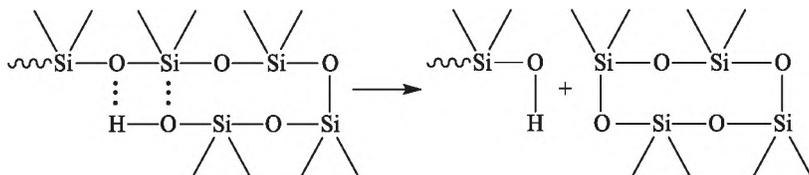
Повышение активности инициаторов в присутствии полярных добавок обусловлено как разрушением ассоциатов инициаторов и активных центров, так и сольватацией противоиона, повышающей активность растущего центра.

Так как процесс полимеризации по анионному и катионному механизмам протекает по типу «живущих» цепей, то для получения стабильных полимеров и исключения их деполимеризации требуется проводить дезактивацию активных центров. Например, потери массы полидиметилсилоксана (при 250°C за 2 ч), синтезированного полимеризацией D₄ в присутствии 0,01% основания и не подвергнутого дезактивации, составляют: для катализатора RbOH — 90%, для KOH — 18%, для (CH₃)₄NOH — 9%.

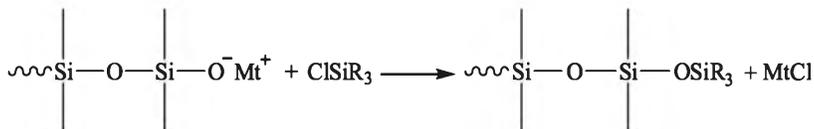
Более низкие потери массы полимера, синтезированного в присутствии четвертичного аммониевого инициатора, обусловлены разложением силоксанолятов четвертичного аммония по схеме



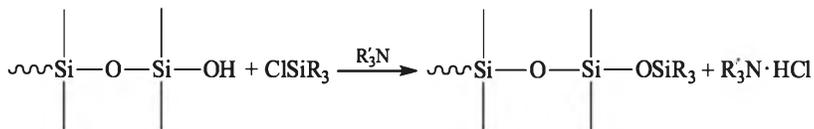
Однако замена ионных концевых групп, например обработкой водой, приводит к полимерам с концевыми силанольными группами, также способными к участию в реакции деполимеризации:



Поэтому наиболее распространенным способом стабилизации полидиорганосилоксанов по отношению к деполимеризации является дезактивация концевых активных центров обработкой триорганохлорсиланом (чаще триметилхлорсиланом):

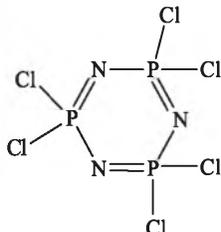


Для блокировки концевых силанольных групп триметилсилирование проводят в присутствии акцепторов HCl — третичных аминов:



Максимальное удаление из продуктов полимеризации остатков инициатора — важная практическая задача; так, наличие даже его следов может существенно понижать термическую стабильность полисилоксанов, способствуя их деполимеризации.

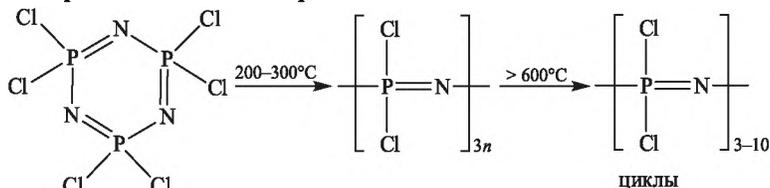
Полимеризация циклофосфазенов возможна только для хлор- и бромзамещенных производных этого класса неорганических по природе циклов. Наиболее полно исследована полимеризация гексахлорциклотрифосфазена



а также его тетрамерного аналога $(\text{PCl}_2=\text{N})_4$.

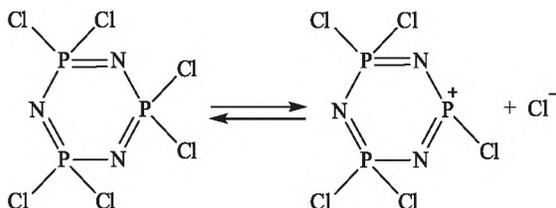


Гексахлорциклотрифосфазен полимеризуется в блоке в тщательно высушенных и запаянных в вакууме стеклянных ампулах, при этом процесс является обратимым:

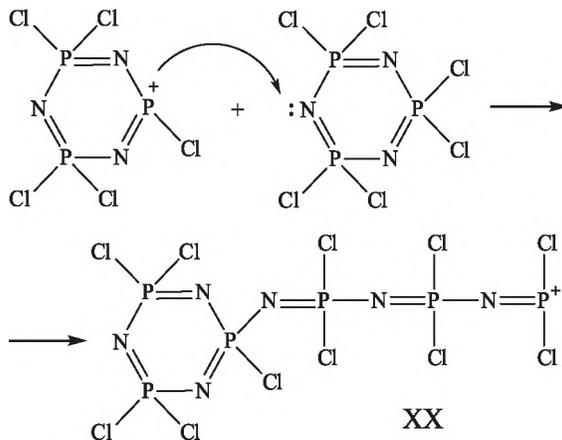


Смесь циклических хлорфосфазенов, образующаяся при температуре выше 600°C , содержит гомологи $(\text{PNCI}_2)_x$ с преобладающим содержанием тримера ($x = 3$).

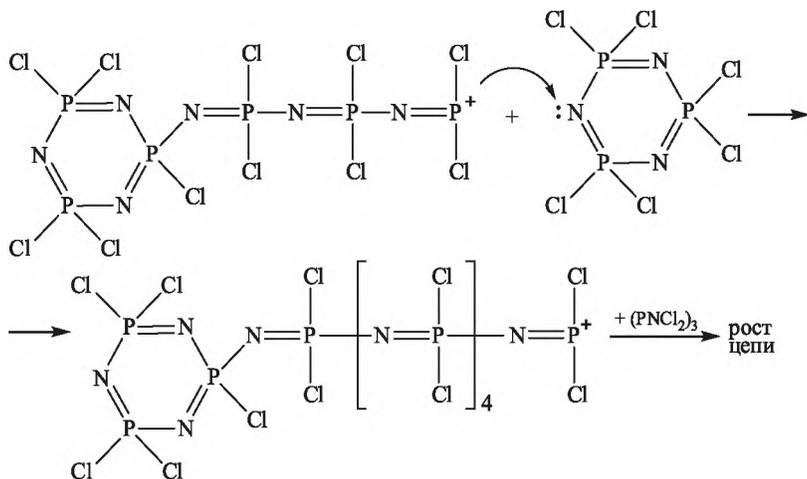
Предложено много различных инициаторов и иницирующих систем для полимеризации хлорциклофосфазенов, однако большинство их оказалось неэффективными. Наиболее полная информация имеется лишь по их термической полимеризации. Установлено, что образование активных центров при термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена обусловлено гетеролитическим разрывом связи P–Cl



и образованием циклического катиона азофосфония, атакующего следующую молекулу мономера:



Циклолинейный катион азофосфония и продолжает рост цепи:

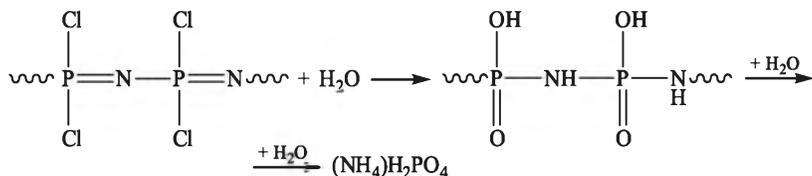


Специфической особенностью термической полимеризации хлорциклофосфазенов является образование уже на ранних стадиях реакции частично сшитого трехмерного полимера и значительных количеств циклов других размеров, особенно при затравочном введении их в полимеризующую систему.

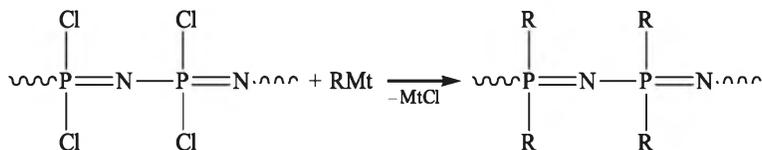
Причинами сшивания и образования трехмерного полидихлорфосфазена при полимеризации хлорциклофосфазенов являются примеси следов воды и других веществ, способствующих отщеплению боковых групп P—Cl и прививке по этому месту других цепей.

Кинетика полимеризации хлорциклофосфазена сложна, и имеющиеся в литературе противоречивые данные не позволяют дать сколько-нибудь строгого количественного описания этого процесса. Это обусловлено влиянием на него множества неконтролируемых факторов, таких как материал стенок реакционного сосуда, наличие микропримесей влаги и кислорода, метод очистки и приготовления исходных мономеров и др.

Синтезируемый полидихлорфосфазен является гидролитически неустойчивым полимером и уже при хранении на воздухе постепенно разлагается:



Однако замещение атомов хлора на различные органические радикалы позволяет синтезировать негорючие или ограниченно горючие полимеры с рядом специфических свойств:



где Mt — щелочной металл; R — алкил, арил, органоокси-радикал.

Так, оказалось, что образующиеся полиорганофосфазены представляют интерес для биомедицинского использования в качестве инертных биодеградируемых имплантатов, носителей лекарственных веществ и инертных материалов, способных длительно работать в контакте с кровью.

3.3. Цепная сополимеризация

При полимеризации (радикальной или ионной) смеси двух или более мономеров образуются сополимеры, макромолекулы которых содержат соединенные в различной последовательности СПЗ на основе каждого из исходных мономеров, причем характер расположения звеньев в цепи зависит от природы иницирующего центра, реакционной способности и соотношения мономеров. В общем виде процесс сополимеризации можно представить схемой



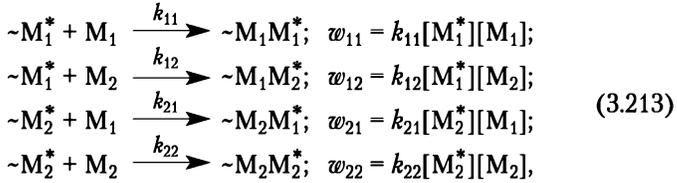
Номенклатура и типы сополимеров рассмотрены в п. 1.2.4. Введение в состав цепи гомополимера звеньев второго мономера (сомономера) является эффективным методом воздействия на свойства образующегося полимера. Ярким примером широкого промышленного использования сополимеризации является получение сополимеров стирола с бутадиеном (каучуки типа СБС и СКС) и тройных сополимеров (терполимеров) стирола с бутадиеном и акрилонитрилом (АБС-пластики), мировое производство которых составляет миллионы тонн в год.

3.3.1. Общие положения

Рассмотрение сополимеризации удобнее начать с образования сополимера на основе двух мономеров M_1 и M_2 . Независимо от ха-



рактера инициирования рост цепи можно представить следующим образом:



где $\sim M_1^*$ — растущая цепь с активным центром (ионом или радикалом), образованным из мономера M_1 ; $\sim M_2^*$ — активный центр на основе мономера M_2 ; k_{11} и k_{12} — константы скорости роста при взаимодействии активного центра M_1^* с мономерами M_1 и M_2 соответственно; k_{21} и k_{22} — то же для активного центра M_2^* .

Скорости расходования мономеров M_1 и M_2 в ходе сополимеризации определяются выражениями

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]; \tag{3.214}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]. \tag{3.215}$$

Разделив уравнение (3.214) на уравнение (3.215), получим отношение скоростей вступления обоих полимеров в сополимер или выражение для состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}. \tag{3.216}$$

Для исключения из уравнения (3.216) неизвестных абсолютных концентраций активных центров предполагают, что в стационарных условиях их концентрации постоянны (т.е. скорости расходования и регенерации M_1^* и M_2^* одинаковы):

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]. \tag{3.217}$$

Разделив в правой части уравнения (3.216) каждый член числителя и знаменателя на правую или левую часть уравнения (3.217) и используя обозначения $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ (см. п. 2.2.2), получим

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1([M_1]/[M_2])}{1 + r_2([M_2]/[M_1])}$$

или, после преобразований,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \tag{3.218}$$



где $d[M_1]$ и $d[M_2]$ — количества мономеров M_1 и M_2 , израсходованные на образование сополимера.

Следовательно, отношение $d[M_1]/d[M_2]$ отвечает содержанию в сополимере звеньев на основе мономеров M_1 и M_2 ; обычно содержание звеньев каждого из них в сополимере обозначают m_1 и m_2 и при небольших степенях превращения, когда изменением концентрации мономеров можно пренебречь, принимают

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

Тогда уравнение (3.218) преобразуется к виду

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}. \quad (3.219)$$

Выражение (3.218) или (3.219) называют *уравнением сополимеризации* или *уравнением состава сополимера*, который выражен через концентрации обоих мономеров в смеси $[M_1]$ и $[M_2]$ и r_1 и r_2 — константы относительной активности мономеров, или константы сополимеризации. Чаше содержание мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси и в сополимере выражают через молярные доли и обозначают, соответственно, f_1, f_2 и F_1, F_2 , например $f_1 = [M_1]/([M_1] + [M_2])$, $F_2 = m_1/(m_1 + m_2)$.

Дифференциальное уравнение (3.218) справедливо при всех степенях превращения, пока в реакционной смеси присутствуют оба мономера. Интегрирование уравнения (3.218) приводит к следующему выражению:

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-pF}{1-pF_0}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1-pF}{1-pF_0}}, \quad (3.220)$$

в котором $p = \frac{1-r_1}{1-r_2}$; $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$; $F_0 = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}$; $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ — начальные концентрации мономеров; $[M_1]$ и $[M_2]$ — их концентрации в момент прекращения сополимеризации.

Определение констант сополимеризации. Для нахождения r_1 и r_2 можно использовать метод пересекающихся прямых. При малых степенях превращения мономеров в сополимер (до 10%), можно использовать уравнение (3.219), решив его относительно r_2 :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right].$$

Подставляя в последнее выражение экспериментальные величины $[M_1]$, $[M_2]$, m_1 и m_2 и задаваясь произвольными значениями r_1 , строят прямую в координатах « $r_2 - r_1$ ». Проводят не менее трех опытов при разных исходных соотношениях мономеров и для каждого строят прямую в указанной системе координат. Вследствие погрешностей в анализе эти прямые пересекаются не в одной точке, а образуют при пересечении многоугольник, центр которого соответствует истинным значениям констант относительной активности r_1 и r_2 (рис. 3.25, а).

При любых степенях превращения методом пересекающихся прямых r_1 и r_2 можно определить, используя уравнение (3.220). Зная начальные и текущие концентрации мономеров и задаваясь произвольными величинами p , по уравнению (3.220) рассчитывают r_2 ; r_1 определяют из соотношения $p = (1 - r_1)/(1 - r_2)$.

Для определения констант относительной активности можно использовать уравнение Файнмана — Росса, графическое решение которого дает одну прямую линию. Если уравнение (3.219) записать в виде

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

а затем числитель и знаменатель правой части разделить на $[M_1]$, то получим выражение

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

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

$$\frac{f}{F} = \frac{\frac{1}{F} + r_1}{1 + r_2 \frac{1}{F}},$$

или

$$F \left(\frac{1}{f} - 1 \right) = -r_2 + \frac{F^2}{f} r_1. \quad (3.221)$$

Если результаты каждого опыта отложить на графике в координатах уравнения (3.221) (рис. 3.25, б), то тангенс угла наклона полученной прямой равен r_1 , а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует r_2 с обратным знаком.

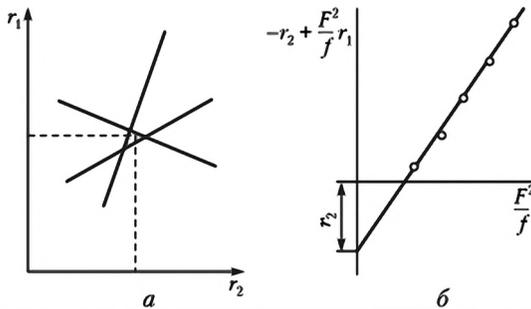


Рис. 3.25. Определение r_1 и r_2 методом пересекающихся прямых (а) и методом Файнемана – Росса (б)

Уравнения сополимеризации (3.218) и (3.219) применимы для радикальной и ионной полимеризации, хотя константы сополимеризации для каждой пары мономеров могут сильно различаться в зависимости от вида инициирования. Приведенные на рис. 3.26 кривые показывают, что если при катионной полимеризации сополимер стирола с метилметакрилатом обогащен стиролом, то при анионной — более активным в этих условиях метилметакрилатом, в то время как при радикальной сополимеризации составы сополимеров близки к составам исходных смесей этих мономеров.

Для всех типов инициирования константы сополимеризации (следовательно, и состав сополимера) не зависят от констант инициирования и обрыва, отсутствия или наличия ингибиторов и передатчиков цепи, а также от степени полимеризации (при достаточно больших ее значениях). В пределах одного вида инициирования (радикального, катионного или анионного) состав сополимера не



Рис. 3.26. Зависимость состава сополимеров стирола (M_1) с метилметакрилатом (M_2) при катионной (1), радикальной (2) и анионной (3) сополимеризации под действием SnCl_4 , пероксида бензоила и NaNH_2 соответственно

зависит также от конкретного выбора инициатора; например, при радикальном иницировании сополимер двух мономеров при одном и том же исходном соотношении будет иметь одинаковый состав при иницировании термическим разложением различных пероксидов, фотолизом, радиоллизом или с помощью окислительно-восстановительных систем. В зависимости от величин констант сополимеризации r_1 и r_2 различают три основных типа сополимеризации.

Идеальная сополимеризация возможна в случае одинаковой способности активных центров M_1^* и M_2^* присоединять оба мономера M_1 и M_2 , что аналитически можно выразить как $k_{22}/k_{21} = = k_{12}/k_{11}$ или

$$r_2 = 1/r_1 \text{ и } r_1 r_2 = 1. \quad (3.222)$$

Из комбинации уравнений (3.218) и (3.222) получено выражение для состава сополимера, образующегося при идеальной сополимеризации:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]} \quad (3.223)$$

или, при переходе к молярным долям мономеров в исходной смеси ($[M_1]$, $[M_2]$) и в сополимере:

$$m_1 = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]}. \quad (3.224)$$

Идеальный тип полимеризации наиболее характерен для ионной (как катионной, так и анионной) полимеризации. Условие $r_1 r_2 = 1$ может достигаться при различных значениях констант r_1 и r_2 . При $r_1 = r_2 = 1$ мономеры имеют одинаковую активность по отношению к обоим типам растущих цепей, поэтому состав образующегося сополимера точно соответствует составу исходной смеси мономеров (рис. 3.27, прямая 1), при этом распределение звеньев каждого из них носит статистический характер. Если константы сополимеризации различны ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$ или наоборот), то один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обоим концевым активным звеньям. Сополимер в этом случае содержит больше звеньев более активного мономера, расположенных также статистически.

На рис. 3.27 даны также еще две кривые, соответствующие разным значениям r_1 : при $r_1 > 1$ сополимер обогащен звеньями мономера M_1 , а при $r_1 < 1$ — звеньями мономера M_2 .

Чередующаяся сополимеризация, приводящая к образованию сополимеров, в цепях которых звенья мономеров строго че-



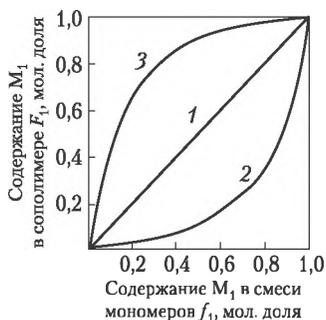


Рис. 3.27. Зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при идеальной сополимеризации ($r_1 r_2 = 1$):

$$1 - r_1 = 1; \quad 2 - r_1 = 0,1; \quad 3 - r_1 = 10$$

редуются, возможна при $r_1 = r_2 = 0$. При такой сополимеризации растущая частица каждого из двух типов присоединяет только молекулы другого мономера, т.е. M_1^* присоединяет только M_2 , а M_2^* — только M_1 . Уравнение состава для чередующейся сополимеризации имеет простой вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1. \quad (3.225)$$

На практике большинство сополимеризующихся систем занимает промежуточное положение между предельными случаями идеальной и чередующейся сополимеризации. При уменьшении произведения $r_1 r_2$ от 1 до 0 возрастает тенденция к чередованию звеньев, причем тем больше, чем меньше значения r_1 и r_2 .

Если r_1 и r_2 меньше единицы, то кривые состава пересекают прямую, соответствующую $[M_1] = m_1$ (рис. 3.28). В точках пересечения составы смеси мономеров и сополимеров одинаковы — такой вид сополимеризации называют *азеотропным*. Математически условие азеотропности можно получить комбинированием уравнений $(d[M_1]/d[M_2]) = [M_1]/[M_2]$ и (3.218), из которых следует

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}.$$

Когда $r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$, растущие частицы обоих типов преимущественно присоединяют мономер M_1 и появляется тенденция к последовательной гомополимеризации мономеров: вначале полимеризуется мономер M_1 как более активный, а после его исчерпания — M_2 . В результате может быть получена смесь двух гомополимеров.

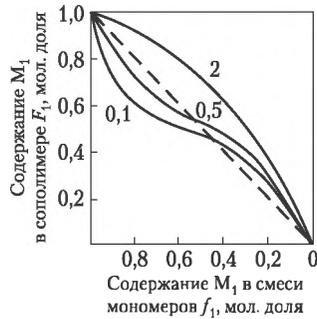


Рис. 3.28. Зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава исходной смеси мономеров для $r_2 = 0,5$ и указанных на кривых значений r_1

Блочная сополимеризация возможна при $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, когда образующиеся макромолекулы содержат более или менее длинные последовательности звеньев каждого мономера. Она встречается довольно редко — в некоторых вариантах сополимеризации по ионно-координационному механизму.

Предельный случай, когда $r_1 \gg 1$ и $r_2 \gg 1$, т.е. когда протекает одновременная и независимая гомополимеризация каждого из мономеров, встречается еще реже.

Изменение состава сополимера с конверсией. Различные формы уравнений (3.218) и (3.219) соответствуют «мгновенному» составу сополимера, образованному из смеси исходных мономеров при малых степенях превращения (менее 5%). Во всех случаях сополимеризации (кроме азеотропной) состав сополимера отличается от состава исходной смеси мономеров, так как один из мономеров реагирует быстрее и в большем количестве входит в состав сополимера. Поэтому с увеличением степени превращения в смеси мономеров накапливается менее реакционноспособный и содержание звеньев последнего во фракциях, образовавшихся на завершающих стадиях сополимеризации, будет значительно выше: возникает неоднородность по составу макромолекул, сформированных на разных этапах процесса.

Для того чтобы определить «мгновенный» состав сополимера, т.е. его состав в данный момент времени, нужно пользоваться интегральной формой уравнения (3.218). Но наиболее часто для этого применяют методику Скейста, в основу которой положены следующие предпосылки.

Если бинарная система состоит из общего количества M молей обоих мономеров и образующийся сополимер содержит больше остатков мономера M_1 то после сополимеризации dM молей моно-



меров сополимер будет содержать $F_1 dM$ молей звеньев мономера M_1 , а в исходной смеси количество молей этого мономера будет равно

$$(M - dM)(f_1 - df_1)$$

(как и выше, f_1 и F_1 — молярные доли M_1 , в исходной смеси и в сополимере).

Из материального баланса по мономеру M_1 следует:

$$M_1 f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM_1. \quad (3.226)$$

После преобразований и исключения чрезвычайно малого по величине члена $df_1 dM$ уравнение (3.226) можно привести к следующей интегральной форме:

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_2 - f_1}, \quad (3.227)$$

в которой M_0 и $(f_1)_0$ — исходные значения M и f_1 .

Уравнение (3.227) трансформируется в более простую интегральную форму:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma, \quad (3.228)$$

которая связывает глубину превращения $1 - M/M_0$ с изменением состава мономерной смеси. В уравнении (3.228) индекс «0» относится к исходным количествам сомономеров, а другие символы имеют следующие значения:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

С использованием уравнения (3.228) и известных значений r_1 и r_2 можно рассчитать состав сополимера и смеси мономеров в ходе процесса.

Взаимосвязь между составом исходной смеси мономеров, составом сополимера и конверсией иллюстрирует рис. 3.29. Очевидно, что уже при низких степенях превращения сополимер обогащен звеньями чуть более активного метилметакрилата. Однако с повышением степени превращения состав образовавшихся при этом фракций сополимера все более приближается к составу начальной смеси мономеров. Пунктиром на рис. 3.29 показан средний состав всего сополимера, соответствующий определенной конверсии: ясно, что сополимер среднего состава содержит стироль меньше, чем сополимер «мгновенного» состава.

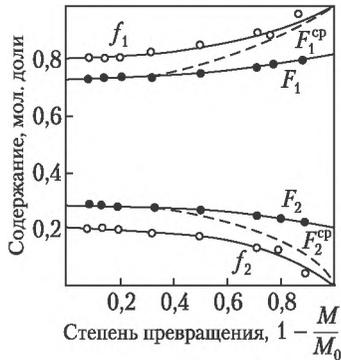


Рис. 3.29. Зависимость от конверсии «мгновенного» состава смеси мономеров и сополимера для радикальной сополимеризации стирола (M_1) и метилметакрилата (M_2) при $(f_1)_0 = 0,80$ и $(f_2)_0 = 0,20$ ($r_1 = 0,53$, $r_2 = 0,56$). Пунктиром показано изменение с конверсией среднего состава сополимера

Для практических целей необходимы сополимеры с возможно более узким распределением по составу. Этого достигают двумя возможными приемами: прекращением процесса при достижении определенной конверсии или путем постепенного дозирования в реакционную смесь более активного мономера.

Терполимеризация (сополимеризация трех мономеров) также находит большое применение, например при производстве тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластики). Количественная обработка данных для тройной сополимеризации более сложна, так как включает рассмотрение девяти реакций роста и шести констант сополимеризации: r_{12} , r_{13} , r_{21} , r_{23} , r_{31} и r_{32} . Для определения состава терполимера после введения некоторых допущений (например, $w_{12} = w_{21}$, $w_{23} = w_{32}$ и $w_{31} = w_{13}$) были получены уравнения в виде

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{21}} \left(\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_2]}{r_{12}} \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}} \right)}; \quad (3.229)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{\frac{[M_1]}{r_{31}} \left(\frac{[M_1]}{r_{12}} + \frac{[M_2]}{r_{13}} \right)}{\frac{[M_3]}{r_{13}} \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right)}.$$



Аналогично могут быть получены выражения для сополимеризации четырех мономеров. Уравнения (3.229) используют для предсказания состава терполимера на основании констант сополимеризации в бинарных системах M_1/M_2 , M_1/M_3 и M_2/M_3 . Уравнения (3.229) или аналогичные выражения для четырехкомпонентной системы теряют смысл, если один из мономеров не способен к гомополимеризации.

3.3.2. Радикальная сополимеризация

Кроме отмеченной выше независимости констант сополимеризации от особенностей стадий инициирования и обрыва на значения этих констант при радикальной сополимеризации не оказывает влияния и характер реакционной среды, в частности ее полярность. В случае эмульсионной или суспензионной сополимеризации иногда наблюдаются отличия в составах сополимеров от таковых для растворного или блочного процессов, что обусловлено различной растворимостью сомономеров в воде или различной адсорбцией их образующимся сополимером.

Влияние температуры на константы сополимеризации невелико, так как относительно малы энергии активации реакций роста и малы различия между этими энергиями для элементарных процессов роста цепи.

Повышение давления при радикальной сополимеризации способствует уменьшению селективности процесса и сдвигает его в сторону идеальной сополимеризации ($r_1 r_2 \rightarrow 0$).

Константы сополимеризации для некоторых пар мономеров приведены в табл. 3.24. Активность мономера по отношению к радикалу зависит как от активности самого мономера, так и от активности образующегося из него радикала. Относительную активность мономеров по отношению к различным радикалам чаще всего характеризуют величиной, обратной константе сополимеризации ($1/r$) (табл. 3.25).

Сравнивая значения в вертикальных рядах табл. 3.25, можно оценить активность различных мономеров по отношению к данному макрорадикалу. Например, активность к поливинилацетатному радикалу (или макрорадикалу, оканчивающемуся звеном винилацетата) уменьшается в ряду мономеров: стирол ($1/r = 100$) > метилметакрилат ($1/r = 67$) > акрилонитрил ($1/r = 20$) > винилхлорид ($1/r = 4,4$). Ряд активности полимерных радикалов можно получить, умножив $1/r$ (см. табл. 3.25) на константу скорости роста цепи при гомополимеризации данного мономера ($k_{11} = k_p$, см. табл. 3.7), при этом получают величины k_{12} для различных комби-



Таблица 3.24

Константы радикальной сополимеризации некоторых пар мономеров

Мономер M_1	Константы сополимеризации (r_1) мономера M_1 со следующими мономерами									
	стиролом	винил-хлоридом	метилметакрилатом	винил-ацетатом	акрилонитрилом	бутадиеном	малеиновым ангидридом	метакриловой кислотой		
Стирол	—	17 ± 3	$0,52 \pm 0,026$	55 ± 10	$0,40 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,15$	$0,04$	$0,15 \pm 0,10$		
Винилхлорид	$0,02$	—	$0,10$	$1,68 \pm 0,08$	$0,04 \pm 0,03$	$0,035$	$0,296 \pm 0,07$	$0,201$		
Метилметакрилат	$0,46 \pm 0,026$	10	—	20 ± 3	$1,224 \pm 0,10$	$0,25 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,2$	—		
Винилацетат	$0,01 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,02$	$0,015 \pm 0,015$	—	$0,05$	—	$0,055 \pm 0,015$	$0,01^*$		
Акрилонитрил	$0,04 \pm 0,04$	$2,7 \pm 0,7$	$0,150 \pm 0,080$	$4,2$	—	$0,02$	—	—		
Малеиновый ангидрид	$0,015$	$0,008$	$0,02$	$0,003$	—	—	—	—		
Бутадиен	$1,35 \pm 0,12$	$8,8$	$0,75 \pm 0,05$	—	$0,3$	—	—	$0,201$		
Метакриловая кислота	$0,7 \pm 0,05$	—	—	20	$1,15^*$	$0,526$	—	—		

* Для сополимеризации с акриловой кислотой.

Таблица 3.25

Относительная активность мономеров к различным полимерным радикалам

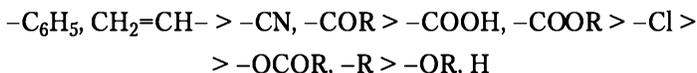
Мономер	Относительная активность мономера ($1/r$) по отношению к полимерным радикалам на основе			
	стирола	винилацетата	винилхлорида	метилметакрилата
Бутадиен	$1,7$	—	29	4
Стирол	—	100	50	$2,20$
Метилметакрилат	$1,9$	67	10	—
Акрилонитрил	$2,5$	20	25	$0,82$
Винилхлорид	$0,06$	$4,4$	—	$0,10$
Винилацетат	$0,02$	—	$0,59$	$0,05$



наций «радикал — мономер» (табл. 3.26), характеризующие активность радикала мономера M_1 (макрорадикала, оканчивающегося звеном M_1) к мономеру M_2 . Сопоставление цифр в вертикальных рядах табл. 3.26 позволяет оценить ряд активности радикалов по отношению к данному мономеру.

Анализ данных табл. 3.25 и 3.26 позволяет выделить три основных фактора, влияющих на скорость взаимодействия «полимерный радикал — мономер»: сопряжение в мономере или в радикале на его основе (резонансный эффект); стерические затруднения; полярность (полярный эффект).

Влияние сопряжения. Заместители, как правило, увеличивают активность мономера по отношению к радикалу. По воздействию на активность мономера заместители можно расположить в ряд



Этот ряд соответствует повышению резонансной стабилизации радикала, образующегося из данного мономера, при сопряжении с данным заместителем.

Эффективность различных заместителей в повышении активности мономера изменяется приблизительно в 50–200 раз в зависимости от активности радикала: чем менее активен атакующий радикал, тем больше разница в активности различных мономеров.

Следовательно, порядок расположения заместителей по увеличению активности радикалов является обратным приведенному порядку для активности мономеров (см. также п. 2.2.2): замес-

Таблица 3.26

Константы скорости реакции (k_{12}) полимерных радикалов с различными мономерами M_2 при 60°C

Полимерный радикал на основе	Константы скорости реакции полимерного радикала [k_{12} , л/(моль·с)] с мономерами:					
	бутадиеном	стиролом	метилметакрилатом	акрилонитрилом	винилхлоридом	винилацетатом
Бутадиена	0,10	0,04	0,13	0,33	0,01	—
Стирола	0,246	0,145	0,276	0,435	0,008	0,003
Метилметакрилата	2,82	1,55	0,70	0,58	0,07	0,035
Акрилонитрила	98	49	13	1,96	0,72	0,23
Винилхлорида	357	615	123	178	12,7	7,76
Винилацетата	—	230	154	56	10,1	2,3

титель, повышающий активность мономера, одновременно стабилизирует образовавшийся из этого мономера радикал и понижает его активность. Так, радикал винилацетата примерно в 100–1000 раз более активен, чем радикал стирола по отношению к данному мономеру (соответствующие горизонтальные ряды в табл. 3.26). В то же время стирол как мономер только в 50–100 раз активнее винилацетата по отношению к данному радикалу (см. табл. 3.25, горизонтальные ряды для стирола и винилацетата).

Эти два противоположных эффекта почти компенсируют друг друга, так как константа скорости гомополимеризации винилацетата только в 21 раз больше, чем k_p стирола (см. табл. 3.5).

Следовательно, сополимеризация будет лучше протекать между мономерами, не имеющими стабилизирующих заместителей, или между мономерами, у которых такие заместители есть. Сополимеризация мономера со стабилизирующим заместителем (стирол) и мономера, не имеющего такового (винилацетат), приводит к тому, что реакция малоактивного радикала (стирольного) с малоактивным мономером (винилацетатом) будет протекать с невысокой скоростью (малое значение k_{12} для винилацетата в табл. 3.26).

Стерические затруднения легко прослеживаются при сополимеризации ди-, три- и тетразамещенных этиленов, что иллюстрируют приведенные в табл. 3.27 константы k_{12} для реакции при 60°С хлорзамещенных этиленов (M_2) с радикалами винилацетата и стирола.

Известно, что 1,2-замещенные этилены неспособны к радикальной гомополимеризации (см. табл. 3.1) вследствие стерических затруднений, вызванных наличием β -заместителей у атакующего радикала и мономера. Однако сополимеризация возможна в связи с отсутствием β -заместителей у атакующих радикалов (радикалов стирола или винилацетата в вышеприведенном примере). Если оба заместителя находятся у одного атома (винилиденхлорид), то активность мономера становится выше, чем монозамещенного мономера, из-за сопряжения сразу с двумя заместителями. Тет-

Таблица 3.27

Константы k_{12} для реакции при 60°С хлорзамещенных этиленов с радикалами винилацетата и стирола

Радикалы	Значения k_{12} , л/(моль · с), для				
	винил-хлорида	винилиден-хлорида	транс-1,2-дихлор-этилена	трихлор-этилена	тетрахлор-этилена
Винилацетата	10 100	23 000	2300	3450	460
Стирола	8,7	78	3,9	8,6	0,7

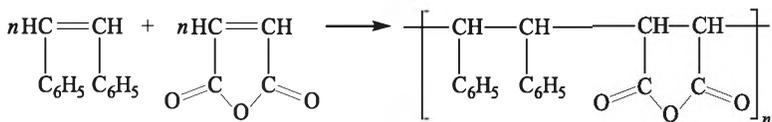


рахлорэтилен оказывается менее активным, чем трихлорэтилен, что аналогично различию в активностях винилхлорида и 1,2-дихлорэтилена.

Исключением из этой закономерности для полизамещенных этиленов являются фторпроизводные: вследствие малых размеров атома фтора тетрафторэтилен и трифторхлорэтилен имеют более высокую активность, чем винилфторид и винилиденфторид.

Полярный эффект при сополимеризации проявляется в специфическом взаимодействии радикала и мономера, обусловленном донорно-акцепторными свойствами реагентов. В некоторых парах мономеров наблюдается повышенная активность, что проявляется обычно в чередовании звеньев сомономеров в цепи ($r_1 r_2 \rightarrow 0$). Например, акрилонитрил вступает в идеальную сополимеризацию с метилвинилкетонем ($r_1 r_2 = 1,1$) и образует регулярно чередующиеся сополимеры с бутадиеном ($r_1 r_2 = 0,006$, табл. 3.24). Найдено, что тенденция к чередованию в сополимеризации возрастает при увеличении полярности сомономеров, оцениваемой в схеме Алфрея — Прайса по величине параметра e (см. табл. 3.4 и п. 3.1.2).

Наиболее ярким проявлением влияния полярности является легкая сополимеризация мономеров, которые мало или совсем не способны к гомополимеризации. Так, сополимеризация малеинового ангидрида (электроакцептор) и стирбена (электронодонор) протекает несмотря на то, что оба мономера практически не подвергаются радикальной гомополимеризации:



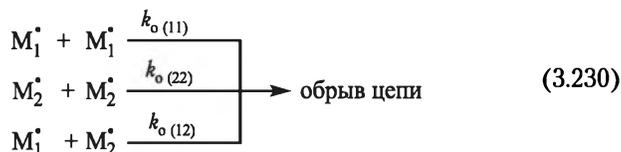
Увеличение активности в случае радикальной сополимеризации таких мономеров объясняют тем, что взаимодействие электроакцепторного радикала с электронодонорным мономером (или наоборот) приводит к уменьшению энергии активации реакции «радикал — мономер». Высказано также предположение, что образование строго чередующихся сополимеров при сополимеризации мономеров с резко различающейся полярностью обусловлено тем, что в полимеризации принимает участие комплекс на основе равномольных количеств исходных мономеров.

Схема Q — e. Для оценки реакционной способности мономеров при сополимеризации и предсказания их относительной активности используют схему Q — e Алфрея и Прайса (см. п. 3.1.2), несмотря на ограниченность, связанную с принятыми при ее раз-

работке допущениями (в частности, равенство величины e для мономера и его радикала). В настоящее время ее рассматривают как эмпирический метод установления полуколичественных соотношений для активности мономеров. Активность мономеров связана с параметром Q , который описывает резонансный эффект (и в некоторой степени — стерический), а также с параметром e , который характеризует полярный эффект. С точки зрения значений Q и e мономеров приведенные в табл. 3.25 и 3.26 данные можно интерпретировать следующим образом.

Для активных радикалов (все, кроме стирола и бутадиена) слабое влияние полярности практически не имеет значения и активность мономеров зависит в основном от резонансных факторов, а величины k_{12} возрастают с увеличением параметра Q мономеров. Малоактивные радикалы стирола и бутадиена чувствительны даже к слабым полярным влияниям. Эти два радикала, имеющие отрицательные значения параметра e (см. табл. 3.4), обладают повышенной активностью к таким мономерам, как акрилонитрил и метилметакрилат, имеющим относительно высокие положительные значения e . Однако влияние резонансного эффекта оказывается более весомым, чем влияние полярности. Поэтому мономеры по их активности относительно радикалов стирола и бутадиена можно условно разделить на две группы: высокоактивные — мономеры с большими значениями Q и малоактивные — мономеры с малыми значениями Q .

Скорость радикальной сополимеризации. В отличие от состава сополимера общая скорость сополимеризации зависит как от стадий инициирования и обрыва цепи, так и от скорости стадии роста. Если реакции обрыва цепи определяются только химическими факторами (реакционная способность и концентрация радикалов), то в сополимеризации необходимо учитывать три реакции обрыва цепи:



Общая скорость сополимеризации определяется суммой скоростей четырех элементарных реакций в схеме (3.213):

$$\begin{aligned} w_p = \frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = & k_{11}[M_1^*][M_1] + \\ & + k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1] + k_{22}[M_2^*][M_2]. \end{aligned} \quad (3.231)$$



Уравнение (3.231) получено с учетом стационарности по концентрации радикалов каждого типа (см. уравнение (3.217)) и стационарности по общей концентрации радикалов:

$$w_n = w_o = k_{o(11)}[M_1^*]^2 + k_{o(22)}[M_2^*]^2 + k_{o(12)}[M_1^*][M_2^*]. \quad (3.232)$$

Выразив из соотношений (3.217) и (3.232) концентрации радикалов и используя определения r_1 и r_2 , получим для скорости сополимеризации

$$w_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)w_n^{0.5}}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{0.5}}, \quad (3.233)$$

$$\text{где } \delta_1 = \left[\frac{k_{o(11)}}{k_{11}^2} \right]^2; \delta_2 = \left[\frac{k_{o(22)}}{k_{22}^2} \right]^2; \varphi = \frac{1}{2} \frac{k_{o(12)}}{(k_{o(11)} + k_{o(22)})^{0.5}}.$$

Параметр φ равен половине отношения константы скорости перекрестного обрыва (взаимодействия различных радикалов) к среднему геометрическому значению констант скоростей обрыва при взаимодействии одинаковых радикалов. Множитель $1/2$ в формуле для φ присутствует потому, что перекрестный обрыв статистически в два раза выгоднее, чем обрыв взаимодействием двух одинаковых радикалов.

Обычно δ_1 и δ_2 находят из данных по гомополимеризации, r_1 и r_2 — при исследовании сополимеризации. Зная общую скорость сополимеризации, можно по уравнению (3.233) вычислить параметр φ . Значение $\varphi > 1$ показывает на предпочтительность перекрестного обрыва; в случае больших значений φ (≥ 100) наблюдается образование чередующихся сополимеров ($r_1 r_2 \rightarrow 0$).

Интересный случай сополимеризации представляет система «стирол — винилацетат» (M_2). Так как r_2 очень мало (см. табл. 3.24), то им можно пренебречь и записать уравнение (3.233) в более простом виде:

$$w_p = \left[[M_1] + \frac{2[M_2]}{r_1} \right] \frac{w_n^{0.5}}{\delta_1}. \quad (3.234)$$

В случае малой доли стирола в исходной смеси с винилацетатом наблюдается ингибирование полимеризации. Стирол как активный мономер быстро присоединяется к реакционноспособным винилацетатным радикалам, превращая их в малоактивные стирольные радикалы, которые очень медленно реагируют с малоактивным мономером — винилацетатом; реакция же стирольных радикалов с собственным мономером практически не протекает из-за невысокой концентрации последнего. Следовательно, величина δ_1 в уравнении (3.234) становится очень большой ($k_{11}^2 \rightarrow 0$),

а общая скорость также стремится к нулю, т.е. полимеризация винилацетата прекращается.

В некоторых случаях радикальной сополимеризации обрыв цепей определяется поступательной и сегментальной подвижностью цепей. Тогда вместо уравнения (3.233) для общей скорости сополимеризации используют следующее уравнение:

$$w_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)w_i^{0.5}}{k_{o(12)}^{0.5} \left(\frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right)}, \quad (3.235)$$

где $k_{o(12)}$ — общая константа скорости обрыва цепи, зависящая от состава сополимера. В идеальном случае эта зависимость имеет вид

$$k_{o(12)} = F_1 k_{o(11)} + F_2 k_{o(22)}, \quad (3.236)$$

где F_1 и F_2 — молярные доли звеньев мономеров M_1 и M_2 в сополимере.

3.3.3. Ионная сополимеризация

Установлены следующие отличия ионной сополимеризации от радикальной:

- ионная сополимеризация более селективна: число пар мономеров, способных сополимеризоваться по ионному механизму, относительно невелико;
- у способных к ионной сополимеризации пар мономеров чаще проявляется тенденция к идеальной сополимеризации, а чередующаяся сополимеризация наблюдается в редких случаях;
- константы ионной сополимеризации зависят от природы инициатора, полярности среды и температуры (при радикальной сополимеризации константы сополимеризации мало зависят от условия процесса).

По катионному механизму сополимеризуются мономеры, имеющие электронодонорные заместители, а по анионному — электроноакцепторные заместителями.

Указанные особенности в значительной мере связаны с состоянием активных центров $\sim M^* - B$. Если эти центры представляют собой свободные ионы или системы с полностью координационно-насыщенным компонентом В, не способным к взаимодействию с мономерами, то ионная сополимеризация по закономерностям будет близка к сополимеризации по радикальному механизму, т.е. величина $1/r$ будет отражать истинную реакционную способность мономера. Если же компонент В, связанный с активным центром, будет координационно взаимодействовать с мономерами M_1 или

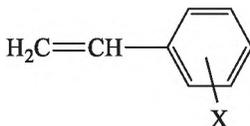


M_2 , то вхождение в цепь звеньев этих сомономеров будет определяться их способностью к комплексообразованию, а не общей реакционной способностью.

Катионная сополимеризация. Порядок активности сомономеров при катионной сополимеризации установить нелегко, так как на ход процесса часто большее влияние оказывают условия реакции, нежели строение мономеров. Так, для пары «изобутилен (M_1) — стирол (M_2)» при полимеризации в присутствии кислот Льюиса в среде алкилхлоридов значения r_1 изменяются в пределах 1,66—9,02, а r_2 — от 0,17 до 1,99 в зависимости от типа катализатора и алкилхлорида, а также температуры, изменяемой в пределах от -100 до 0°C .

Обычно наблюдается уменьшение активности сомономеров в такой последовательности: виниловые эфиры > изобутилен > стирол > изопрен. Мономеры с электроноакцепторными заместителями (акрилонитрил, метилметакрилат, винилхлорид) обладают незначительной активностью при катионной сополимеризации.

Проявление резонансных и полярных влияний при катионной сополимеризации прослежено на примере сополимеризации замещенных в ароматическом ядре производных стирола



Наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg(1/r_1)$ и гамметовскими константами заместителей σ , представляющими собой количественную меру суммы резонансных и полярных влияний данного заместителя.

Влияние стерических факторов иллюстрирует пример сополимеризации *n*-хлорстирола (M_2) с α - и β -метилстиролами (M_1) под действием SnCl_4 в CCl_4 при 0°C :

- для сополимеризации *n*-хлорстирола со стиролом $r_1 = 2,5$, $r_2 = 0,30$;
- для сополимеризации *n*-хлорстирола с α -метилстиролом $r_1 = 15,0$, $r_2 = 0,35$;
- для сополимеризации *n*-хлорстирола с *транс*- β -метилстиролом $r_1 = 0,32$, $r_2 = 0,74$;
- для сополимеризации *n*-хлорстирола с *цис*- β -метилстиролом $r_1 = 0,32$, $r_2 = 1,00$.

Влияние полярности среды на состояние активного центра рассмотрим на примере сополимеризации изобутилена (M_1) со стиролом (M_2) в присутствии AlBr_3 при 0°C : в бензоле $r_1 = 1,10$, $r_2 = 0,99$, а в более полярном нитробензоле — соответственно 14,9 и 0,53.



В то же время изменение полярности среды никак не влияет на константы сополимеризации пар мономеров «стирол — *n*-хлорстирол», « β -хлорэтилвиниловый эфир — пара-замещенные производные α -метилстирола».

На процесс комплексообразования сомономера с активным центром существенное влияние оказывают небольшие добавки электронодоноров, конкурирующих в процессе комплексообразования с мономером и изменяющих состав образующегося сополимера. Для сополимеризации при -78°C в среде гексана изобутилена (11,0 моль/л) с изобутилвиниловым эфиром (0,8 моль/л) в присутствии бромиды алюминия ($4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) содержание звеньев изобутилена в сополимере при различных электронодонорах следующее:

- при отсутствии электронодонора — 10 мол.%;
- при диэтиловом эфире — 60 мол.%;
- при диметилсульфоксиде — 52 мол.%;
- при диметилформамиде — 89 мол.%

Изменение температуры также сказывается на относительной активности мономеров при катионной полимеризации, что видно на примере сополимеризации изобутилена (M_1) со стиролом в присутствии 0,5% AlCl_3 в среде CH_3Cl :

- при $T = -90^\circ\text{C}$ $r_1 = 1,66 \pm 0,02$; $r_2 = 0,42 \pm 0,02$;
- при $T = -78^\circ\text{C}$ (γ -излучение) $r_1 = 3,50$; $r_2 = 0,33$;
- при $T = -30^\circ\text{C}$ $r_1 = 2,51 \pm 0,05$; $r_2 = 1,21 \pm 0,06$;
- при $T = 0^\circ\text{C}$ (SnCl_4 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) $r_1 = 1,60$; $r_2 = 0,17$.

Анионная сополимеризация характеризуется прежде всего существенным различием в активности полярных и неполярных ненасыщенных мономеров, что часто делает вообще невозможной их сополимеризацию по указанному механизму. В пределах каждой из этих групп мономеров состав сополимера можно регулировать не только соотношением исходных мономеров, но и варьированием природы реакционной среды или типа анионного инициатора (табл. 3.28).

Анионную сополимеризацию широко используют для синтеза блок- и привитых сополимеров. Синтез блок-сополимеров в этом случае подобен гомополимеризации с использованием высокомолекулярного инициатора:



При сохранении активного анионного центра $(M_2)_{m-1} - M_2^*$ возможно дальнейшее «наращивание» блоков другого сополимера:

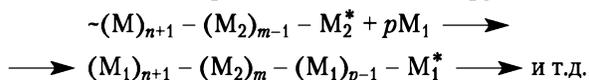


Таблица 3.28

Константы анионной сополимеризации некоторых мономеров

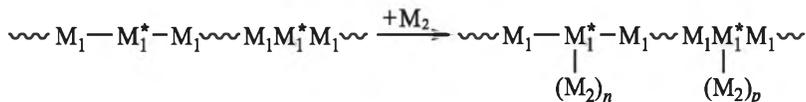
M_1	M_2	Инициатор	Реакционная среда	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	n -Гексан	0,03	15,0
		$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{ДМБ}^* (1 : 1)$	Толуол	0,80	1,3
	Изопрен	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$	То же	0,25	9,5
		То же	Триэтиламин	0,80	1,0
Акрило-нитрил	Метил-метакрилат	Амид натрия	Жидкий аммиак	0,25	7,9

* Диметокси-2,3-бутан.

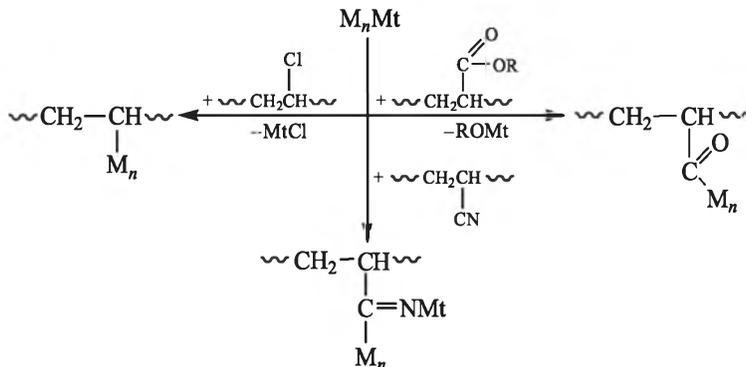
Однако это достигается не всегда. Например, полистирол с активными анионными концевыми группами взаимодействует с метилметакрилатом, образуя ди- (один активный конец) или триблочные (два активных конца) сополимеры типа «поли(стирол) — поли(метилметакрилат)» или «поли(метилметакрилат) — поли(стирол) — поли(метилметакрилат)».

«Живой» полиметилметакрилат для получения аналогичных блок-сополимеров непригоден, так как анионы метилметакрилата практически не реагируют с молекулами стирола. Последним фактом и обусловлен ход кривой состава при анионной сополимеризации стирола (M_1) с метилметакрилатом (см. рис. 3.26). Образующиеся при иницировании анионы стирола присоединяют оба мономера, но так как метилметакрилатные анионы стирола не присоединяют, то в системе быстро образуются только метилметакрилатные анионные растущие центры, а сополимер оказывается сильно обогащенным звеньями этого мономера ($r_1 \ll 1$ и $r_2 \gg 1$). Такое поведение сомономеров обусловлено малой основностью аниона метилметакрилата. Основность анионов связана с параметром e . Мономеры с близкими значениями e , например стирол ($e = -0,80$) и бутадиен ($e = -1,05$), легко вступают в анионную сополимеризацию, тогда как мономеры с различающимися значениями этого параметра в качестве начального продукта сополимеризации предпочтительно образуют гомополимеры (стирол и метилметакрилат; значение e для последнего равно 0,40 — см. табл. 3.4).

При наличии активных анионных центров на срединных участках цепей гомополимера M_1 при их взаимодействии с мономером M_2 образуются привитые сополимеры:



Второй метод синтеза таких сополимеров — взаимодействие двух макромолекул, одна из которых представляет «живую» цепь, а вторая содержит способные к взаимодействию с активным центром первой функциональные группы, например:



Наиболее легко протекает взаимодействие анионных «живых» цепей с акрилатными и метакрилатными звеньями, поэтому любые гомополимеры этого типа или сополимеры, содержащие такие звенья, могут быть использованы для синтеза привитых сополимеров.

Сополимеризация гетероциклов. Роль различных факторов (см. п. 3.1.6), определяющих реакцию способность цикла, принадлежность активных центров к тому или иному типу и др., более легко прослеживаются при сополимеризации различных гетероциклов между собой или с ненасыщенными мономерами.

Установлен ряд активности незамещенных циклических эфиров, свидетельствующий о превалирующем влиянии их основности на процесс катионной полимеризации этих соединений. Так, для сополимеризации в присутствии системы $(C_2H_5)_3Al-H_2O$ при $0^\circ C$ произвольно выбранного стандартного мономера — 3-метил-3-хлорметилоксациклобутана (M_1) с рядом простых циклических

эфиров общей формулы $\square(CH_2)_nO$ получены следующие значения реакционной способности этих мономеров:

- для $n = 2$ $1/r_1 = 0,028$;
- для $n = 3$ $1/r_1 = 0,56$;
- для $n = 4$ $1/r_1 = 0,23$;
- для $n = 5$ $1/r_1 = 0,12$.

Ряд активности позволяет четко отнести систему $(C_2H_5)_3Al-H_2O$ к катионным инициаторам (простые эфиры с циклом, содержащим более трех атомов, по анионному механизму не полимеризуются, см. табл. 3.20).



Сополимеризация возможна и для циклов различной природы, а также в системах «гетероцикл — ненасыщенный ациклический мономер» (табл. 3.29).

Таблица 3.29

Константы сополимеризации некоторых гетероциклических мономеров (полимеризация при 0°С в присутствии BF_3OEt_2)

M_1	M_2	Растворитель	r_1	r_2
Тetraгидрофуран	Оксид этилена	Нет	2,2	0,08
	Оксид пропилена	Дихлорэтан	0,3	1,50
	Диоксолан	Нет	28	0,25
	β -Пропиолактон		2,9	0,40
Стирол	β -Пропиолактон	Метиленхлорид	30	0,04*
	Диоксолан	Толуол	6,5	0,65
	Триоксан		48	0,37
	Тетраоксан		24	0,37

* При -50°C .

Интересной представляется система «эписульфид — тиоизоцианат». Эписульфиды полимеризуются под действием анионных инициаторов с образованием «живых» цепей; тиоизоцианаты, не способные к анионной полимеризации, подвергаются анионной сополимеризации с эписульфидами с образованием строго чередующихся сополимеров. Так, этиленсульфид (M_1) в присутствии *n*-бутиллития или Na-нафталинового комплекса сополимеризуется с фенилтиоизоцианатом (M_2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$, образуя строго чередующийся сополимер в широком диапазоне исходных соотношений мономеров (для мгновенного состава сополимера). В случае избытка этиленсульфида после исчерпания фенилтиоизоцианата идет гомополимеризация сульфида и образуется блок-сополимер типа $(M_1M_2)_n-(M_1)_m$.

Если в указанную систему ввести алкилтиоизоцианат (M_3), активность которого значительно ниже, чем активность M_2 , то появляется возможность синтеза блок-сополимеров типа $(M_1M_2)_n-(M_1M_3)_m$. Действительно, при избытке M_2 процесс идет как чередующаяся сополимеризация M_1 и M_2 , а M_3 участия в ней не принимает; после исчерпания M_2 начинается чередующаяся сополимеризация M_1 и M_3 .



3.4. «Живущая» полимеризация

Выше (см. п. 3.1.1) была отмечена возможность проведения анионных процессов в отсутствие реакций обрыва цепи — т.е. осуществления так называемой безобрывной анионной полимеризации, для удобства называемой «живущей».

В последние годы обнаружен целый ряд других процессов «живущей» полимеризации, включая катионную, радикальную и ионно-координационную.

3.4.1. Общие признаки и закономерности «живущей» полимеризации

«Живущей» полимеризацией называют такой полимеризационный процесс, в котором отсутствуют *необратимые* реакции обрыва и передачи цепи. Согласно существующим представлениям выделяют четыре основных критерия живущей полимеризации.

1. Процесс проходит до полного исчерпания мономера и добавление новой его порции приводит к возобновлению полимеризации. Для проверки «живущего» характера полимеризации необходимо определить молекулярные массы и ММР полимера до и после введения второй порции мономера, например методом ГПХ (см. п. 2.2.4). Если молекулярная масса полимера, полученного после введения второй порции мономера, возрастает, а метод ГПХ не регистрирует наличия фракции по величине молекулярной массы, совпадающей с продуктом первой стадии, то полимеризация является «живущей». При наличии реакций обрыва или передачи цепи образуются «мертвые» макромолекулы, размер которых не изменяется при введении второй порции мономера. Этот критерий «живущего» характера полимеризации является необходимым и достаточным.

2. Средняя молекулярная масса M_n и среднечисловая степень полимеризации \bar{x}_n линейно зависят от степени превращения мономера p :

$$M_n = M_1 \bar{x}_n = M_1 \frac{([M]_0 - [M]_t)}{[I]_0} = M_1 \frac{[M]_0}{[I]_0} p, \quad (3.237)$$

где M_1 — молекулярная масса мономерного звена; $[M]_0$ и $[M]_t$ — концентрации мономера в начальный момент и момент времени t ; $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора.

Уравнение (3.237) строго выполняется только при условии достаточно быстрого («мгновенного») инициирования, когда число частиц n постоянно и не зависит от p . Указанный критерий является необходимым, но не достаточным, поскольку его выполнение га-



рантирует отсутствие реакций передачи цепи, вследствие которых молекулярная масса была бы меньше рассчитанной по уравнению (3.237). В то же время при наличии мономолекулярного обрыва цепей общее число макромолекул и их длина не изменяются.

3. Кинетика реакции роста цепи в «живущей» полимеризации при «мгновенном» иницировании (постоянной концентрации активных центров $[P^*]$) может быть представлена уравнением

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P^*] t, \quad (3.238)$$

где k_p — константа скорости роста цепи.

Следовательно, линейная зависимость $\ln([M]_0/[M]_t)$ от времени t гарантирует отсутствие реакций обрыва, но не означает отсутствие реакций передачи цепи, так как последнее не нарушает условия постоянства $[P^*]$. Комбинирование уравнений (3.237) и (3.238) при условии $[P^*] = [I]_0$, справедливом при полном иницировании, приводит к уравнению

$$\ln \left[1 - \frac{[I]_0}{[M]_0} \bar{x}_n \right] = -k_p [I]_0 t, \quad (3.239)$$

выполнение которого также позволяет установить «живущий» характер полимеризации.

Классическое определение «живущей» полимеризации предполагает неограниченно долгое время жизни всех активных центров. Для практического использования преимуществ «живущей» полимеризации необходимо направить процесс в сторону образования полимера с заданной молекулярной массой и низкой полидисперсностью, т.е. осуществить контролируемый синтез полимера. Для этого необходимо выполнение еще одного условия.

4. В случае достаточно высокомолекулярных полимеров должно выполняться соотношение

$$\frac{x_w}{x_n} = 1 + \frac{1}{x_n}.$$

Предельно высокое значение отношения x_w/x_n для «узкого» ММР точно определить невозможно, но принято считать, что для анионной полимеризации $x_w/x_n \leq 1,1$, для катионных и радикальных «живущих» процессов порядковое значение коэффициента полидисперсности составляет 1,2–1,3.

Этот критерий является более строгим, чем достаточные условия реализации «живущей» полимеризации, поскольку требует не только отсутствия реакций обрыва и передачи цепи, но и еще следующих условий:



а) рост каждой полимерной цепи происходит только путем последовательного присоединения мономера к активной концевой группе, т.е. отсутствуют реакции сшивки цепей;

б) все полимерные цепи имеют равные константы скоростей роста, т.е. рост цепи происходит только на одном типе активных центров (ковалентные соединения, контактные и сольватно-разделенные ионные пары, свободные ионы и радикалы);

в) быстрое иницирование, т.е. $k_i \gg k_p$: все активные центры возникают «мгновенно» в момент начала полимеризации и растут в течение одного и того же промежутка времени;

г) рост цепей должен быть необратим, т.е. скорость деполимеризации пренебрежительно мала. Так, при полимеризации мономеров с относительно низкой предельной температурой полимеризации с течением времени наблюдается возрастание индекса полидисперсности вплоть до $x_w/x_n = 2$, хотя реакции передачи и обрыва цепи отсутствуют и формально процесс является «живущим».

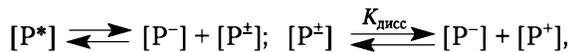
Основной критерий «живущей» полимеризации (отсутствие реакций обрыва и передачи цепи), впервые использованный для анионных процессов, применительно к катионным и радикальным «живущим» процессам был позднее трансформирован в концепцию обратимого обрыва и обратимой передачи цепи.

3.4.2. «Живущая» анионная полимеризация

Анионная «живущая» полимеризация различных типов виниловых мономеров рассмотрена в п. 3.1.2 настоящего учебника.

Основными особенностями этого процесса в неполярных средах являются ассоциация инициаторов и активных центров, а в полярных средах — появление нескольких типов активных центров с различной степенью ионности.

Так, для определения констант скорости роста необходимо знать концентрации ионных пар $[P^\pm]$ и свободных анионов $[P^-]$, находящихся в равновесии, положение которого определяется константой электролитической диссоциации ионных пар $K_{\text{дисс}}$:



где $K_{\text{дисс}} = [P^-]^2/[P^\pm]$.

Выражение для константы скорости роста k_p имеет вид

$$k_p = \alpha k_- + (1 - \alpha)k_{\pm},$$

где α — степень диссоциации ионных пар, $\alpha = [P^-]/[P^*]$.



Установлено, что k_p линейно возрастает с $[P^*]^{-0,5}$:

$$k_p = k_{\pm} + k_{-} \left(\frac{K_{\text{дисс}}}{[P^*]} \right)^{0,5}. \quad (3.240)$$

По наклону линейной зависимости $K_{\text{дисс}} \cdot k_{-}$ от k_p можно определить величину k_{-} , если известно определенное независимым методом значение $K_{\text{дисс}}$.

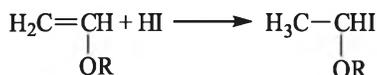
3.4.3. «Живущая» катионная полимеризация

Теоретический анализ предсказывал невозможность реализации «живущих» процессов в катионной, а тем более в радикальной полимеризации вследствие нестабильности активных центров. Нестабильность карбокатионов обусловлена, главным образом, их высокой склонностью к реакциям передачи цепи на мономер с участием β -протонов. В процессах катионной полимеризации существуют такие иницирующие электрофильные группы, как (п. 3.2.1) ковалентные $-C^{\delta+}-X^{\delta-}$, с полярной ковалентной связью $-C^{\delta+} \dots X^{\delta-}$, контактные ионные пары $-C^+-X^-$, разделенные ионные пары $-C^+ \parallel X^-$.

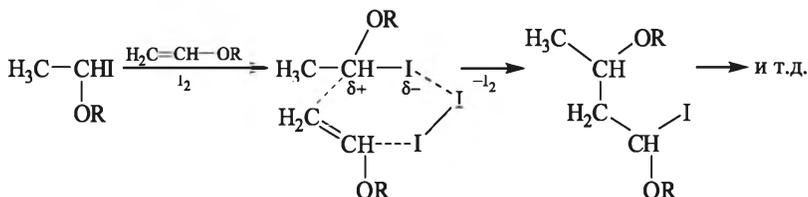
Реакционная способность по отношению к мономеру карбокатионов и их ионных пар близка по величине и весьма высока. В то же время контактные ионные пары и ковалентные соединения, как правило, не способны к непосредственной реакции с мономером, т.е. их образование из карбокатионов и ионных пар приводит к дезактивации активного центра.

Поэтому для реализации «живущей» карбокатионной полимеризации необходимы «временная дезактивация» активных центров (или «обратимый обрыв» цепи с переходом активного центра в «спящую форму») и подавление процессов передачи цепи. Эти условия могут быть реализованы при полимеризации на поляризованных ковалентных связях $\sim C^{\delta+} \dots X^{\delta-}$ или при использовании добавок электронодоноров («нуклеофилов»). В роли последних могут выступать как полярный растворитель, так и специально используемые нуклеофильные агенты, в том числе соединения с нуклеофильными противоионами.

Полимеризация на поляризованной ковалентной связи. Типичным примером такой полимеризации являются системы «мономер – HI – I₂». Так, в случае винилалкиловых эфиров процесс начинается с количественного присоединения HI к мономеру:



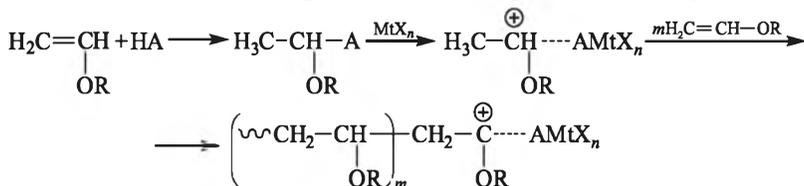
Образовавшийся 1-йодалкиловый эфир не инициирует полимеризацию в отсутствие I_2 , и «живущая» полимеризация начинается только при добавлении последнего. Как полагают, полимеризация начинается с внедрения мономера в связь C–I йодалкилового эфира, активированную йодом:



Поляризация ковалентной связи C–I, превращающая ее в активный центр «живущей» катионной полимеризации, также может быть достигнута добавками тетраалкиламмониевых солей.

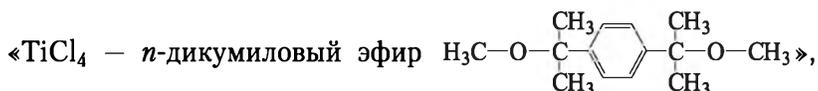
Полимеризация в присутствии электронодоноров. «Живущую» катионную полимеризацию могут инициировать системы на основе протонных кислот HA (галогенводородные и карбоновые кислоты) и кислот Льюиса MtX_n ($TiCl_4$, BCl_3 , $SnCl_4$ и др.).

Протонная кислота должна количественно присоединяться к двойной связи мономера, но не инициировать полимеризацию:



Кислота Льюиса должна эффективно активировать связь C–A, но не должна быть слишком сильной, чтобы не инициировать полимеризацию с примесными протогенами, например с водой.

На рис. 3.30 приведена зависимость от числа добавок свежих порций мономера среднечисловой молекулярной массы полиизобутилена, получаемого полимеризацией изобутилена в смеси гексана и CH_2Cl_2 при 80°C в присутствии инициирующей системы



в которой последний выступает в качестве электронодонора. В каждой из обозначенных на рис. 3.30 точек после завершения полимеризации (100%-ная конверсия) вводили новую порцию мономера и вели процесс дальше. Примечательно, что полидисперсность (M_n/M_w) полимера, полученного в каждой из обуслов-



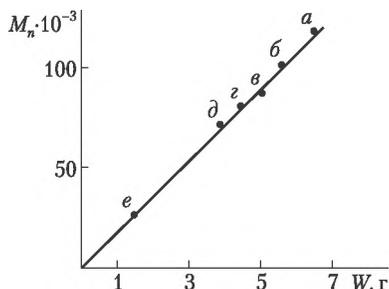


Рис. 3.30. Зависимость M_n от весового количества израсходованного мономера W при катионной полимеризации изобутилена в системе « n -дикумилвый эфир — $TiCl_4$ » в смеси гексана с CH_2Cl_2 (объемное соотношение 60 : 40) при $-80^\circ C$.

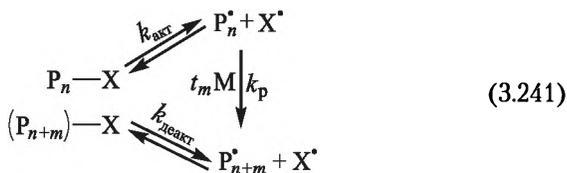
$[I]_0 = 2,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[TiCl_4] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; конверсия в каждой точке 100%; $M_w/M_n = 1,09$ (а), 1,10 (б, з, д), 1,17 (е) и 1,11 (е)

ленных точек, была в пределах 1,09—1,11, а значение M_n в конце процесса составляло 126 000.

В последние годы найдены новые иницирующие системы, позволяющие осуществлять «живую» катионную полимеризацию в воде и полярных водосодержащих растворителях. В таких системах обычно используют устойчивые к воде кислоты Льюиса, в частности трифторметансульфокислоты редкоземельных металлов.

3.4.4. «Живущая» радикальная полимеризация

В отличие от ионной «живущей» полимеризации радикальные процессы всегда сопровождаются реакциями рекомбинационного обрыва; для уменьшения вероятности этих реакций необходимо или повысить вязкость системы (гель-эффект — п. 3.1.6, твердофазная полимеризация) или, что предпочтительнее, понизить концентрацию радикалов роста. Последнее достигается переводом большей их части в неактивное «спящее» состояние. Эти «спящие» формы могут быть активированы посредством термического, фотохимического и (или) химического воздействия:



Указанные равновесия сильно сдвинуты влево, т.е. «живущие» цепи, под которыми следует понимать совокупность активных

(P^*) и «спящих» ($P-X$) форм, проводят подавляющую часть времени в «спящем» состоянии. Каждая цепь активируется в среднем один раз в $10-1000$ с и находится в активном состоянии $10^{-4}-10^{-3}$ с. Суммарное время пребывания в активном состоянии должно быть существенно меньше времени жизни радикала при обычной полимеризации (несколько секунд).

Переход к «живущей» радикальной полимеризации по приведенной выше схеме требует выполнения следующих условий.

Для осуществления быстрого и эффективного инициирования (а это необходимо условие живущей полимеризации) инициатор P_0-X , необходимый для формирования концевой звена «спящей» формы «живущей» цепи $P-X$, должен быть близок к ней по структуре.

Концентрация растущих макрорадикалов [P^*] должна быть очень низка, для понижения скорости квадратичного обрыва.

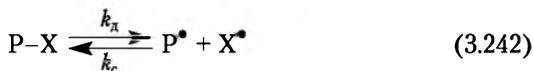
Так, в случае полимеризации стирола при 100°C отношение скорости обрыва и роста цепи составляет 10^3 при [P^*] = 10^{-7} моль/л.

Противорадикал X^* , который обратимо реагирует с активным центром, переводя его в неактивное «спящее» состояние, не должен реагировать сам с собой и с мономером и не должен подвергаться активным радикалы P^* диспропорционированию, а его концентрация должна значительно превышать концентрацию растущих макрорадикалов.

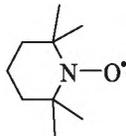
Известные к настоящему времени процессы «живущей» радикальной полимеризации (ее часто называют «псевдоживущей») по механизму обратимого процесса активации разделяют на три типа:

- полимеризация с диссоциацией-рекомбинацией;
- полимеризация с переносом атома;
- полимеризация с вырожденной передачей цепи.

Диссоциация-рекомбинация:



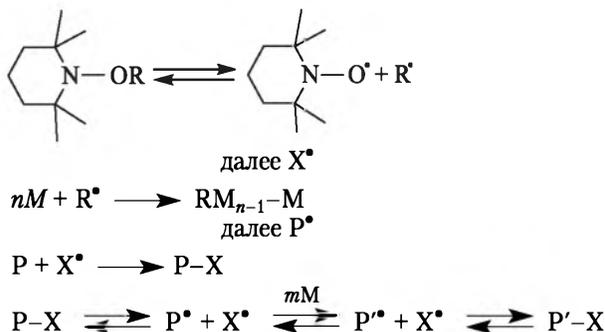
В качестве стабильных противорадикалов чаще применяют нитроксильные, например тетраметилпиперидиноксил (ТЕМПО)



Источником нитроксильных радикалов могут служить специально синтезируемые «спящие» инициаторы — алкоксиамины

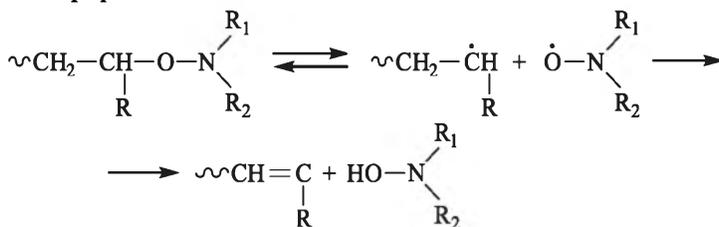


$R-X$ ($R = -ONR_1R_2$), причем часто используют алкоксиамины, которые содержат близкий по структуре к активному центру роста радикал R^\bullet , например:

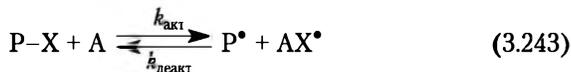


Такие инициаторы $R-X$ часто называют инифертерами (от английской аббревиатуры INIFERTER: INITiation-transFER-TERmination), поскольку они образуют иницирующий радикал R^\bullet (инициирование), реагируют с растущим макрорадикалом P^\bullet (обратимая передача цепи) и генерирует прерывающий рост цепи радикал X^\bullet (обратимый обрыв цепи).

Иногда, особенно на завершающих стадиях процесса, наблюдается отклонение линейной зависимости молекулярной массы от продолжительности процесса, необходимой для отнесения полимеризации к «живущей». Причиной этого может являться диспропорционирование между нитроксильным радикалом и растущим макрорадикалом:



«Живущая» полимеризация по типу диссоциация-рекомбинация может быть использована для синтеза блок-сополимеров. На первой стадии синтезируют макроинициатор, например ПС-ТЕМПО. На второй стадии к нему добавляют второй мономер и (возможно) инициатор и ведут процесс далее до исчерпания в реакционной смеси второго мономера. В результате получают диблок-сополимер типа $(A)_n-(B)_m$, например блок-полистирол-блок-полиметилметакрилат.

Полимеризация с переносом атома:

В данном случае $k_{\text{акт}} = k_a[A]$, $k_{\text{деакт}} = k_{\text{да}}[AX^{\bullet}]$, где A — активатор, AX^{\bullet} — дезактиватор, представляющий собой достаточно стабильный радикал, не способный к иницированию и саморекомбинации. В большинстве случаев этот процесс называют радикальной полимеризацией с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization — ATRP), $X = \text{Cl}$ или Br , а активатор A представляет собой комплекс галогенида переходного металла (Mt) в низшей степени окисления ($\text{MtX}_n\text{-Z}$), например $\text{CuX}\text{-Z}$, $\text{RuX}_2\text{-Z}$.

Стабильный радикал AX^{\bullet} — комплекс галогенида того же металла в высшей степени окисления ($\text{MtX}_{n+1}\text{-Z}$), соответственно $\text{CuX}_2\text{-Z}$, $\text{RuX}_3\text{-Z}$. Лиганды Z — это азотсодержащие соединения, например, пентаметилдиэтилентриамин



В качестве примера на рис. 3.31 приведены зависимости $\ln([M]_0/[M]_t)$ от продолжительности полимеризации и M_n от конверсии стирола в процессе его блочной ATRP-полимеризации при 110°C под действием 1-фенилэтилбромид в присутствии CuBr и лиганда — бис-[4,4'-(5-нонил)]-2,2'-бипиридила (ДНБП). Как можно отметить, выполняются характерные для «живущей» полимеризации линейные зависимости (3.238) (рис. 3.31, а) и (3.239) (рис. 3.31, б)

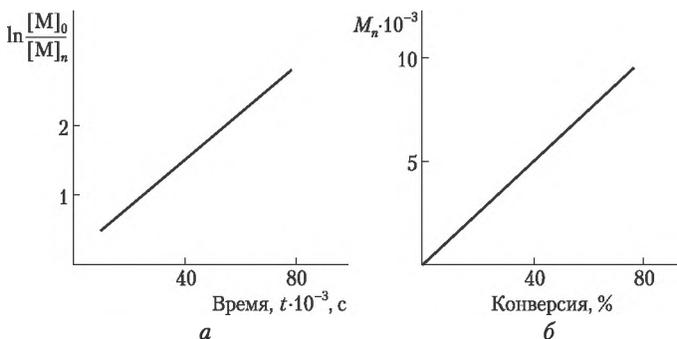
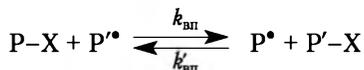


Рис. 3.31. Зависимости $\ln([M]_0/[M]_t)$ от продолжительности (а) и M_n от конверсии стирола (б) в процессе его блочной ATRP-полимеризации при 110°C :

$$[\text{CuBr}]_0 = [\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{H-Br}]_0 = \frac{1}{2}[\text{ДНБП}] = 0,087 \text{ моль/л}$$



Полимеризация с вырожденной передачей цепи:

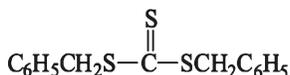


В случае, когда радикалы P^{\bullet} и P'^{\bullet} кинетически эквивалентны, $k_{\text{вп}} = k'_{\text{вп}}$ и $k_{\text{акт}} = k_{\text{вп}}[P^{\bullet}]$, $k_{\text{деакт}} = k'_{\text{вп}}[P-X]$.

Передача атома или группы X от радикала к радикалу может происходить в одну стадию (например, при $X = I$) или с образованием промежуточного радикала $P-(X^{\bullet})-P'$, когда X представляет собой соединение с двойной связью, способной реагировать с макрорадикалом P^{\bullet} . В последнем случае процесс называют полимеризацией путем обратимого присоединения и фрагментации (Reversible-Addition-Fragmentation-Chain-Transfer—RAFT), а фрагментX называют агентом передачи цепи.

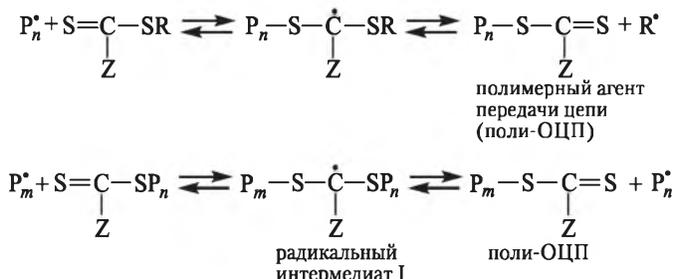
В русскоязычной литературе для этого процесса используют термин «псевдоживая радикальная полимеризация с обратной передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации».

В качестве агентов передачи цепи наиболее известны сложные дитиоэфиры, а также дитиокарбонаты и тритиокарбонаты, например дибензилтритиокарбонат (ДБТК):



Для успешной реализации RAFT-процесса необходимо, чтобы промежуточный радикал $P-(X^{\bullet})-P'$ не участвовал в иницировании и рекомбинации и обрыве цепи, а его концентрация все время оставалась низкой, т.е. чтобы скорость его фрагментации была достаточно высокой.

Ниже приведена схема ОПЦ-процесса с использованием дибензилтритиокарбоната:



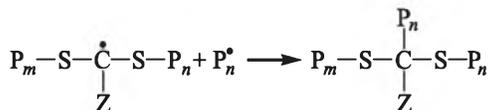
($R = -CH_2C_6H_5$, $Z = -SCH_2C_6H_5$).

Наряду с этими превращениями в системе протекают характерные для радикальной полимеризации реакции иницирования



(обычные радикальные инициаторы) и роста цепи с участием, например, радикала R^\bullet .

В указанных выше превращениях возможны и рекомбинационные превращения, например взаимодействие радикального интермедиата I с радикалом P_n^\bullet (P_m^\bullet) с образованием трехлучевых полимеров:



Эти и другие побочные превращения являются возможной причиной замедления RAFT-процесса на завершающих стадиях. Однако несмотря на это процессы RAFT-полимеризации широко используют для синтеза узкодисперсных полимеров различного типа, в том числе и содержащих различные функциональные группы.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные стадии цепных процессов образования макромолекул.
2. Назовите основные условия «живущей» цепной полимеризации.
3. Какая существует взаимосвязь активностей мономера и радикала на его основе?
4. Назовите основные методы инициирования радикальной полимеризации.
5. Какова величина энергии активации при фотохимическом иницировании?
6. Что такое инифертер?
7. Напишите уравнение скорости радикальной полимеризации в массе.
8. Какие факторы влияют на длину образующихся макромолекул (молекулярную массу) при радикальной полимеризации в массе?
9. Перечислите возможные реакции передачи цепи при радикальной полимеризации.
10. Что такое предельная температура полимеризации?
11. Чем отличается ингибитор полимеризации от замедлителя?
12. Какие виды частиц могут образоваться в системе при эмульсионной полимеризации?
13. Какова роль среды в ионной полимеризации? Перечислите возможные типы активных центров.
14. Напишите в общем виде уравнения скорости ионной полимеризации.
15. Приведите примеры основных типов анионных и катионных инициаторов ионной полимеризации.
16. Перечислите известные вам катализаторы ионно-координационной полимеризации.



17. Каково влияние размера гетероциклов на их способность к ионной полимеризации?

18. Укажите отличительные особенности ионной полимеризации гетероциклов от полимеризации ненасыщенных мономеров.

19. Назовите три основных типа ионной полимеризации циклических лактамов.

20. Дайте определение констант относительной активности мономеров при сополимеризации.

Литература

1. *Багдасарьян, Х. С.* Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. — М.: Наука, 1966.

2. *Берлин, А. А.* Кинетический метод в синтезе полимеров / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон. — М.: Химия, 1973.

3. *Елисеева, В. И.* Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов [и др.]. — М.: Химия, 1976.

4. *Ерусалимский, Б. Л.* Процессы ионной полимеризации / Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий. — М.: Химия, 1974.

5. *Иванчев, С. С.* Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. — М.: Химия, 1985.

6. *Кабанов, В. А.* Комплексно-радикальная полимеризация / В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков. — М.: Химия, 1987.

7. *Колесников, Г. С.* Полимеризация и поликонденсация / Г. С. Колесников. — М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970.

8. *Кочнова, З. А.* Химия и физика высокомолекулярных соединений / З. А. Кочнова. — М.: изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.

9. *Кучанов, С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров / С. И. Кучанов. — М.: Химия, 1978.

10. *Оудиан, Дж.* Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. — М.: Мир, 1974.

11. *Пахомов, П. М.* Основы физики и химии полимеров / П. М. Пахомов. — Тверь: изд-во Тверского государственного университета, 2009.

12. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. — М.: Мир, 1977.

13. *Савада, Х.* Термодинамика полимеризации / Х. Савада. — М.: Химия, 1979.

14. *Якиманский, А. В.* Механизмы «живущей» полимеризации виниловых мономеров / А. В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. — 2005. — Сер. С. — Т. 47. — № 7. — С. 1241–1301.



Предметный указатель

- Ацетали циклические, ионная полимеризация** 304
- Барьер потенциальный внутреннего вращения** 60
- Блок-сополимеры** 44
- Время оседлой жизни** 67
— релаксации 68
- Гелеобразование при радиационном сшивании**
— — полимеризации 216
- Гель-эффект при радикальной полимеризации** 205
- Гибкость макромолекул** 58
— — кинетическая 82
— — термодинамическая 60
- Гидродинамика разбавленных растворов полимеров** 122
- Деполимеризация по закону концевых групп**
— равновесие с полимеризацией 201
- Длина цепи контурная** 58, 81
— — персистентная 81
- Закон Вант-Гоффа** 101
— Рауля 98
- Замедлители радикальной полимеризации** 210
- Затруднения стерические при сополимеризации ди-, три- и тетразамещенных этиленов** 339
- Звено мономерное** 10
— составное 10
— — конфигурационное 15
— — повторяющееся 11
- Изобутилен, катионная полимеризация** 263
- Ингибирование радикальной полимеризации** 210
- Ингибиторы** 209
- Инициаторы радикальной полимеризации** 168
— катионной полимеризации 259
- Иницирование полимеризации ионной** 239
— — радиационной 175
— — радикальной 168
— — термической 173
— — фотохимической 173
- Ионная полимеризация алкенов анионная** 245
— — — катионная 258
— — изоцианатов 276
— — лактамов 307
— — — анионная 308
— — — гидrolитическая 313
— — — катионная 311
— — по карбонильной группе 270
— — — — анионная 271
— — — — катионная 273
- Катализаторы ионно-координационной полимеризации** 281
- Квадрат расстояния между концами цепи** 70
— радиуса инерции 71
- Кинетика ионной полимеризации циклосилоксанов** 319
— катионной полимеризации 265
— поликонденсации 391
— радикальной полимеризации в масле 185
— — — в эмульсии 225, 234
- Кислоты Льюиса как катализаторы полимеризации алкенов** 260
— протонные в катионной полимеризации алкенов 259



- Классификация полимеров 47
 — — общая 53
 Константа Хаггинса 112
 Константы скорости радикальной полимеризации:
 • инициирования 171
 • обрыва цепи 183
 • роста цепи 176
 Константы сополимеризации 327
 — —, определение 328
 Коэффициент второй вириальный 102
 — вращательного трения 125
 — поступательного трения 124
- Латексы 88
- Макромолекулы жесткоцепных полимеров 76
 — конфигурации 62
 — конформации 60
 — механизм гибкости 58
 — пространственные формы 63
 — структурные формы 18
 Методы определения размеров и формы макромолекул 126
 Молекулярная масса 24
 — — относительная 24
 — — средневязкостная 26
 — — среднемассовая 25
 — — среднечисловая 25
 Молекулярная масса
 — —, метод определения вискозиметрией 138
 — —, — — гельпроникающей хроматографией 144
 — —, — — осмометрией 126
 — —, — — светорассеиванием 128
 — —, — — седиментацией 132
 Молекулярные параметры разветвленных полимеров 154
 — — полимерных сеток 158
 Мономеры для поликонденсации
 — — полимеризации 160
- Набухание полимеров 89
 Номенклатура ИЮПАК 30
- полимеров 27
 — — рациональная 28
 — сополимеров 41
- Обрыв цепи при ионной полимеризации 241, 262
 — — — катионной полимеризации 262
 — — — — триоксана 306
 — — — — радикальной полимеризации 183
 Объем исключенный 121
 Оксид этилена, полимеризация 297
 Оксиды алкиленов, полимеризация анионная 296
 — — — катионная 301
 Олигомеры 10
- Параметр взаимодействия «полимер — растворитель» 112
 — заторможенности вращения 73
 — равновесной изогнутости цепей 82
 — растворимости 91
 Параметр взаимодействия «полимер — растворитель»
 — статистической жесткости макромолекул 73
 Параметры реакционной способности радикалов роста по Бэмфорду 180
 — — парциальные молярные 104
 Период идентичности 62
 Подвижность сегментальная 69
 Полиамиды ароматические жесткоцепные 79
 Полибутадиен, синтез радикальной полимеризацией 177
 — синтез на π -аллильных комплексах 289
 Полигидразид 79
 Полиизопрен, молекулярная масса при анионной полимеризации 248
 Полиимиды 19
 Поли- ϵ -капроамид 29



- синтез анионной полимеризацией ε -капроамида 307
- синтез анионной полимеризацией ε -капроамида 307
- — гидролитической полимеризацией 313
- — катионной полимеризацией 311
- Поликонденсация
 - гидролитическая кремнийорганических мономеров 21
- Полимер (определение) 10
- Полимер изотактический 16
 - линейный однотожный 18
 - — двухтожный 21
 - макроциклический 21
 - нерегулярный 15
 - разветвленный 18
 - регулярный 15
 - синдиотактический 16
 - стереорегулярный 16
 - сшитый 18
- Полимеризация алкенов анионная 245
 - — катионная 258
 - — «живущая» 349
 - — — анионная 351
 - — — катионная 352
 - — — радикальная 354
 - ионная гетероциклов 291
 - — лактамов 307
 - — циклосилоксанов 316
- Полимеризация алкенов анионная
 - — циклохлорфосфазенов 323
 - — ионно-координационная 278
 - — под действием π -аллильных комплексов 289
 - — по карбонильной группе анионная 271
 - — — катионная 273
 - — радикальная в массе 220
 - — в растворе 221
 - — в суспензии 222
 - — в эмульсии 223
- Полимеры жидкокристаллические термотропные
 - кремнийорганические 19, 21, 317
 - неорганические, номенклатура 36
 - элементоорганические 37
- Полиприсоединение 163
- Полиоксиметилен 271
- Полистирол, активность радикалов при его образовании 177
 - молекулярная масса при анионной полимеризации 248
 - синтез 28
- Полиформальдегид, синтез 304
- Полифосфазены 323
- Полиэтилен, кристаллизация
 - реакции синтеза 28, 33
- Полиэфирные простые, реакции образования 296
- Потенциал химический 97
- Правило Карозерса для завершенности поликонденсации в момент начала гелеобразования
 - фаз Гиббса при растворении полимеров 93
 - Эванса — Поляни 199
- Прекращение роста цепей в поликонденсации
 - — — в радикальной полимеризации 183
 - — — — — за счет реакций с ингибиторами 209
- Равновесие в поликонденсационных процессах
 - полимеризация-деполимеризация для ненасыщенных мономеров 200
 - — — — гетероциклов 294, 306, 312
 - — — — циклосилоксанов 318
 - — — — циклофосфазенов 324
 - фазовое в растворах полимеров 93
- Распределение молекулярно-массовое в линейной поликонденсации 393
 - — при радикальной полимеризации 212
- Распределение молекулярно-массовое в линейной поликонденсации
 - Флори 213



- Растворители, термодинамическое качество 97, 120
- Реакции деструкции макромолекул
- обрыва цепи при катионной полимеризации алкенов 262
 - передачи цепи при катионной полимеризации алкенов 265
 - — — — радикальной полимеризации 191
- Регулирование радикальной полимеризации 209
- Релаксация (процесс) 68
- Сегмент (определение) 70
- Системы инициирующие окислительно-восстановительные 229
- реакционные для эмульсионной поликонденсации 436
 - эмульсионные инверсионные 231
- Сополимеризация 326
- блочная 333
 - гетероциклов 347
 - идеальная 331
 - ионная 343
 - радикальная 336
 - стирола с малеиновым ангидридом 340
 - схема $Q - e$ 179, 340
 - чередующаяся 331
- Сополимеры блочные 23, 44
- неустановленного типа 31, 42
 - номенклатура 41
 - периодические 44
 - привитые 45
 - статистические 23
 - чередующиеся 23
- Способность реакционная полимеров
- — — — полимеризации 165
 - — радикалов роста 178
 - — — — по Алфрею — Прайсу 179
 - — — — по Бэмфорду 180
- Среда реакционная, влияние на анионную полимеризацию алкенов 247, 250
- — — — катионную полимеризацию алкенов 268
- Степень кристалличности
- полимеризации 11
- Стереорегулирование при анионной полимеризации неполярных мономеров 253
- — — ионно-координационной полимеризации 280, 283
- Температура полимеризации предельная 200
- Роулинса 118
 - Флори (Θ-температура) 117, 119
- Температуры критические растворения полимеров 93
- Теория Медведева 231
- растворов полимеров (Флори — Хаггинса) 111
 - Смита — Эварта 226, 228
- Теплота активации вязкого течения полимеров
- полимеризации 198
 - растворения полимеров 104
- Термодинамика высокоэластической деформации
- растворов полимеров 93
 - цепной полимеризации 99
- Терполимеризация 335
- Триоксан, катионная полимеризация 304, 306
- Уравнение Аврами
- состава полимеров 328
- Формы макромолекул пространственные 63
- — структурные 18
- Фотополимеризация 173
- Фотосенсибилизаторы 175
- Функции моментов распределения молекулярных масс при радикальной полимеризации 213
- Целлюлоза, гибкость макромолекул 74, 76
- Центры активные в ионной полимеризации 239



- Цепь свободно-сочлененная 71
— — с заторможенным вращением 71
- Циклическая полимеризация ионная 276
— — радикальная 218
- Частицы полимерно-мономерные 223
- Электронодоноры, влияние на анионную полимеризацию алкенов 249
- Энергия активации катионной полимеризации стирола 267
— — радикальной полимеризации 197
— — реакции инициирования радикальной полимеризации 172
— — — — — УФ-излучением 174
— — — обрыва цепи в радикальной полимеризации 188
— — — роста цепи в радикальной полимеризации 188
- Энергия активации катионной полимеризации стирола
— — — термораспада некоторых инициаторов 172
— — — элементарных стадий ионно-координационной полимеризации 285
- Энтальпия плавления кристаллических полимеров 541
— полимеризации некоторых ненасыщенных мономеров 198
— растворения полимеров 103
- Энтропия, изменение при высокоэластической деформации 557
— полимеризации ненасыщенных мономеров 198
— растворения полимеров 106
— — — комбинаториальная и не-комбинаториальная 106
- Эфиры циклические, ионная полимеризация 296
- Эффект полярный в оценке активности радикалов 179
— — при сополимеризации 340
— сопряжения и активность радикалов 177
— — при сополимеризации 340
— стерический при сополимеризации 339
- Эффективность инициирования 169



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Киреев Вячеслав Васильевич

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ЧАСТЬ 1

Учебник для вузов

Формат 60×90 ¹/₁₆.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 22,81

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

